

Atom-/Quantenmechanik

Prof. Dr. ANDREAS GÖRLING

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Friedrich–Alexander–Universität Erlangen–Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen

Prof. Dr. DIRK ZAHN

Computer–Chemie–Centrum (CCC)
Friedrich–Alexander–Universität Erlangen–Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, 91052 Erlangen

Wintersemester 2017/18

Inhaltsverzeichnis

I	Begriffliche und historische Einführung	7
II	Grundprinzipien der Quantenmechanik	33
III	Einfachste Anwendungen der Quantenmechanik	60
IV	Der harmonische Oszillator	74
V	Koordinatentransformationen	90
VI	Drehimpuls in der Quantenmechanik	100
VII	Wasserstoffatom	113
VIII	Grundlegende Näherungsverfahren der Quantenmechanik	135
IX	Das Heliumatom im Grundzustand	149
X	Elektronenspin und Pauliprinzip	157
XI	Angeregte Zustände des Heliumatoms	173
XII	Einfachste zweiatomige Systeme	182

XIII Mehratomige Moleküle	207
XIV Anwendungen	221

Abkürzungen

'	Ortsableitung	K	Austauschintegral
*	Komplexe Konjugation	K	Kraft
·	Zeitableitung	kg	Kilogramm
··	2. Zeitableitung	l	Drehimpulsquantenzahl
$\vec{}$	Vektorielle Größe	L	Drehimpuls
\sim	Verwandte Größe	L	LAGRANGE-Funktional
$\frac{d}{dx}$	Ableitung	\hat{L}	Drehimpulsoperator
$\frac{\partial}{\partial x}$	Partielle Ableitung	m	Meter
Å	Ångström	m	Magnetische Drehimpulsquantenzahl
$\langle $	Bra-Vektor	m	Masse
$ \rangle$	Ket-Vektor	m_e	Elektronenmasse
a_0	Bohrscher Radius	m_j	Magnetische Drehimpulsquantenzahl
A	Amplitude	m_l	Magnetische Bahndrehimpulsquantenzahl
A	Koeffizient	m_p	Protonenmasse
B	Koeffizient	m_s	Magnetische Spinquantenzahl
c	Koeffizient	M_s	Magnetische Gesamtspinquantenzahl
c	Lichtgeschwindigkeit	mol	Mol
C	Coulomb	n	Hauptquantenzahl
C	Koeffizient	p	Impuls
d	Abstand	\hat{p}	Impulsoperator
D	Dissoziationsenergie	\hat{P}	Paritätsoperator
e	Elementarladung	$P_l^{ m }$	LEGENDRE-Polynome
e	Eulersche Zahl	r	Radius
eV	Elektronenvolt	\vec{r}	Koordinatenvektor
E	Energie	R_∞	Rydbergkonstante
E_{kin}	Kinetische Energie	s	Sekunde
E_{pot}	Potentielle Energie	s	Spinquantenzahl
\tilde{E}	LAGRANGE-Parameter	S	Gesamtspinquantenzahl
f	Funktion	S	Überlappintegral
h	Plancksches Wirkungsquantum	\vec{S}	Gesamtspinoperator
\hbar	$h/2\pi$	t	Zeit
H	Hamiltonfunktion	T	Kinetische Energie
\hat{H}	Hamiltonoperator	T	Schwingungsdauer
i	Imaginäre Einheit	T	Temperatur
i	Index	\hat{T}	Kinetischer Energieoperator
I	Ionisierungsenergie	u	Funktion
j	Drehimpulsquantenzahl	U	Thermische Energie
\hat{j}	Gesamtdrehimpulsoperator	v	Funktion
J	Energieeinheit Joule	v	Geschwindigkeit
J	Coulombintegral	v_s	Phasengeschwindigkeit
k	Boltzmannkonstante	V	Volt
k	Kraftkonstante	V	Potential
k	Wellenzahl	V	Potentielle Energie
\vec{k}	Wellenvektor	\hat{V}	Potentieller Energieoperator

W	Wahrscheinlichkeit
x	Ortskoordinate
y	Ortskoordinate
z	Ortskoordinate
Z	Kernladungszahl
$\vec{\nabla}$	Nablaoperator
α	Exponent
α	Spinfunktion
β	Spinfunktion
δ	Phasenverschiebung
Δ	Unschärfe
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
η	Parameter
Θ	Trägheitsmoment
ϑ	Polarwinkel
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ξ	Exponent
π	Kreiszahl
ϱ	Energiedichte
ϱ	reduzierter Radius
ϕ	Einteilchenwellenfunktion
φ	Azimutalwinkel
Φ	Austrittsarbeit
Φ	Mehrteilchenwellenfunktion
χ	Basisfunktion
ψ	Einteilchenwellenfunktion
Ψ	Mehrteilchenwellenfunktion
ω	Kreisfrequenz

Vorwort

Die Vorlesung Atom-/Quantenmechanik für Studenten der Nanotechnologie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, deren Basis das vorliegende Skript ist, soll eine Einführung in die Quantenmechanik geben und die Anwendungen der Quantenmechanik auf Atome und Moleküle und damit die Grundlagen der Quantenchemie einführend behandeln. Da in den Materialwissenschaften, sei es in der Charakterisierung von Materialien durch Spektroskopie oder bildgebende Verfahren, sei es für die Eigenschaften von Materialien, Vorgänge auf atomaren Größenordnungen und damit Vorgänge, die quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, eine zentrale Rolle spielen, muss die Vermittlung von Grundkenntnissen der Quantenmechanik und der Quantenchemie integraler Bestandteil eines Studienganges Nanotechnologie sein.

Das vorliegende Skript ist aus der Kombination und Adaption der Skripten zur Theoretischen Chemie II und III für Chemiker und Molekularwissenschaftler an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg entstanden, wobei das Skript zur Theoretischen Chemie II in seinen Ursprüngen auf ein Skript zur Einführung in die Quantenmechanik von Prof. Dr. Wolfgang Domcke von der Technischen Universität München zurückgeht.

Eine einsemestrige, dreistündige Vorlesung kann nur eine erste Einführung in die Quantenmechanik und die Quantenchemie geben, wobei vieles nicht in letzter Tiefe behandelt werden kann oder manches, dessen Behandlung eigentlich wünschenswert wäre, ausgelassen werden muss. An dieser Stelle sei der interessierte Student auf die Literatur verwiesen, z.B. auf

Joachim Reinhold: “Quantentheorie der Moleküle”, Vieweg-Teubner

Gernot Münster: “Quantentheorie”, de Gruyter

Peter W. Atkins, Ronald Friedmann: “Molecular Quantum Mechanics”, Oxford University Press

Ira N. Levine: “Quantum Chemistry”, Pearson Education

H. Haken, H. C. Wolf: “Atom- und Quantenphysik”, Springer

H. Haken, H. C. Wolf: "Molekülphysik und Quantenchemie", Springer

Albert Messiah: "Quantenmechanik 1 & 2", de Gruyter

Albert Messiah: "Quantum Mechanics", Dover Publications

Ich danke allen, die durch Anregungen, Diskussionen oder sonstige Beiträge zum Entstehen dieses Skriptes beigetragen haben und hoffe, dass das Skript zusammen mit der Vorlesung und den dazugehörigen Übungen dazu beitragen wird, den nicht immer ganz einfachen Stoff der Quantenmechanik und der Quantenchemie im Studium Nanotechnologie erfolgreich zu vermitteln.

Erlangen, 2009 A. Görling

Kapitel I

Begriffliche und historische Einführung

Inhalt

1	Klassische Mechanik	8
2	Das Bohrsche Atom-Modell	13
3	Materie-Wellen	24
4	Das Stern-Gerlach-Experiment	30

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

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

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

und $x(t)$ ist die *Position* bzw. der *Ort* des Massenpunktes als Funktion der Zeit t in einer Dimension, $\dot{x}(t)$ die Ableitung des Ortes nach der Zeit, d.h. die Geschwindigkeit, $\ddot{x}(t)$ die zweite Ableitung des Ortes nach der Zeit, d.h. die Beschleunigung. $K(x)$ ist die auf den Massenpunkt wirkende *Kraft* als Funktion des Ortes und m die Masse des betrachteten Massepunktes.

Für konservative Systeme, und nur solche werden wir im folgenden betrachten, ist die Kraft $K(x)$ das Negative der Ableitung eines Potentials $V(x)$ nach dem Ort, siehe Gleichung (1.3).

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

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.

Als Beispiel für eine Anwendung der klassischen Mechanik betrachten wir die Bewegung eines Gewichtes an einer Feder wie in Abbildung I.1 gezeigt.

Dabei machen wir die Vereinfachung, dass wir sowohl Schwerkraft wie Reibung vernachlässigen. Gemäß dem Hookeschen Gesetz ist die Rückstellkraft der Feder $K(x)$ proportional zur Auslenkung des Gewichtes aus der Ruhelage

$$K(x) = -kx. \quad (1.4)$$

Dabei steht k für die Kraftkonstante der Feder. Das Potential $V(x)$, das die Rückstellkraft $K(x)$ liefert, ist

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2. \quad (1.5)$$

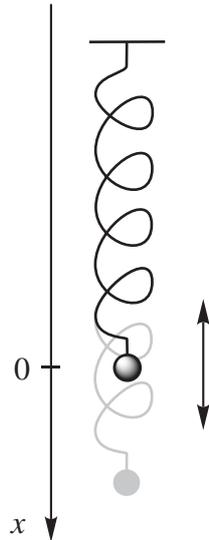


Abb. I.1: Federpendel

Die Newtonsche Bewegungsgleichung ist

$$m\ddot{x}(t) = -kx(t), \quad (1.6)$$

bzw.

$$\ddot{x}(t) = -\frac{k}{m}x(t), \quad (1.7)$$

wobei m hier für die Masse des Gewichtes steht. Die Newtonsche Bewegungsgleichung hat die Lösung

$$x(t) = A \sin(\omega t + \delta), \quad (1.8)$$

die eine harmonische Schwingung der Frequenz

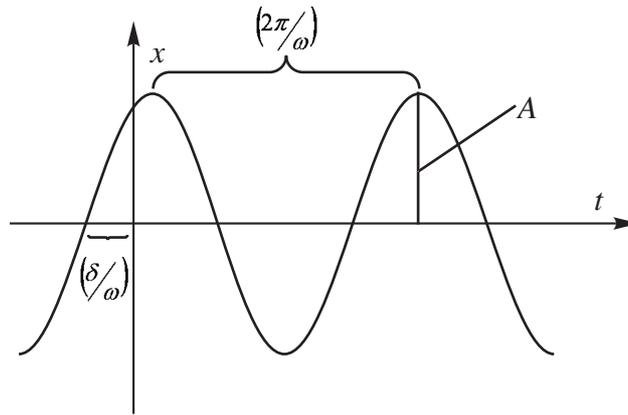
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (1.9)$$

der Amplitude A und der Phasenverschiebung δ beschreibt, siehe Abbildung I.2. Amplitude und Phasenverschiebung sind Parameter, die durch die Anfangsbedingungen zu einem gegebenen Zeitpunkt t_0 , d.h. durch $x(t_0)$ und $\dot{x}(t_0)$, festgelegt werden.

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

Betrachten wir wieder den einfachsten Fall eines Massenpunktes, der sich längs der x -Achse in einem Potential $V(x)$ bewegt. Die *Energie* dieses Systems ist die Summe der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m\dot{x}(t)^2 = \frac{1}{2m} p^2 \quad (1.10)$$

Abb. I.2: Sinuskurve mit Phasenverschiebung δ und Amplitude A

und der potentiellen Energie

$$E_{pot} = V(x). \quad (1.11)$$

Dabei haben wir den Impuls

$$p = mv = m\dot{x} \quad (1.12)$$

und die Geschwindigkeit

$$v = \dot{x} \quad (1.13)$$

verwendet.

Die Gesamtenergie als Funktion des Ortes x und des Impulses p nennen wir die *Hamiltonfunktion*

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (1.14)$$

Da Ort und Impuls Funktionen $x(t)$ und $p(t)$ der Zeit sind, ist auch die Hamiltonfunktion letztlich eine Funktion der Zeit

$$H(t) = H(x(t), p(t)) = \frac{p(t)^2}{2m} + V(x(t)). \quad (1.15)$$

In abgeschlossenen Systemen hängt $H(t)$ nicht explizit von der Zeit t ab, sondern nur über $x(t)$ und $p(t)$. In diesen Fällen, und nur solche betrachten wir, gilt der *Energieerhaltungssatz*, welcher besagt, dass

$$\frac{dH}{dt} = 0. \quad (1.16)$$

Es ist

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial H}{\partial x} \dot{x} \quad (1.17)$$

mit

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = v = \dot{x} \quad (1.18)$$

und

$$\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{dV}{dx} = V'(x) \quad (1.19)$$

und mit

$$\dot{p} = \frac{dp}{dt}. \quad (1.20)$$

Generell sollen im folgenden Ableitungen nach der Zeit mit einem Punkt und Ableitungen nach dem Ort mit einem Strich bezeichnet werden.

Setzen wir (1.18) und (1.19) in (1.16) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{dH}{dt} = \dot{x}\dot{p} + V'(x)\dot{x} \\ &= (\dot{p} + V'(x))\dot{x}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Gleichung (1.21) ist für alle t erfüllt, wenn

$$\dot{p} + V'(x) = 0, \quad (1.22)$$

woraus

$$m\ddot{x} + V'(x) = 0 \quad (1.23)$$

und letztlich

$$\boxed{m \ddot{x} = -V'(x) = K(x)} \quad (1.24)$$

folgt. Wir haben also aus dem Energieerhaltungssatz die Newtonsche Bewegungsgleichung erhalten. Die Ableitung der Energie nach der Zeit, $\frac{dH}{dt}$, ist durch Gleichung (1.21) gegeben. Setzen wir die Newtonsche Bewegungsgleichung (1.24) bzw. die über Gleichung (1.23) folgende Gleichung (1.22) in Gleichung (1.21) ein, so folgt $\frac{dH}{dt} = 0$. Damit haben wir aus der Newtonschen Bewegungsgleichung den Energieerhaltungssatz für Systeme abgeleitet, deren Energie eine durch die Hamiltonfunktion (1.15) gegebene Form hat, d.h. für Systeme, deren Hamiltonfunktion nicht explizit von der Zeit abhängt. Dabei haben wir die Definition des Impulses verwendet, die

$$\dot{p} = \frac{d}{dt}m\dot{x} = m\frac{d}{dt}\dot{x} = m\ddot{x} \quad (1.25)$$

liefert.

Die Gleichungen

$$\boxed{\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}} \quad (1.26)$$

und

$$\boxed{-\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial x}} \quad (1.27)$$

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

Um die Äquivalenz der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen mit der Newtonschen Bewegungsgleichung zu zeigen, leiten wir zunächst erstere aus letzterer, der Definition des Impulses und der Hamiltonfunktion her und dann letztere aus ersteren und der Definition von Impuls und Hamiltonfunktion.

Die erste Hamiltonsche Bewegungsgleichung (1.26) ist identisch zu Gleichung (1.18), die durch einfaches Ableiten der Hamiltonfunktion und Einsetzen der Definition (1.12) des Impulses folgt. Die Newtonsche Gleichung liefert zusammen mit der Definition des Impulses die zweite Hamiltonsche Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned} m\ddot{x} = K &\stackrel{1.25}{\implies} \dot{p} = K &\stackrel{1.3}{\implies} \dot{p} = -\frac{dV}{dx} \\ &\implies -\dot{p} = V'(x) &\stackrel{1.19}{\implies} -\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial x}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Umgekehrt folgt aus der zweiten Hamiltonschen Gleichung (1.27) zusammen mit der Definition des Impulses die Newtonsche Gleichung (1.1)

$$-\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial x} \stackrel{1.19}{\implies} \dot{p} = -V' \stackrel{1.24}{\implies} \dot{p} = K(x) \stackrel{1.25}{\implies} m\ddot{x} = K(x). \quad (1.29)$$

Die klassische Mechanik spielt in der modernen theoretischen Chemie neben der Quantenmechanik eine wichtige Rolle. Sie ist die Basis der sogenannten *Molekulardynamik*. Darunter versteht man die Beschreibung der Bewegung der Atome in Molekülen, Polymeren, Flüssigkeiten und Festkörpern in dem Potential, welches durch die Atomkerne und Elektronen bestimmt wird. In erster Näherung können die (relativ) schweren Atomkerne klassisch behandelt werden, während die Bewegung der viel leichteren Elektronen durch die Quantenmechanik beschrieben wird. Diese Näherung ist aber nur gültig, wenn die Elektronenkonfiguration mit der Zeit nahezu unverändert bleibt.

2 Das Bohrsche Atom-Modell und die Grenzen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik

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 und Plancksches Gesetz, COMPTON-Effekt, photoelektrischer Effekt), von denen wir hier aus Zeitgründen nur zwei kurz ansprechen können. Aber auch die Materie hatte unerklärliche Eigenschaften, insbesondere die Atome. Essentiell für die weitere Entwicklung waren die Streuversuche von RUTHERFORD (α -Teilchen an Atomen) und die Atomspektren.

2.1 Plancksches Gesetz und photoelektrischer Effekt

Wir betrachten das Strahlungsfeld in einem sogenannten schwarzen Körper, die Hohlraumstrahlung.

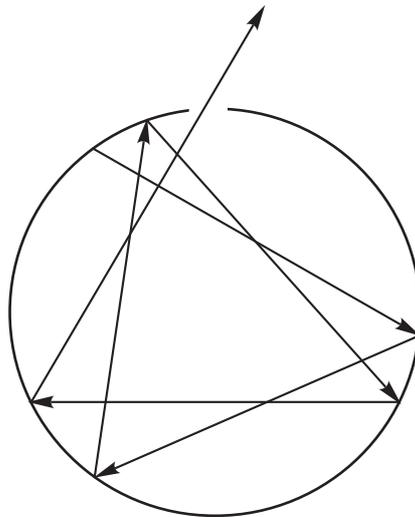


Abb. I.3: Hohlraumstrahler

Die Wände des Hohlraums emittieren und absorbieren elektromagnetische Strahlung. Für jede Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Emission und Absorption und damit ein entsprechendes Strahlungsfeld im Innern des Hohlraums ein. Der Hohlraum ist idealerweise geschlossen, die kleine Öffnung in Abb. I.3 dient zur Messung der Strahlung. Die Wellenlängen- bzw. Frequenzverteilung des Strahlungsfeldes ist temperaturabhängig, siehe Abb. I.4 und Abb. I.5. Diese Temperaturabhängigkeit zeigt sich zum Beispiel daran, dass Körper beim Erhitzen anfangen zu glühen.

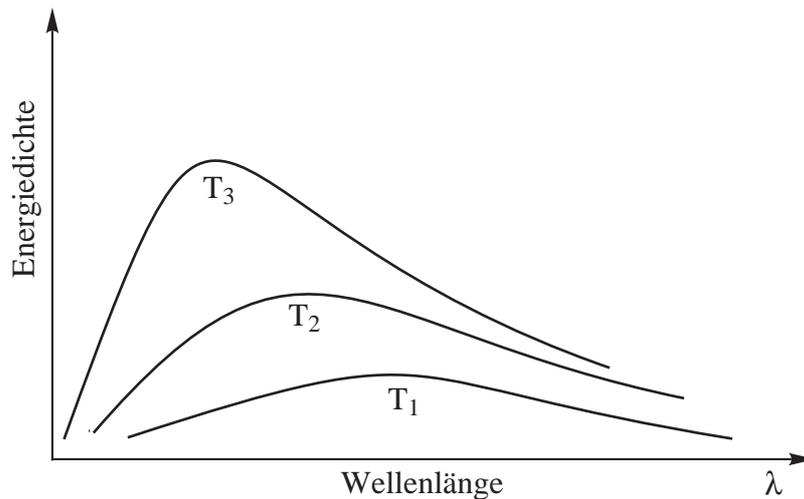


Abb. I.4: Intensität bzw Energiedichte ρ als Funktion der Wellenlänge λ für drei Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$

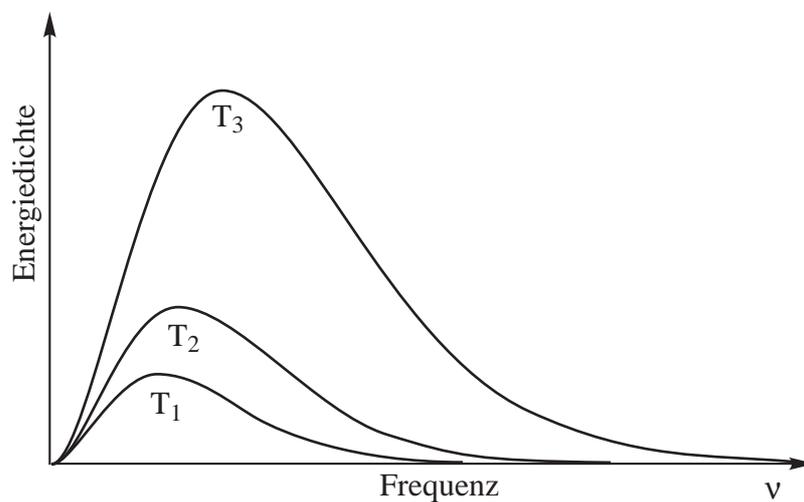


Abb. I.5: Intensität bzw Energiedichte ρ als Funktion der Frequenz ν für drei Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$

Die Energiedichte $\rho(\nu)$ gibt die Energie des Strahlungsfeldes pro Frequenz an, wobei

$$dU = \rho(\nu)d\nu \quad (2.1)$$

gilt. Dabei ist dU die Energie des Strahlungsfeldes zu dem Frequenzintervall $d\nu$ bei der Frequenz ν . Zwischen der Wellenlänge λ und der Frequenz ν besteht die Beziehung

$$\lambda\nu = c \quad \text{bzw.} \quad \lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (2.2)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit darstellt. Damit gilt

$$d\lambda = -\frac{c}{\nu^2}d\nu \quad (2.3)$$

bzw.

$$d\nu = -\frac{c}{\lambda^2}d\lambda \quad (2.4)$$

und die Energie des dU des Strahlungsfeldes pro Wellenlängenintervall $d\lambda$ ist gemäß

$$dU = \tilde{\varrho}(\lambda)d\lambda \quad (2.5)$$

und die Energiedichte

$$\tilde{\varrho}(\lambda) = -\varrho\left(\frac{c}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{c}{\lambda^2}\right) \quad (2.6)$$

gegeben. Aus der klassischen Elektrodynamik folgt für $\varrho(\nu)$ das RAYLEIGH-JEANS-Gesetz, das in den Wänden des Hohlraums Oszillatoren mit kontinuierlicher Energieverteilung annimmt:

$$\varrho(\nu) \sim \nu^2 T \quad (2.7)$$

Das RAYLEIGH-JEANS-Gesetz beschreibt die Energiedichte für niedrige Frequenzen korrekt, führt aber für $\nu \rightarrow \infty$ fälschlicher Weise zu einer unendlichen Energiedichte ("Ultraviolett-Katastrophe"). Das Maximum der Energiedichte ist durch das Wiensche Verschiebungsgesetz gegeben:

$$\lambda_{max} T = const \quad (2.8)$$

mit

$$\lambda_{max} = \frac{c}{\nu_{max}} \quad (2.9)$$

folgt

$$T \sim \nu_{max}. \quad (2.10)$$

Eine korrekte Beschreibung der Energiedichte der Hohlraumstrahlung wird durch das Plancksche Gesetz gegeben, das von Oszillatoren mit gequantelter Energieverteilung $h\nu$ ausgeht und erstmals eine Quantisierung in die Physik einführt

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}, \quad (2.11)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}. \quad (2.12)$$

Die Einheiten sind: Joule (J) für die Energie und Sekunden (s) für die Zeit. Setzt man in das Plancksche Gesetz die Potenzreihe der Exponentialfunktion

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots \quad (2.13)$$

ein, so ergibt sich für $\nu \rightarrow 0$ das RAYLEIGH-JEANS-Gesetz

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{(1 - \frac{h\nu}{kT} + \dots)}{(1 - 1 + \frac{h\nu}{kT} - \frac{h^2\nu^2}{2k^2T^2} + \dots)} \quad (2.14)$$

$$= \frac{8\pi h\nu^3}{c^3\nu} \frac{(1 - \frac{h\nu}{kT} + \dots)}{(\frac{h}{kT} - \frac{h^2\nu}{2k^2T^2} + \dots)} \quad (2.15)$$

für $\nu \rightarrow 0$

$$\varrho(\nu) \rightarrow \frac{8\pi h\nu^2}{c^3} \frac{1}{(\frac{h}{kT})} = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \quad (2.16)$$

Beim photoelektrischen Effekt, siehe Abbildung I.6, wird die Emission von Elektronen einer Metalloberfläche bei Bestrahlung mit Licht betrachtet: die Geschwindigkeit v der emittierten Elektronen gehorcht der Gleichung

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi. \quad (2.17)$$

Dabei steht m für die Masse der Elektronen, ν für die Frequenz des eingestrahnten

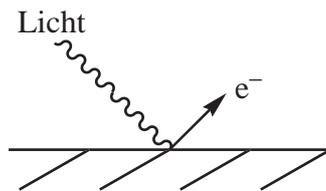


Abb. I.6: Photoelektrischer Effekt

Lichts und Φ stellt eine materialabhängige Konstante, die Austrittsarbeit, dar. Die Anzahl der emittierten Elektronen ist dabei der Intensität der eingestrahnten Lichts proportional, aber unabhängig von der Frequenz des Lichtes. Für Licht mit einer geringeren Frequenz als $\frac{\Phi}{h}$ werden keine Elektronen emittiert. Der Photoeffekt wurde von Einstein in nichtklassischer Weise erklärt: die Strahlung besteht aus Photonen mit Energie $h\nu$. Liegt die Energie eines Photons über der Austrittsarbeit (Bindungsenergie) eines Elektrons, so kann ein Elektron mit dieser Energie das Metall verlassen. Die über der Austrittsarbeit liegende Energie des Photons wird auf das Elektron in Form von kinetischer Energie übertragen.

Das erste einigermaßen richtige Modell eines Atoms stammt von RUTHERFORD (1911). Durch Streuung von α -Teilchen fand er, dass das Atom aus einem punktförmigen positiv geladenen Kern und einer negativ geladenen, vergleichsweise ausgedehnten ($d \approx 1\text{\AA} = 10^{-10}$ m) 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, nur dass hier statt der Gravitation die COULOMB-Wechselwirkung wirkt.

Ein gravierendes Problem bei diesem Modell besteht darin, die Stabilität von Atomen zu erklären. Das isolierte Mikroplanetensystem wäre zwar mechanisch,

nicht aber elektromagnetisch stabil, da beschleunigte 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} Sekunden.

Ein weiteres Problem ist die Stabilität von Atomen bei Stößen untereinander (Wärmebewegung). Im Rahmen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik ist dies nicht zu erklären. So forderte 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-Wechselwirkung 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, das Elektron besetzt sogenannte stationäre Bahnen.
4. Elektromagnetische Strahlung wird emittiert, wenn ein Elektron von einer erlaubten Bahn mit Energie E_i zu einer anderen erlaubten Bahn mit Energie E_f wechselt. Die Frequenz ν der emittierten Strahlung ist gegeben durch

$$h\nu = E_i - E_f. \quad (2.18)$$

Diese Postulate definieren das **Bohrsche Atommodell**. Man beachte, dass die Postulate 2 bis 4 in krassem Gegensatz zu den damals bekannten Gesetzen der Physik stehen. Dennoch wird teilweise von den klassischen Gesetzen Gebrauch gemacht (COULOMB-Wechselwirkung, 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 schon 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⁺, etc.) bestehend aus einem Atomkern der Ladung Ze plus einem Elektron in einer Kreisbahn um den Kern. Wir betrachten den Kern als unendlich schwer, was eine gute Näherung selbst für Was-

serstoff darstellt. Der Kern ist damit im Raum fixiert, das Elektron kreist um den Kern.

Die *Gleichgewichtsbedingung*, dass Coulomb-Kraft gleich Zentrifugalkraft ist, lautet

$$\underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}}_{\text{Coulomb-Kraft}} = \underbrace{\frac{mv^2}{r}}_{\text{Zentrifugal-Kraft}} \quad (2.19)$$

Dabei stellt ϵ_0 die Influenzkonstante oder Vakuumpermittivität mit dem Wert $8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$ bzw. $8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Jm}}$ dar. Die Einheiten sind: Coulomb (C) für die elektrische Ladung, Volt (V) für die elektrische Spannung, Meter (m) für den Abstand und Joule (J) für die Energie. Die linke Seite von Gleichung (2.19) stellt das Coulombsche Gesetz dar, nach dem die Kraft zwischen zwei Ladungen Q_1 und Q_2 durch $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$ gegeben ist. Hierbei stoßen sich gleichnamige Ladungen ab, ungleichnamige Ladungen ziehen sich an.

Um die Zentrifugalkraft und den Drehimpuls eines kreisenden Elektrons zu ermitteln, wählen wir ein Koordinatensystem so, dass das Elektron, wie in Abb. I.7, in der xy -Ebene kreist.

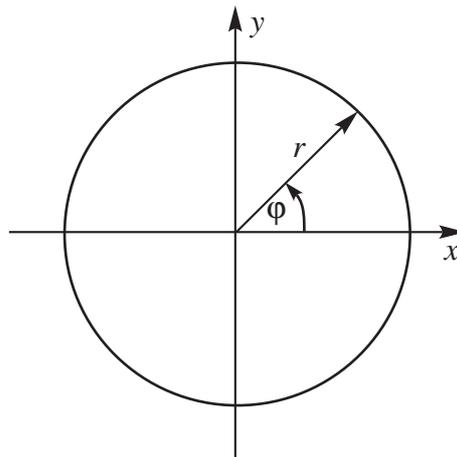


Abb. I.7: Koordinaten für ein kreisendes Elektron

Kreist das Elektron mit gleichförmiger Geschwindigkeit, so ist der Winkel φ durch

$$\varphi = \omega t \quad (2.20)$$

gegeben. Hierbei stellt ω die Winkelgeschwindigkeit, gemessen im Bogenmaß, dar. Für den Koordinatenvektor \vec{r} des Elektrons gilt:

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \cos(\omega t) \\ r \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

mit dem Radius r der Kreisbahn. Es gilt $|\vec{r}| = r$.

Der Geschwindigkeitsvektor \vec{v} des Elektrons ist

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} = \begin{pmatrix} \dot{x}(t) \\ \dot{y}(t) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -r\omega \sin(\omega t) \\ r\omega \cos(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

mit

$$|\vec{v}| = v = r\omega, \quad (2.23)$$

und die Beschleunigung \vec{a} ist gegeben durch

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \ddot{\vec{r}} = \begin{pmatrix} \ddot{x}(t) \\ \ddot{y}(t) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -r\omega^2 \cos(\omega t) \\ -r\omega^2 \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

mit

$$|\vec{a}| = a = r\omega^2. \quad (2.25)$$

Nach dem Newtonschen Gesetz gilt:

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (2.26)$$

$$\text{bzw. } |\vec{F}| = F = ma = mr\omega^2 = \frac{mr^2\omega^2}{r} = \frac{mv^2}{r}. \quad (2.27)$$

Dabei haben wir die auf das Elektron wirkende Kraft mit \vec{F} bezeichnet, m steht für die Masse des Elektrons. Der zugehörige Drehimpuls ist

$$\begin{aligned} \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} &= m \begin{pmatrix} r \cos(\omega t) \\ r \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -r\omega \sin(\omega t) \\ r\omega \cos(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= mr^2\omega \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= mvr \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= pr \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Dabei steht $\vec{p} = m\vec{v}$ für den Impuls des Elektrons mit Betrag mv . Der Betrag des Drehimpulses ist

$$|\vec{L}| = L = mvr = pr. \quad (2.29)$$

Die *Quantisierungsbedingung* lautet (Postulat 2):

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.30)$$

Wir bestimmen daraus v

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad (2.31)$$

und setzen dieses in Gleichung (2.19) ein

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mn^2\hbar^2}{m^2r^3} \quad (2.32)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} Ze^2 = \frac{n^2\hbar^2}{mr}. \quad (2.33)$$

Die sich mit Gleichung (2.33) ergebenden *Radien* definieren damit *erlaubte Bahnen*.

$$\boxed{r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2\hbar^2}{mZe^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots} \quad (2.34)$$

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 sogenannte **Bohrsche Radius**, der die Längeneinheit in atomaren Einheiten darstellt.

Die Geschwindigkeit ist

$$v_n = \frac{n\hbar}{m} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{mZe^2}{n^2\hbar^2} \quad (2.35)$$

$$v_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{n\hbar}. \quad (2.36)$$

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

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (2.37)$$

Die kinetische Energie ergibt sich mit Gleichung (2.19) zu

$$T = \frac{1}{2} mv_n^2 = \frac{1}{2} \frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2}V \quad (2.38)$$

Damit ist die Gesamtenergie

$$E = T + V = \frac{1}{2}V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r_n} \quad (2.39)$$

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^22\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -R_\infty Z^2 \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.40)$$

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r_n}. \quad (2.41)$$

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 ΔE_n , sind keine Übergänge möglich. In Abb. I.8 ist das Energie-Schema für ein Wasserstoffatom gezeigt.

Wir können nun die *Übergangsenergien* bestimmen. Sie sind gegeben durch Differenzen zwischen Energieniveaus, nämlich der Energie E_i des Anfangszustands ("initial state") und der Energie E_f des Endzustands ("final state").

$$\begin{aligned} h\nu &= E_i - E_f \\ &= \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \\ &= R_\infty Z^2 \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right], \end{aligned} \quad (2.42)$$

wobei R_∞ die **RYDBERG-KONSTANTE** (Dimension Energie) darstellt:

$$R_\infty = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4}{2\hbar^2}. \quad (2.43)$$

Das Spektrum des Wasserstoff-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 Gleichung (2.42), wenn man n_f festlegt:

- $n_f = 1$: LYMAN-Serie
- $n_f = 2$: BALMER-Serie
- $n_f = 3$: PASCHEN-Serie.

Abb. I.9 zeigt die Übergänge und das resultierende Linienspektrum. Die Formel (2.42) erwies sich als außerordentlich genau, da die relativ kleinen Korrekturen von der endlichen Masse des Atomkerns kommen und man lediglich eine effektive Masse einführen musste.

Darauf beruhte der große Erfolg des Bohrschen Atom-Modells. 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 auf elliptische Bahnen wurden als die "*alte Quantentheorie*" bekannt. Diese konnte bestimmte Erscheinungen exakt wiedergeben, andere überhaupt nicht. Heute hat die alte Quantentheorie nur noch historische Bedeutung.

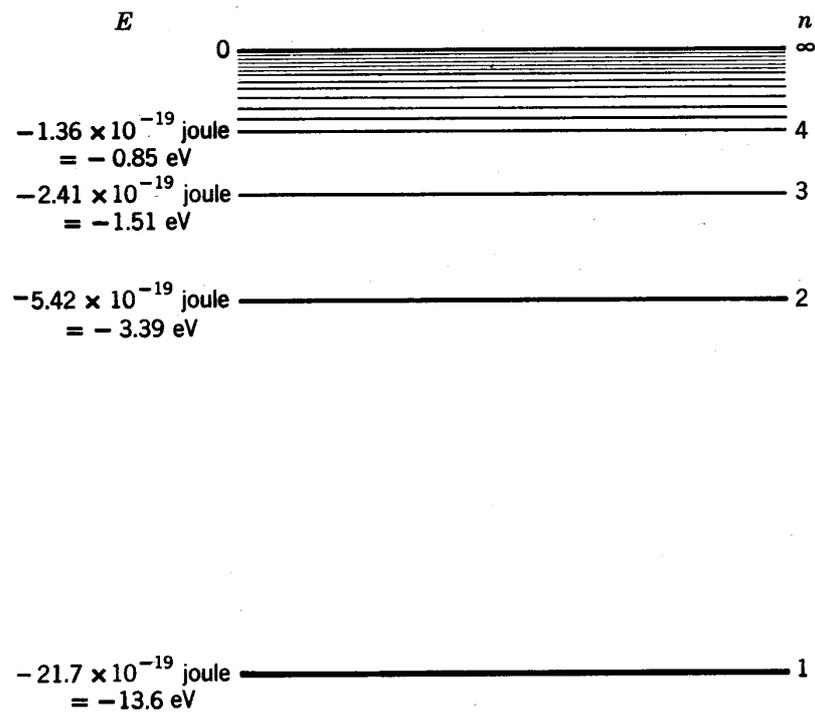


Abb. I.8: Energieniveau-Schema des Wasserstoffatoms

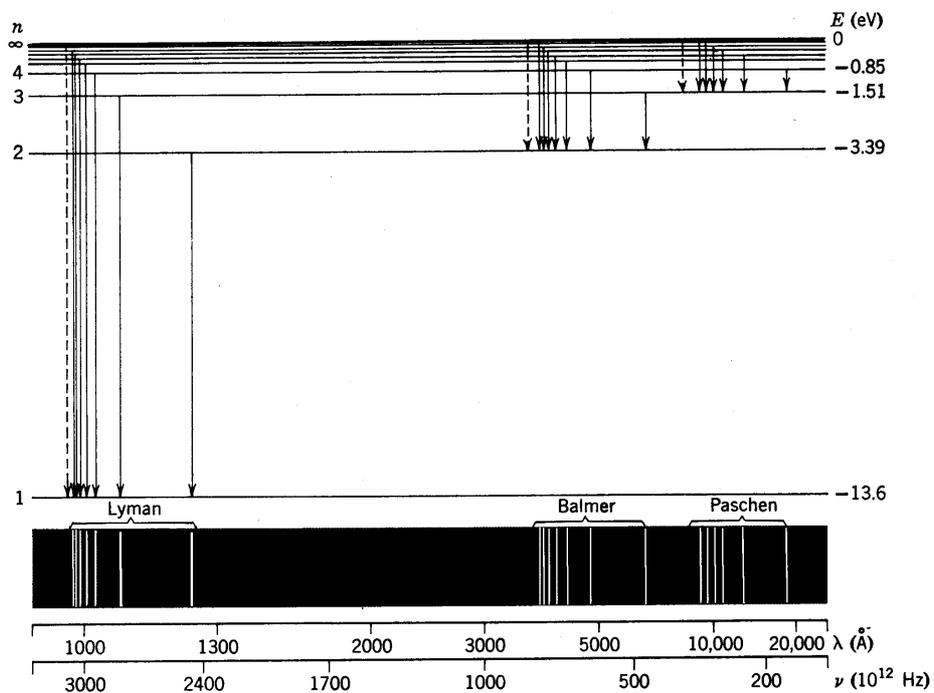


Abb. I.9: Energieniveau-Schema und radiative Übergänge im Wasserstoffatom

In der Atomphysik und der theoretischen Chemie werden verschiedene Einheiten für die Energie verwendet. Die sogenannte atomare Einheit, a.u., die auch als *Hartree* bezeichnet wird, ist

$$\begin{aligned} 1\text{a.u.} = 1\text{Hartree} &= \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \\ &= 4.360 \cdot 10^{-18} \text{ J} && \text{(Joule, SI-Einheit)} \\ &= 2.0 \text{ R} && \text{(Rydberg)} \\ &= 27.21 \text{ eV} && \text{(Elektronenvolt)} \\ &\hat{=} 627.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} && \text{(Kilokalorien pro Mol)} \\ &\hat{=} 2626 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} && \text{(Kilojoule pro Mol)} \\ &\hat{=} 219500 \text{ cm}^{-1} && \text{(Wellenzahlen)} \end{aligned}$$

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.

Wir betrachten zunächst kurz ganz allgemein die mathematische Beschreibung von Wellen. Eine eindimensionale Welle der Wellenlänge λ wird durch den Ausdruck

$$\sin(kx - \omega t) = \sin \left[k \left(x - \frac{\omega}{k} t \right) \right] \quad (3.1)$$

beschrieben. Dabei ist

$$\boxed{k = \frac{2\pi}{\lambda}} \quad (3.2)$$

der Wellenvektor, bzw. im Eindimensionalen die Wellenzahl. Die Kreisfrequenz ω ist

$$\omega = \frac{2\pi}{T}, \quad (3.3)$$

d.h. das Inverse der Schwingungsdauer T multipliziert mit 2π . Die Kreisfrequenz ω steht zur Frequenz ν in der Beziehung

$$\omega = 2\pi\nu, \quad (3.4)$$

da per Definition

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

gilt. In Abbildung I.10 ist die Funktion $\sin(kx - \omega t)$ für eine feste Zeit t dargestellt. Die in Abbildung I.10 dargestellte Welle bewegt sich mit der Phasengeschwindigkeit

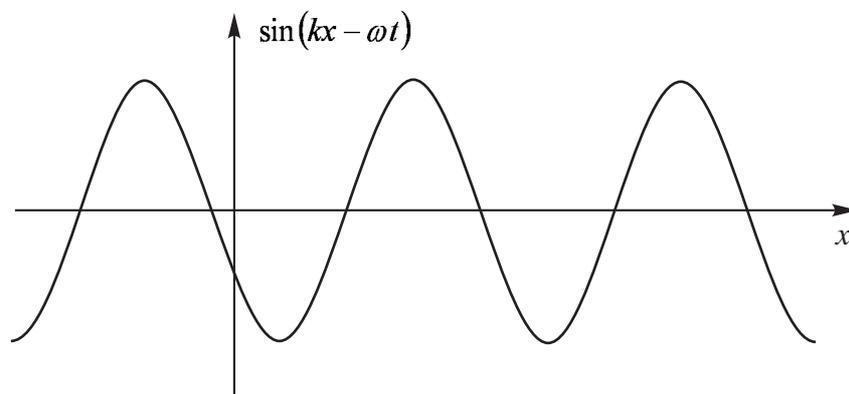


Abb. I.10: Eindimensionale Welle $\sin(kx - \omega t)$

keit

$$\frac{\omega}{k} = \frac{2\pi\nu}{2\pi/\lambda} = \nu\lambda \quad (3.6)$$

nach rechts fort.

Zweidimensionale Wellen werden durch den Ausdruck

$$\sin[(k_x x + k_y y) - \omega t] = \sin[\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t] \quad (3.7)$$

beschrieben. Dabei ist

$$\vec{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

der Wellenvektor. In diesem Fall ist die Wellenlänge durch

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|} = \frac{2\pi}{k} \quad (3.9)$$

gegeben. Abbildung I.11 zeigt Wellenfronten einer zweidimensionalen Welle, d.h. beispielsweise Linien bei denen der Ausdruck $\sin[\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t]$ für festes t den Wert 1 hat. Nach DE BROGLIE sollen für Licht und für Materie die fundamentalen

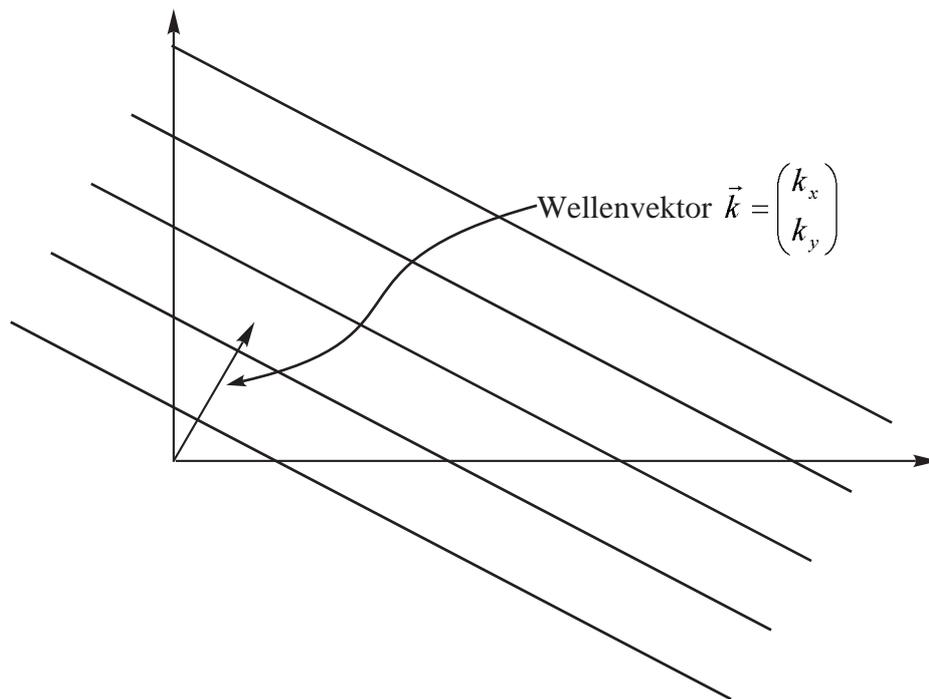


Abb. I.11: Zweidimensionale Welle $\sin[\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t]$

Beziehungen

$$\boxed{E = h\nu = \hbar\omega} \quad (3.10)$$

und

$$\boxed{p = \frac{h}{\lambda}} \quad (3.11)$$

gelten. Gleichung (3.10) ist die *Einsteinsche Formel*, die dem Licht der Frequenz ν die Energie E des Photons zuordnet. Gleichung (3.11) setzt den Impuls des Photons in Beziehung zur Wellenlänge λ der Strahlung.

Multiplizieren wir Gleichung (3.2) bzw. (3.9) mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ergibt sich

$$\hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}. \quad (3.12)$$

Der Vergleich mit Gleichung (3.12) liefert

$$\hbar k = p. \quad (3.13)$$

Angewandt auf Materie, ergibt sich aus Gleichung (3.11) für Materieteilchen die sogenannte DE BROGLIE-Wellenlänge

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}. \quad (3.14)$$

Die DE BROGLIE-Wellenlänge ist also umso kürzer, je größer die Masse und Geschwindigkeit des Teilchens ist.

Zwei Beispiele:

1. Ein Fußball (Masse = 1 kg) mit der Geschwindigkeit $v = 10\text{m/s}$ hat eine DE BROGLIE-Wellenlänge:

$$\lambda = 6.6 \times 10^{-25} \text{Å} \quad (1\text{Å} = 10^{-10}\text{m} \approx \text{Atomdurchmesser des Wasserstoffs})$$

2. Ein Elektron mit der kinetischen Energie 100 eV hat eine DE BROGLIE-Wellenlänge:

$$\lambda = 1.2 \text{Å}$$

Für makroskopische Körper ist λ also extrem klein und unmessbar. Für mittlere-energetische Elektronen ist λ 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, GERMER und THOMAS (1927) bei der Beugung von Elektronenstrahlen geeigneter Energie an Kristallen glänzend bestätigt. Abbildung I.12 zeigt im direkten Vergleich die Beugungsbil-

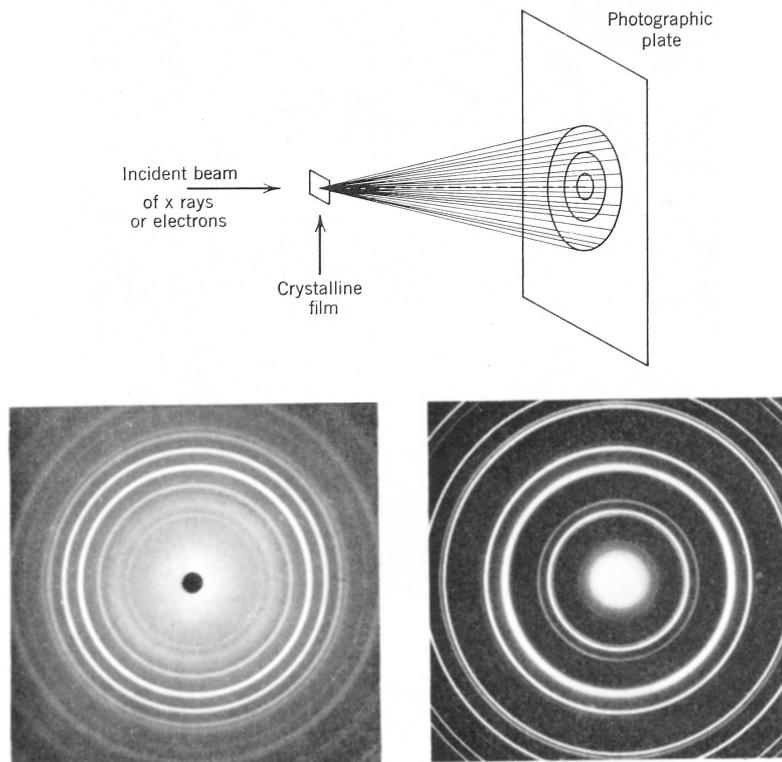


Abb. I.12: DEBYE-SCHERRER-Beugungsexperiment von Röntgenstrahlen (links) und Elektronen (rechts).

der von Röntgenstrahlen und Elektronen an Kristall-Pulver (sogenannte DEBYE-SCHERRER-Methode).

Abbildung I.13 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:

$$L = n\hbar. \quad (3.15)$$

Für ein Elektron auf einer Kreisbahn ist

$$L = mvr = pr \quad (3.16)$$

und mit der Quantisierungsbedingung aus Gleichung (3.15) ergibt sich

$$pr = n\hbar. \quad (3.17)$$

Mit de Broglies Beziehung

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (3.18)$$

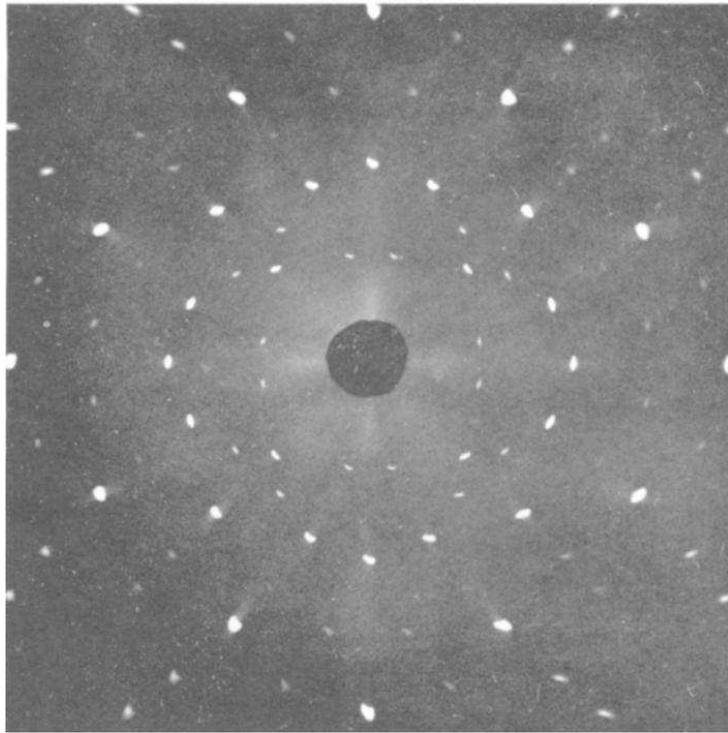


Abb. I.13: Oben: Beugung von Röntgenstrahlen an einem NaI Einkristall.
Unten: Beugung von Neutronen an einem NaCl Einkristall.

und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ bzw. $h = 2\pi\hbar$ führt dies zu

$$\frac{hr}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar r}{\lambda} = n\hbar \quad (3.19)$$

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = n \quad (3.20)$$

$$\boxed{2\pi r = n\lambda}. \quad (3.21)$$

D.h. der Kreisumfang einer erlaubten Bahn muss ein *ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge* sein, wie in Abbildung I.14 illustriert. Das ist die Bedingung für die Ausbildung von stehenden Wellen. Wenn $2\pi r \neq n\lambda$, interferieren die Wellen, so dass 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

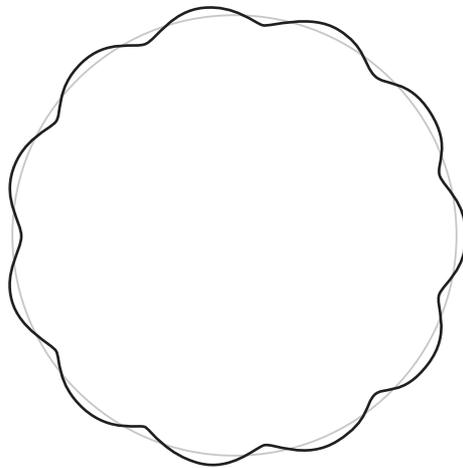


Abb. I.14: Schematische Darstellung einer stehenden Welle auf einem Kreis.

ist sehr interessant, kann aus Zeitgründen hier aber nicht behandelt werden. Die Quantenmechanik hat 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.

Wir 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.

4 Das Stern-Gerlach-Experiment

Nimmt man Elektronen, die üblicherweise als geladene punktförmige Elementarteilchen beschrieben werden, als geladene Teilchen endlicher Ausdehnung an, so entsteht ein Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment eines Elektrons und seiner Rotation um sich selbst (Spin). Als stark vereinfachtes Modell könnte zum Beispiel eine Kugel mit homogener Ladungsverteilung angenommen werden. Die Rotation eines solchen Gebildes ist gleichbedeutend mit der Bewegung elektrischer Ladungen auf Kreisbahnen. Nach der klassischen Elektrodynamik würde dies ein Magnetfeld hervorrufen. Die Drehung, d.h. der Spin eines so beschriebenen Elektrons bedingt damit also ein magnetisches Moment.

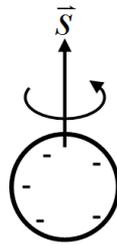


Abb. I.15: Das Elektron als geladene Kugel. Die Drehung um den eigenen Schwerpunkt (Spin) erzeugt ein magnetisches Moment.

Auch als punktförmige Elementarteilchen betrachtete Elektronen besitzen einen Spin und ein damit verbundenes magnetisches Moment, die sich allerdings einer klassischen Erklärung entziehen.

In Atomen werden die Spins der im Atom enthaltenen Elektronen zu einem Gesamtspin kombiniert, der zu einem magnetischen Moment des Atoms führt. STERN und GERLACH haben den Spin von Silberatomen experimentell bestimmt. Hierzu wurden Silberatome verdampft und der resultierende Strahl von Silberatomen mithilfe eines Magnetfeldes abgelenkt. Im Folgenden sei die x -Achse durch die Strahlrichtung gegeben. Das magnetische Feld sei senkrecht hierzu angelegt. Die Wechselwirkungsenergie des Spins \vec{S} mit dem angelegten Magnetfeld \vec{B} ist proportional zum Skalarprodukt:

$$E \sim -\vec{B} \cdot \vec{S} \quad (4.1)$$

Der Einfachheit halber wählen wir das Magnetfeld parallel zur y - bzw. zur z -Achse. Aufgrund des Skalarproduktes erhalten wir dann eine Strahlablenkung, die proportional zur y - bzw. z -Komponente des Spins ist.

Der Strahl wurde schließlich auf einen Bildschirm gerichtet. Die Häufigkeit der auf eine Stelle des Bildschirms abgelenkten Silberatome wird so durch die Lichtintensität auf dem Bildschirm erkennbar. Würde die Orientierung des Spins der Silberatome gemäß den Prinzipien der klassischen statistischen Mechanik eine kontinu-

ierliche Verteilung aufweisen, so sollte die y -Komponente S_y des Spins, die über die Ablenkung des Strahls im Experiment gemessen wird, ein kontinuierliches Spektrum von Werten annehmen.

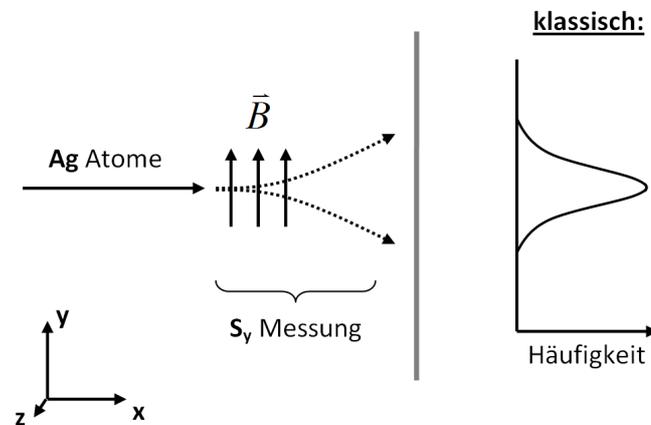


Abb. I.16: Stern-Gerlach Experiment zur Bestimmung der y -Komponente des Elektronenspins: das klassisch erwartete Bild.

Tatsächlich liefert die Messung des Spins in y -Richtung aber nur zwei diskrete Werte:

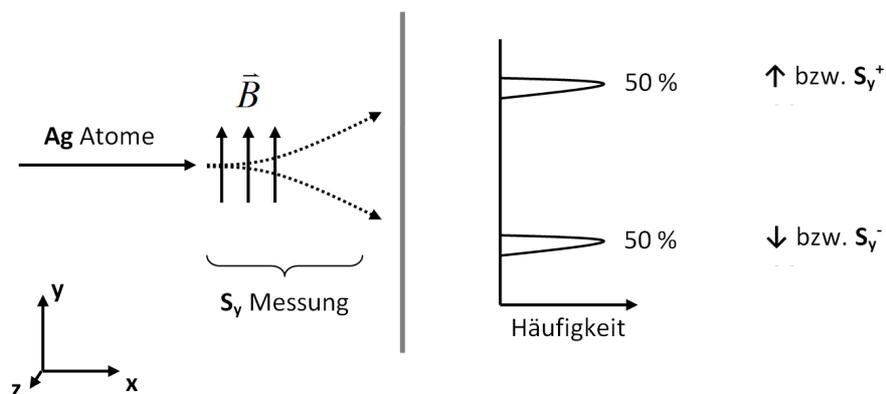
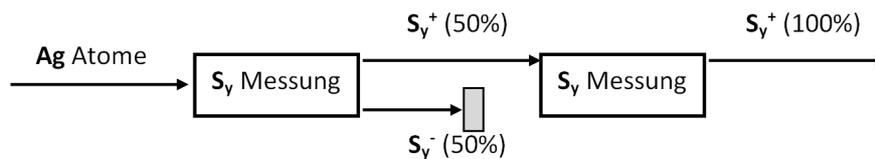
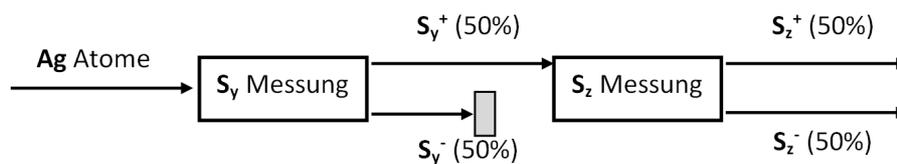


Abb. I.17: Stern-Gerlach Experiment zur Bestimmung der y -Komponente des Elektronenspins: das tatsächliche Ergebnis.

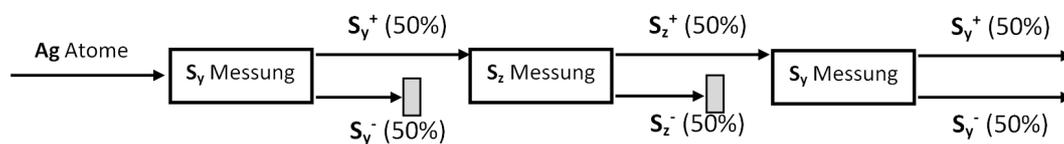
D.h. die y -Komponente des Spins nimmt nur die Werte $+\mu_0$ bzw. $-\mu_0$ an, wobei μ_0 eine Konstante ist. Durch Ausblenden des unteren Strahls kann nun ein Strahl erhalten werden, der nur Silberatome mit $S_y = +\mu_0$ enthält, d.h. ein Strahl, in dem alle Silberatome die gleiche Spinausrichtung S_y aufweisen. Dieser Strahl sei als S_y^+ -Strahl bezeichnet. Tatsächlich liefert die erneute Messung der y -Komponente des Spins ein konsistentes Ergebnis:



Wird nun anstelle der zweiten Messung von S_y eine Messung der z -Komponente S_z des Spins vollzogen, so ergibt sich wieder eine Aufteilung auf zwei diskrete Werte $S_z = +\mu_0$ und $S_z = -\mu_0$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit.



Durch Ausblenden des Strahls mit $S_z = -\mu_0$ kann nun analog ein S_z^+ -Strahl gewonnen werden. Wird nun für diesen Strahl eine Messung von S_y vollzogen, so erhält man bemerkenswerter Weise nicht den zuvor ausselektierten Wert $S_y = +\mu_0$, sondern wie in Abb. I.18 die beiden Werte $S_y = +\mu_0$ und $S_y = -\mu_0$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit.



Dieser Befund steht in mehrfacher Weise im Gegensatz zur klassischen Mechanik. Anstelle eines kontinuierlichen Spektrums von Messwerten nimmt der Elektronenspin nur zwei diskrete Werte an. Die verschiedenen Komponenten des Spins können zwar einzeln selektiert werden, lassen sich aber nicht gleichzeitig festlegen. Tatsächlich zerstört die Messung von S_z am S_y^+ -Strahl die Information, dass alle Silberatome die Spinkomponente $S_y = +\mu_0$ aufweisen. Genauer gesagt wird der zunächst ausgewählte Spinzustand der Silberatome durch die zweite Messung in einen neuen Zustand gezwungen. Dieses Prinzip ist von fundamentaler Bedeutung und spiegelt sich in den im Folgenden beschriebenen Postulaten der Quantenmechanik wider.

Kapitel II

Grundprinzipien der Quantenmechanik

Inhalt

5	Die Postulate der Quantenmechanik	34
6	Formalismus der Quantenmechanik	39
7	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	52
8	Die Unschärferelation	54
9	Das EHRENFEST–Theorem	56

5 Die Postulate der Quantenmechanik

Anders als in der klassischen Mechanik, wird ein quantenmechanisches System nicht durch die 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 Ψ beschrieben, die von den Koordinaten aller Teilchen und der Zeit abhängt. Für ein Teilchen ergibt sich

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

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

$$W(x, y, z, t) dx dy dz = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad (5.1)$$

Erläuterungen:

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

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, t). \quad (5.2)$$

Mit dem Koordinatenvektor

$$\vec{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

des i -ten Teilchens können wir auch schreiben:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t). \quad (5.4)$$

(ii) Ψ ist im Allgemeinen eine komplexwertige Funktion. Die Zustands- bzw. Wellenfunktionen Ψ sind Elemente eines Vektorraums. Wir schreiben deshalb auch $|\Psi\rangle$. Das entsprechende Skalarprodukt auf dem Vektorraum ist gegeben durch

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int dx dy dz \Phi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z). \quad (5.5)$$

Weiteres dazu später.

Im Unterschied zur Wellenfunktion Ψ ist die Funktion

$$W = |\Psi|^2 \equiv \Psi^* \Psi \geq 0 \quad (5.6)$$

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

Die Integration von W über den Raum ergibt die Gesamtwahrscheinlichkeit, die 1 sein muss:

$$\int d^3r W(\vec{r}) \equiv \int dx \int dy \int dz W(x, y, z) = 1. \quad (5.7)$$

Die Anforderung an Wellenfunktionen, dass sich die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten zu 1 integrieren, nennt man die Forderung, dass Wellenfunktionen **normiert** sein müssen.

- (iii) Die Quantenmechanik 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 Quantenmechanik (s.u.) gegeben. Eine genauere Beschreibung ist prinzipiell nicht möglich.
- (iv) Die Funktion $\Psi(\vec{r}, t)$ lässt sich zur Beschreibung von Wellen nutzen, daher der Name "Wellenfunktion". Ein Elektron ist auch in der Quantenmechanik ein punktförmiges Teilchen. Lediglich seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Raum ist ausgedehnt und hat Wellencharakter.

2. Postulat (Observablen):

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

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (5.8)$$

durchführt, wobei p_x der zu x gehörige Impuls, der in der klassischen Mechanik durch $p_x = m\dot{x}$ gegeben ist, und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ das in Gleichung (2.12) gegebene Wirkungsquantum ist.

Erläuterungen:

- (i) Begriff des Operators ($\hat{}$ für Operatoren):

Ein Operator transformiert eine Funktion in eine andere Funktion

$$\hat{A}f(x) = g(x), \quad (5.9)$$

d.h. ein Operator definiert eine Abbildung im Raum der Funktionen. Funktionen $f(x)$, die zu einer geeigneten Menge von Funktionen gehören müssen, werden auf die Funktionen $g(x) = \hat{A}f(x)$ abgebildet, die ebenfalls einer bestimmten Menge von Funktionen angehören.

Siehe dazu die Analogie zu Funktionen $y = f(x)$, die Abbildungen im Raum der reellen oder komplexen Zahlen beschreiben. Beispiele:

a) $\tilde{\Psi}(x) \equiv \hat{x}\Psi(x) = x\Psi(x) :$

Die neue Funktion $\tilde{\Psi}(x)$ wird durch die Multiplikation der ursprünglichen Funktion $\Psi(x)$ mit x erhalten. Den Operator \hat{x} , der die Multiplikation mit der Variable x bewirkt, nennt man einen multiplikativen Operator. Die Funktionen Ψ und $\tilde{\Psi}$ könnten in diesem Fall beispielsweise beide der Menge aller auf \mathbb{R} definierten Funktionen angehören.

b)

$$\tilde{\Psi}(x) \equiv \hat{p}_x\Psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}\Psi(x) \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{dx} \equiv \frac{\hbar}{i}\Psi'(x) \quad (5.10)$$

Der Operator \hat{p}_x ist ein Differentialoperator. Die Funktion Ψ könnte der Menge der auf \mathbb{R} stetig differenzierbaren Funktionen angehören, $\tilde{\Psi}$ der Menge der auf \mathbb{R} stetigen Funktionen.

c) Kinetische Energie $\hat{T}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}:$

$$\tilde{\Psi}(x) \equiv \hat{T}_x\Psi(x) = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) \quad (5.11)$$

Auch der Operator \hat{T}_x ist ein Differentialoperator. In diesem Fall könnte die Funktion Ψ der Menge der auf \mathbb{R} zweimal stetig differenzierbaren Funktionen angehören und die Funktion $\tilde{\Psi}$ würde wieder der Menge der auf \mathbb{R} stetigen Funktionen angehören.

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 Observable F für ein System im Zustand Ψ ist

$$\langle \hat{F} \rangle = \int dx \dots \Psi^*(x, \dots) \hat{F} \Psi(x, \dots). \quad (5.12)$$

Erläuterungen:

- (i) Im Allgemeinen wird jede einzelne Messung einen bestimmten Wert für die Messgröße F liefern, aber die Quantenmechanik macht dafür keine eindeutige Vorhersage für das Ergebnis einer individuellen Messung. 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 Observable F kann nur einen der Eigenwerte f_i des Operators \hat{F} liefern, die durch

$$\hat{F}\Phi_i = f_i\Phi_i \quad (5.13)$$

definiert sind. Die Φ_i sind die Eigenfunktionen von \hat{F} . Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der Observablen F an einem System im Zustand Ψ den Eigenwert f_i zu finden, ist gegeben durch

$$W_i = \left| \int dx dy dz \Phi_i^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) \right|^2 = |\langle \Phi_i | \Psi \rangle|^2. \quad (5.14)$$

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)

Die Zeitentwicklung der Zustandsfunktion ist durch die Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (5.15)$$

bestimmt. Dabei ist

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5.16)$$

der Hamiltonoperator (Operator der Energie) des Systems.

Erläuterungen:

- (i) Da der Hamiltonoperator $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots$ Ableitungen nach Ortskoordinaten enthält, ist die Schrödingergleichung eine *partielle* Differentialgleichung von erster Ordnung in der Zeit und 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 ein zeitabhängiges elektromagnetisches Feld) und damit nicht mehr isoliert bzw. abgeschlossen ist, wird \hat{H} *zeitabhängig*: $\hat{H} = \hat{H}(t)$.

Aus diesen 5 Postulaten lässt sich der gesamte Formalismus der Quantenmechanik entwickeln. Der 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 physikalischer Theorie, die grundsätzlich von der klassischen Mechanik verschieden ist.

Klassische Mechanik: Das System wird beschrieben durch Ort $\vec{r}_i(t)$ und Impuls $\vec{p}_i(t)$ aller Teilchen.

Quantenmechanik: Das System wird beschrieben durch eine Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$. Ψ liefert nur *Wahrscheinlichkeitsinformationen* 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 einen gegebenen *Hamiltonoperator* \hat{H} . Wenn $\Psi(t)$ gegeben ist, ist es vergleichsweise einfach, die Observablen (Messwerte) zu berechnen.

6 Der mathematische Formalismus der Quantenmechanik

6.1 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. der *Definitionsbereich* ist eine Menge von Funktionen, und auch der *Wertebereich* ist eine Menge von Funktionen:

$$\boxed{\hat{A}f(x) = g(x)}. \quad (6.1)$$

Beispiel: $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ (Differentialoperator)

$$f(x) = \sin x$$

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

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

Rechenregeln für Operatoren:

Definition der *Summe von Operatoren*:

$$\boxed{(\hat{A} + \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x)}. \quad (6.2)$$

Die Summe Operatoren auf der linken Seite wird damit über die wohldefinierte Summe von Funktionen auf der rechten Seite definiert.

Das *Produkt von Operatoren* ist gemäß

$$\boxed{\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}(\hat{B}f(x))} \quad (6.3)$$

als Hintereinanderausführung der Operatoren, von rechts nach links gelesen, definiert.

Beispiel:

$$\hat{x}\frac{d}{dx}f(x) = \hat{x}f'(x) = xf'(x) \quad (6.4)$$

$$\frac{d}{dx}\hat{x}f(x) = \frac{d}{dx}(xf(x)) = f(x) + xf'(x) \quad (6.5)$$

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

$$\boxed{\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A} \quad \text{im Allgemeinen.}} \quad (6.6)$$

Eine wichtige Rolle in der Quantenmechanik spielt der Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}]$ zweier Operatoren, der durch

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (6.7)$$

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

Obiges Beispiel:

$$\begin{aligned} \left[\hat{x}, \frac{d}{dx} \right] f(x) &= \left(\hat{x} \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} \hat{x} \right) f(x) \\ &= \hat{x} \frac{d}{dx} f(x) - \frac{d}{dx} \hat{x} f(x) = x f'(x) - f(x) - x f'(x) = -f(x) \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\left[\hat{x}, \frac{d}{dx} \right] = -\hat{1} \quad (6.9)$$

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

$$\hat{1}f(x) = f(x) \quad \text{für alle } f(x). \quad (6.10)$$

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

Für die Operatormultiplikation gilt das *Assoziativgesetz*

$$\boxed{\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}.} \quad (6.11)$$

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

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^2 f(x) = \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} f(x) \equiv \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = f''(x). \quad (6.12)$$

Die in der Quantenmechanik 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:

$$\hat{A}(f(x) + g(x)) = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x) \quad (6.13)$$

$$\hat{A}(cf(x)) = c\hat{A}f(x) \quad (c = \text{komplexe Zahl}) \quad (6.14)$$

Beispiel 1: $\frac{d}{dx}(f(x) + g(x)) = f'(x) + g'(x)$

$$\frac{d}{dx}(cf(x)) = cf'(x)$$

Damit ist $\frac{d}{dx}$ ein linearer Operator.

Beispiel 2: $\cos(f(x) + g(x)) \neq \cos f(x) + \cos g(x)$

$$\cos(cf(x)) \neq c \cos(f(x))$$

Der Operator $\cos()$ ist ein nichtlinearer Operator.

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

Für lineare Operatoren gilt das *Distributivgesetz*:

$$\boxed{(\hat{A} + \hat{B}) \hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C}} \quad (6.15)$$

und

$$\boxed{\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}}. \quad (6.16)$$

Bevor wir weitere Eigenschaften von Operatoren betrachten, führen wir die auf DIRAC zurückgehende *Bracketschreibweise* ein. Dazu führen wir für Funktionen $f(x)$, $g(x)$ oder $\Psi(x, y, z)$ zuerst die etwas abstrakte allgemeine Schreibweise $|f\rangle$, $|g\rangle$ und $|\Psi\rangle$ ein:

$$|f\rangle \hat{=} f(x), \quad (6.17)$$

$$|g\rangle \hat{=} g(x), \quad (6.18)$$

$$|\Psi\rangle \hat{=} \Psi(x, y, z). \quad (6.19)$$

Diese Schreibweise ist abstrakt, weil sie unabhängig von den spezifischen Variablen, hier x oder x, y , und z , ist. $|f\rangle$, $|g\rangle$ und $|\Psi\rangle$ werden auch als *Ket*-Vektoren bezeichnet. *Bra*-Vektoren $\langle f|$, $\langle g|$ und $\langle \Psi|$ entsprechen dem komplex Konjugierten der Funktionen

$$\langle f| \hat{=} f^*(x), \quad (6.20)$$

$$\langle g| \hat{=} g^*(x), \quad (6.21)$$

$$\langle \Psi| \hat{=} \Psi^*(x, y, z). \quad (6.22)$$

Ein Braket $\langle f|g\rangle$ oder $\langle \Psi|\Psi\rangle$ ist durch die Integrale

$$\langle f|g\rangle = \int dx f^*(x)g(x) \quad (6.23)$$

bzw.

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int dx \int dy \int dz \Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) \quad (6.24)$$

definiert. Die Integrationsgrenzen, die hier wie auch oft im folgenden, nicht explizit angegeben sind, sollen den gesamten Definitionsbereich der Funktionen einschließen. D.h. Brackets können nur mit Funktionen eines Typs, d.h. mit gleicher Variablenanzahl und gleichem Definitionsbereich gebildet werden.

Aus der Definition folgt sofort

$$\begin{aligned} \langle f | g \rangle^* &= \left[\int dx f^*(x) g(x) \right]^* = \int dx [f^*(x) g(x)]^* \\ &= \int dx (f^*(x))^* g^*(x) = \int dx g^*(x) f(x) = \langle g | f \rangle. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Die Ausdrücke $|\hat{A}f\rangle$ und $\langle \hat{A}f|$ sind durch die Entsprechungen

$$|\hat{A}f\rangle \hat{=} \hat{A}f(x) \quad (6.26)$$

$$\langle \hat{A}f| \hat{=} (\hat{A}f(x))^* \quad (6.27)$$

definiert. Des weiteren gilt

$$\hat{A}|f\rangle \hat{=} |\hat{A}f\rangle. \quad (6.28)$$

Aus obigen Definitionen folgt

$$\langle f | \hat{A}g \rangle = \int dx f^*(x) (\hat{A}g(x)) = \int dx f^*(x) \hat{A}g(x). \quad (6.29)$$

Die Klammern um \hat{A} können weggelassen werden, da ein Operator auf den rechts von ihm stehenden Ausdruck, hier die Funktion $g(x)$ wirkt. Entsprechend folgt

$$\langle \hat{A}f | g \rangle = \int dx (\hat{A}f(x))^* g(x) \quad (6.30)$$

Hier sind die Klammern um $\hat{A}f(x)$ aus zweifacher Hinsicht entscheidend. Zum einen wird dadurch sichergestellt, dass das Resultat der Wirkung von \hat{A} auf $f(x)$ komplex konjugiert wird. Zum anderen wird durch die Klammern sichergestellt, dass der Operator \hat{A} nur auf $f(x)$ nicht aber auf $g(x)$ wirkt. Das heißt, allgemein, dass Ausdrücke der Form $\hat{A}f(x)g(x)$ und $(\hat{A}f(x))g(x)$ verschieden sind. Im ersten Fall wirkt \hat{A} auf das Produkt von $f(x)g(x)$, im zweiten Fall nur auf $f(x)$.

Als nächstes führen wir den zu einem Operator \hat{A} adjungierten Operator \hat{A}^\dagger ein. Manchmal wird auch der Begriff hermitesch adjungiert verwendet. Dieser ist durch

$$\langle \hat{A}^\dagger f | g \rangle = \langle f | \hat{A}g \rangle \quad (6.31)$$

bzw. in expliziter Schreibweise durch

$$\int dx \left[\hat{A}^\dagger f(x) \right]^* g(x) = \int dx f^*(x) \hat{A} g(x) \quad (6.32)$$

definiert, wobei Gleichung (6.31) und Gleichung (6.32) für alle Funktionen f bzw. g des Definitions- bzw. Wertebereichs von \hat{A} gelten müssen. Komplex konjugieren von Definition (6.31) liefert

$$\langle g | \hat{A}^\dagger f \rangle = \langle \hat{A} g | f \rangle. \quad (6.33)$$

Vertauschen wir die linke und rechte Seite dieser Gleichung und nennen die Funktion f in g und die Funktion g in f um, so erhalten wir

$$\langle \hat{A} f | g \rangle = \langle f | \hat{A}^\dagger g \rangle. \quad (6.34)$$

Der Vergleich mit der Definition (6.31) des adjungierten Operators zeigt, dass \hat{A} das hermitesch adjungierte $(\hat{A}^\dagger)^\dagger$ zu \hat{A}^\dagger ist, d.h.

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}. \quad (6.35)$$

Aus der Definition (6.31) folgt durch komplexe Konjugation und Vertauschung der Seiten

$$\langle f | \hat{A} g \rangle^* = \langle g | \hat{A}^\dagger f \rangle. \quad (6.36)$$

Umgekehrt folgt aus Gleichung (6.36) durch komplexe Konjugation und Vertauschen der Seiten Definition (6.31). D.h. Definition (6.31) und Gleichung (6.36) sind äquivalent und Gleichung (6.36) könnte alternativ zur Definition des hermitesch Adjungierten verwendet werden. In der Tat wird in vielen Lehrbüchern von dieser Alternative gebrauch gemacht.

Ein Operator der identisch zu seinem hermitesch adjungierten ist, d.h. für den gilt

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (6.37)$$

heißt hermitesch. Für hermitesche Operatoren gilt

$$\langle \hat{A} f | g \rangle = \langle f | \hat{A} g \rangle, \quad (6.38)$$

bzw.

$$\langle f | \hat{A} g \rangle^* = \langle g | \hat{A} f \rangle \quad (6.39)$$

Einige *Sätze über hermitesche Operatoren*:

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

Dagegen ist das Produkt zweier verschiedener hermitescher Operatoren im Allgemeinen nicht hermitesch. **Beispiele für hermitesche Operatoren:**

a) \hat{x} ist hermitesch:

$$\int dx \chi^*(x)x\psi(x) = \int dx (x\chi(x))^* \psi(x) \quad \text{da } x \text{ reell ist.} \quad (6.40)$$

Offensichtlich definiert jede reellwertige Funktion $F(x)$ einen hermiteschen Operator.

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

$$\langle \psi | \hat{p}_x \chi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x)^* \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \chi(x) = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x)^* \frac{d\chi(x)}{dx} \quad (6.41)$$

$$\langle \hat{p}_x \psi | \chi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) \right)^* \chi(x) = -\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^* \chi(x). \quad (6.42)$$

Um die Gleichheit von $\langle \psi | \hat{p}_x \chi \rangle$ und $\langle \hat{p}_x \psi | \chi \rangle$ zu zeigen, führen wir eine partielle Integration nach der Formel:

$$\int_a^b uv' dx = uv|_a^b - \int_a^b u'v dx \quad (6.43)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \frac{d\chi}{dx} = \psi^* \chi|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{d\psi^*}{dx} \chi \quad (6.44)$$

durch. Unter der Bedingung, dass $\psi(\pm\infty) = 0$ ist, ergibt sich

$$\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \frac{d\chi(x)}{dx} = -\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^* \chi(x) \quad (6.45)$$

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

Beachte: \hat{p}_x ist nur hermitesch, wenn $\psi(\pm\infty) = 0$ bzw. $\chi(\pm\infty) = 0$ 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:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V. \quad (6.46)$$

Für 1 Teilchen mit einem Freiheitsgrad x :

$$\boxed{\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 + V(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(\hat{x})} \quad (6.47)$$

\hat{H} ist hermitesch für jede reellwertige Potentialfunktion $V(x)$.

Alle meßbaren Observablen werden durch hermitesche Operatoren beschrieben.

6.2 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

$$\boxed{\hat{F}\psi(x) = f\psi(x)}, \quad (6.48)$$

wobei f eine (i.a. komplexe) Zahl ist, heißt *Eigenwertgleichung* und definiert das *Eigenwertproblem des Operators \hat{F}* . Dabei wird f Eigenwert und $\psi(x)$ Eigenfunktion genannt falls Gleichung (6.48) erfüllt ist. Im Fall einer zulässigen Wellenfunktion darf $\psi(x)$ nicht überall identisch Null sein.

Beispiel:

Es gilt

$$\frac{d}{dx}e^{kx} = ke^{kx}. \quad (6.49)$$

D.h. e^{kx} ist Eigenfunktion des Operators $\frac{d}{dx}$ mit Eigenwert k . Dagegen ist $\sin(x)$ wegen $\frac{d}{dx}\sin(x) = \cos(x)$ keine Eigenfunktion des Operators $\frac{d}{dx}$.

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 es gilt nach Voraussetzung:

$$\hat{F}\psi = f\psi \quad (6.50)$$

und da \hat{F} linear ist, ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{F}(c\psi) &= c\hat{F}\psi \\ &= cf\psi = f(c\psi). \end{aligned} \quad (6.51)$$

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

$$\boxed{\hat{F}\psi_n(x) = f_n\psi_n(x) \quad n = 1, 2, 3 \dots} \quad (6.52)$$

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

Satz: Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind *reell*.

Beweis:

$$\langle \psi_n | \hat{F}\psi_n \rangle^* \stackrel{\text{Hermitizität}}{=} \langle \psi_n | \hat{F}\psi_n \rangle = \langle \psi_n | f_n\psi_n \rangle = f_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \quad (6.53)$$

$$\langle \psi_n | \hat{F}\psi_n \rangle^* = \langle \psi_n | f_n\psi_n \rangle^* = [f_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle]^* = f_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle^* = f_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle \quad (6.54)$$

D.h.

$$f_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle = f_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle \quad (6.55)$$

Division durch $\langle \psi_n | \psi_n \rangle$ liefert

$$f_n^* = f_n, \quad (6.56)$$

d.h. f_n ist reell.

Definition Skalarprodukt:

Das Braket

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) \quad (6.57)$$

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

Definition Orthogonalität:

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

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) = 0, \quad (6.58)$$

d.h. wenn ihr Skalarprodukt Null ergibt. Man beachte die Analogie zu Vektoren.

Definition Normiertheit:

Eine Funktion $\psi_n(x)$ heißt **normiert**, wenn

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \int dx \psi_n^* \psi_n = \int dx |\psi_n(x)|^2 = 1 \quad (6.59)$$

ist.

Definition Orthonormalität:

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

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) = \delta_{nm} \quad (6.60)$$

gilt. Dabei ist δ_{nm} das *Kroneckersche Deltasymbol*:

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 1, & \text{für } n = m \\ 0, & \text{für } n \neq m \end{cases} \quad (6.61)$$

Wir können nun folgenden wichtigen Satz formulieren:

Satz:

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

Beweis:

Es sei:

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n \quad (6.62)$$

$$\hat{F}\psi_m = f_m\psi_m \quad (6.63)$$

Es gilt:

$$\begin{aligned}
0 &= \langle \psi_n | \hat{F} \psi_m \rangle - \left[\langle \psi_n | \hat{F} \psi_m \rangle^* \right]^* \\
&= \langle \psi_n | \hat{F} \psi_m \rangle - \langle \psi_m | \hat{F} \psi_n \rangle^* \quad \text{Hermitizität von } \hat{F} \\
&= \langle \psi_n | f_m \psi_m \rangle - \langle \psi_m | f_n \psi_n \rangle^* \\
&= f_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle - f_n^* \langle \psi_m | \psi_n \rangle^* \\
&= f_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle - f_n^* \langle \psi_n | \psi_m \rangle \\
&= f_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle - f_n \langle \psi_n | \psi_m \rangle \quad f_n \text{ ist wegen der Hermitizität von } \hat{F} \text{ reell} \\
&= (f_m - f_n) \cdot \langle \psi_n | \psi_m \rangle
\end{aligned} \tag{6.64}$$

Für $n \neq m$ gibt zwei Möglichkeiten:

- a) $f_n \neq f_m$ (verschiedene Eigenwerte):
Es folgt $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$, also die Orthogonalität der Eigenfunktionen.
- b) $f_n = f_m = f$
Der Eigenwert f ist dann (mindestens 2-fach) entartet. In diesem Fall folgt nicht $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$. 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. Der Beweis ist mathematisch ziemlich kompliziert (siehe Funktionalanalysis).

Satz:

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

Jede (zulässige) Funktion χ lässt sich als Entwicklung nach den orthonormalen Eigenfunktionen $\{\psi_n\}$ darstellen:

$$\chi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x). \tag{6.65}$$

bzw.

$$|\chi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |\psi_n\rangle \tag{6.66}$$

Die komplexen Zahlen c_n heißen Entwicklungskoeffizienten. Es sei angemerkt, dass die Schwierigkeit in der präzisen Definition der Konvergenz der Summe liegt.

Bestimmung der Koeffizienten:

Wir bilden

$$\langle \psi_m | \chi \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \underbrace{\langle \psi_m | \psi_n \rangle}_{\delta_{nm}} = c_m, \quad (6.67)$$

d.h.

$$c_m = \langle \psi_m | \chi \rangle = \int dx \psi_m^*(x) \chi(x). \quad (6.68)$$

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

Die Funktion $\chi(x)$ sei normiert, d.h. $\int dx |\chi(x)|^2 = 1$.

Dann folgt

$$\begin{aligned} \langle \chi | \chi \rangle &= \sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle \\ &= \sum_{nm} c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 = 1 \end{aligned} \quad (6.69)$$

und somit

$$\boxed{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1}. \quad (6.70)$$

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

Das Entwicklungstheorem aus Gleichung (6.65) ordnet der Funktion $\chi(x)$ eindeutig den Vektor $\{c_n\}$ zu: Isomorphismus von Funktionen und ∞ -dimensionalen Vektoren.

Die Gesamtheit der Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators kann aufgrund dieses Isomorphismus als ∞ -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 Eigenwert-Problem 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

$$\langle \chi | \chi \rangle = \int dx |\chi(x)|^2 = 1. \quad (6.71)$$

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

Postulat 3:

$$\langle \chi | \hat{F} \chi \rangle = \int dx \chi^*(x) \hat{F} \chi(x) \quad (6.72)$$

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

$$\hat{F} \psi_n = f_n \psi_n \quad ; \quad \chi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad \text{bzw.} \quad |\chi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (6.73)$$

Eingesetzt:

$$\begin{aligned} \langle \chi | \hat{F} \chi \rangle &= \sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{F} | \psi_m \rangle \\ &= \int dx \sum_{nm} c_n^* c_m f_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle \\ &= \sum_{nm} c_n^* c_m f_m \delta_{nm} \quad (\text{Orthonorm.}) \\ &= \sum_n |c_n|^2 f_n \end{aligned} \quad (6.74)$$

D.h.

$$\boxed{\langle \chi | \hat{F} \chi \rangle = \sum_n |c_n|^2 f_n} \quad (6.75)$$

Interpretation:

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

$$c_n = \langle \psi_n | \chi \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \chi(x) \quad (6.76)$$

ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass die Messung f_n liefern wird. Nur $|c_n|^2$ und die Eigenwerte f_n sind messbar; $c_n, |\psi_n\rangle$ und $|\chi\rangle$ nicht.

Wenn wir das Eigenwertproblem von \hat{F} gelöst haben, kennen wir sowohl die möglichen Messwerte f_n und nach Berechnung von $|c_n|^2 = |\langle \psi_n | \chi \rangle|^2$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Messergebnisse für jeden beliebigen Zustand χ . Daher die besondere Bedeutung des Eigenwertproblems in der Quantenmechanik.

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

$$c_n = \langle \psi_n | \psi_k \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \psi_k(x) = \delta_{nk} \quad (6.77)$$

$$\boxed{\langle \hat{F} \rangle = f_k} \quad (6.78)$$

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 gilt folgender Satz:

Wenn zwei Operatoren \hat{F} und \hat{G} kommutieren, d. h. wenn

$$[\hat{F}, \hat{G}] = 0, \quad (6.79)$$

dann und nur dann existiert ein Satz von Funktionen, der *gleichzeitig* ein Satz der Eigenfunktionen beider Operatoren ist.

Beweis:

Einfachheitshalber nehmen wir nichtentartete Eigenwerte an. Es sei

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n. \quad (6.80)$$

Dann gilt

$$\hat{F}(\hat{G}\psi_n) = \hat{F}\hat{G}\psi_n \stackrel{\text{Kommutativitat}}{=} \hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{G}f_n\psi_n = f_n\hat{G}\psi_n. \quad (6.81)$$

D.h.

$$\hat{F}(\hat{G}\psi_n) = f_n(\hat{G}\psi_n) \quad (6.82)$$

und damit gilt, dass $\hat{G}\psi_n$ ebenfalls Eigenfunktion von \hat{F} zum Eigenwert f_n ist.

Fur nichtentartete Eigenwerte gibt es aber nur eine solche Funktion, die bis auf eine als g bezeichnete Konstante festgelegt ist, d.h.

$$\hat{G}\psi_n = g\psi_n. \quad (6.83)$$

Damit ist ψ auch Eigenfunktion von \hat{G} .

Wenn umgekehrt gilt

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n, \quad (6.84)$$

$$\hat{G}\psi_n = g_n\psi_n, \quad (6.85)$$

dann folgt für eine beliebige Funktion χ

$$\begin{aligned}
\hat{F}\hat{G}\chi &= \hat{F}\hat{G}\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n \\
&= \sum_{n=1}^{\infty}c_n\hat{F}\hat{G}\psi_n = \sum_{n=1}^{\infty}c_n\hat{F}g_n\psi_n = \sum_{n=1}^{\infty}c_ng_n\hat{F}\psi_n \\
&= \sum_{n=1}^{\infty}c_ng_nf_n\psi_n = \sum_{n=1}^{\infty}c_nf_ng_n\psi_n \\
&= \sum_{n=1}^{\infty}c_nf_n\hat{G}\psi_n = \sum_{n=1}^{\infty}c_n\hat{G}f_n\psi_n = \sum_{n=1}^{\infty}c_n\hat{G}\hat{F}\psi_n \\
&= \hat{G}\hat{F}\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n = \hat{G}\hat{F}\chi
\end{aligned} \tag{6.86}$$

D.h. \hat{F} und \hat{G} kommutieren.

Physikalische Bedeutung:

Wenn ein quantenmechanisches 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 Quantenmechanik zusammen. Wir werden darauf zurückkommen.

7 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Da wir *abgeschlossene* quantenmechanische Systeme, d.h. isolierte Atome oder Moleküle betrachten, ist der Hamiltonoperator *zeitunabhängig* (Erhaltung der Energie). In diesem Fall kann die *zeitabhängige* Schrödingergleichung (Postulat 5) auf eine einfachere Gleichung, die *zeitunabhängige* Schrödingergleichung zurückgeführt werden.

Definition der *zeitunabhängigen Schrödingergleichung*:

Die zeitunabhängigen Schrödingergleichung ist die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators \hat{H} des Systems

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.1)$$

Der Hamiltonoperator ist der Operator der Energie des Systems. Die Eigenfunktionen ψ_n werden als Eigenzustände der zeitunabhängigen Schrödingergleichung bezeichnet. D.h. die reellen Eigenwerte E_n des Hamiltonoperators sind die möglichen Energiewerte des Systems. Sie sind in der Regel quantisiert.

Zu jeden E_n gehört eine *Zustandsfunktion* $\psi_n(x)$. Jede Messung der Energie für ein System in diesem Zustand wird exakt den Wert E_n liefern. Nun betrachten wir die zeitabhängige Schrödingergleichung für diesen Zustand.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) = \hat{H}\psi(x, t) \quad (7.2)$$

und entwickeln die Wellenfunktion $\psi(x, t)$ zu jedem Zeitpunkt t nach den Eigenzuständen ψ_n der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)\psi_n(x). \quad (7.3)$$

Es ist zu beachten, dass die Entwicklungskoeffizienten $c_n(t)$ jetzt zeitabhängig sind. Einsetzen der Entwicklung aus Gleichung (7.3) in die zeitabhängige Schrödingergleichung liefert

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)\psi_n(x) = \hat{H}\sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)\psi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)E_n\psi_n(x). \quad (7.4)$$

Multiplikation mit $\psi_m^*(x)$ und Integration über x führt zu

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)E_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle. \quad (7.5)$$

Mit der Orthogonalität $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{nm}$ folgt die Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_m(t) = E_m c_m(t) \quad (7.6)$$

für die Koeffizienten $c_m(t)$. Gleichung (7.6) ist eine Differentialgleichung erster Ordnung mit der Zeit als Variablen. Ihre Lösung ist durch

$$c_m(t) = c_m^0 e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} \quad \text{mit } c_m^0 \in \mathbb{C} \quad (7.7)$$

gegeben. Für $t = 0$ gilt

$$c_m(0) = c_m^0, \quad (7.8)$$

d.h. c_m^0 gibt den Wert der Funktion $c_m(t)$ zur Zeit $t = 0$ an. Damit ergibt sich für

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^0 \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}. \quad (7.9)$$

Für den Fall, dass ein bestimmtes $c_n^0 = 1$ und alle anderen aber gleich Null sind, vereinfacht sich Gleichung (7.9) zu

$$\boxed{\psi(x, t) = \psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}}, \quad (7.10)$$

d.h. die Zeitabhängigkeit eines Eigenzustandes ψ_n ist durch den Phasenfaktor $e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$ gegeben. Die zum Eigenzustand ψ_n gehörende *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* im Ortsraum ist durch

$$\begin{aligned} W_n(x) &= |\psi_n(x, t)|^2 \\ &= \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \psi_n^*(x) e^{i\frac{E_n}{\hbar}t} \\ &= |\psi_n(x)|^2 \end{aligned} \quad (7.11)$$

gegeben. $W_n(x)$ ist *zeitunabhängig*. Man nennt daher die ψ_n die *stationären Zustände* des Systems.

Beachte: die Wellenfunktion in Gleichung (7.10) 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 der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für die *Elektronenbewegung* in Atomen und Molekülen. Bei Molekülen werden dabei die Atomkerne festgehalten. Das Ziel ist die Bestimmung der Energien E_n und der stationären Wellenfunktionen ψ_n . Man erkennt jetzt die *zentrale Rolle des Eigenwertproblems* von hermiteschen Operatoren in der Quantenmechanik.

8 Die Unschärferelation

Wie bereits mehrfach betont, liefert die Quantenmechanik 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 *Erwartungswert* (Mittelwert) der Messgröße F für einen durch die Wellenfunktion ψ beschriebenen Zustand ist durch $\langle \psi | \hat{F} \psi \rangle$ gegeben (3. Postulat). Ein Maß für die *Schwankung* der Messwerte um den Mittelwert erhalten wir, indem wir bilden

$$\Delta F = \sqrt{\langle \psi | [\hat{F} - \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle]^2 \psi \rangle}. \quad (8.1)$$

Die Größe $(\Delta F)^2$, der Erwartungswert des Quadrats des Operators $\hat{F} - \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle$, heißt **Varianz** der Messgröße F . Man beachte, dass der Erwartungswert $\langle \psi | \hat{F} \psi \rangle$ eine Zahl ist. Es gilt

$$\begin{aligned} (\Delta F)^2 &= \langle \psi | [\hat{F} - \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle]^2 \psi \rangle \\ &= \langle \psi | [\hat{F}^2 - 2\hat{F} \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle + \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle^2] \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{F}^2 \psi \rangle - 2 \langle \psi | \hat{F} \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle \psi \rangle + \langle \psi | \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle^2 \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{F}^2 \psi \rangle - 2 \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle + \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{F}^2 \psi \rangle - \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle^2. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Dabei wurde $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ und die Tatsache, dass $\langle \psi | \hat{F} \psi \rangle$ eine Zahl ist, verwendet. Damit ist die **Unschärfe** ΔF durch

$$\Delta F = \sqrt{\langle \psi | \hat{F}^2 \psi \rangle - \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle^2} \quad (8.3)$$

gegeben. 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 sogenannte *allgemeine Unschärferelation*

$$\boxed{\Delta F \Delta G \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi | [\hat{F}, \hat{G}] \psi \rangle \right|}. \quad (8.4)$$

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

Der Beweis von Gleichung (8.4) ist etwas technischer Natur und soll hier übergangen werden.

Wir erhalten aus Gleichung (8.4) die berühmte **Heisenbergsche Unschärfere-lation** für Ort und Impuls, wenn wir \hat{x}, \hat{p}_x betrachten. Es ist

$$\hat{p}_x \hat{x} \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi(x) = \frac{\hbar}{i} (\psi(x) + x \psi'(x)) \quad (8.5)$$

$$\hat{x} \hat{p}_x \psi(x) = x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) = \frac{\hbar}{i} x \psi'(x) \quad (8.6)$$

$$(\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x) \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \psi(x). \quad (8.7)$$

$$\boxed{[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar} \quad (8.8)$$

Damit erhalten wir mit $\langle \psi | \psi \rangle = 1$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} |\langle \psi | [\hat{p}_x, \hat{x}] \psi \rangle| &= \frac{1}{2} |\langle \psi | -i\hbar \psi \rangle| = \frac{1}{2} |-i\hbar \langle \psi | \psi \rangle| \\ &= \frac{1}{2} |-i\hbar| = \frac{1}{2} \hbar. \end{aligned} \quad (8.9)$$

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (8.10)$$

Dies ist die *Heisenbergsche Unschärferelation*, die eine zentrale Rolle in der Entwicklung der Quantenmechanik gespielt hat, insbesondere bei 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 sind:

$$\hat{x}, \hat{y} \quad \hat{p}_x, \hat{p}_y \quad \hat{x}, \hat{p}_y \quad \text{etc. ,}$$

d.h. es ist möglich, gleichzeitig z.B. die x -Koordinate eines quantenmechanischen Teilchens und seinen Impuls in y -Richtung genau zu bestimmen.

9 Das EHRENFEST-Theorem

Wir haben die Quantenmechanik als völlig neuen Formalismus eingeführt. Es stellt sich natürlich die Frage, wie die Quantenmechanik 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 von der Größenordnung \hbar und für makroskopische Systeme vernachlässigbar.

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}). \quad (9.1)$$

Wir betrachten den Erwartungswert von \hat{x}

$$\langle \psi(t) | \hat{x} \psi(t) \rangle = \int dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t) \quad (9.2)$$

und bilden

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{x} \psi(t) \rangle = \int dx \left\{ \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} x \psi(x, t) + \psi^*(x, t) x \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial x}{\partial t}}_{=0} \right\}. \quad (9.3)$$

Mit

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi(x, t) \quad (9.4)$$

und

$$\frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left(\hat{H} \psi(x, t) \right)^* \quad (9.5)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{x} \psi(t) \rangle &= \frac{i}{\hbar} \int dx \left\{ \left(\hat{H} \psi(x, t) \right)^* x \psi(x, t) - \psi^*(x, t) x \hat{H} \psi(x, t) \right\} \\
&= \frac{i}{\hbar} \int dx \left\{ \psi^*(x, t) \hat{H} x \psi(x, t) - \psi^*(x, t) x \hat{H} \psi(x, t) \right\} \quad (9.6) \\
&= \frac{i}{\hbar} \int dx \psi^*(x, t) \left[\hat{H}, \hat{x} \right] \psi(x, t).
\end{aligned}$$

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

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{F} \psi(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \int dx \psi^*(x, t) \left[\hat{H}, \hat{F} \right] \psi(x, t) = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | \left[\hat{H}, \hat{F} \right] \psi(t) \rangle}. \quad (9.7)$$

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}). \quad (9.8)$$

Es gilt im Allgemeinen

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (9.9)$$

und damit im Speziellen

$$[\hat{H}, \hat{x}] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{x} \right] + [V(\hat{x}), \hat{x}], \quad (9.10)$$

sowie

$$[V(\hat{x}), \hat{x}] = V(\hat{x})\hat{x} - \hat{x}V(\hat{x}) = 0 \quad (9.11)$$

und

$$\begin{aligned}
[\hat{p}^2, \hat{x}] &= \hat{p}^2 \hat{x} - \hat{x} \hat{p}^2 = \hat{p}^2 \hat{x} - \hat{p} \hat{x} \hat{p} + \hat{p} \hat{x} \hat{p} - \hat{x} \hat{p}^2 \\
&= \hat{p} (\hat{p} \hat{x} - \hat{x} \hat{p}) + (\hat{p} \hat{x} - \hat{x} \hat{p}) \hat{p} = \hat{p} [\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{x}] \hat{p}.
\end{aligned} \quad (9.12)$$

Mit

$$[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar \quad (9.13)$$

ergibt sich

$$[\hat{p}^2, \hat{x}] = -2i\hbar \hat{p} \quad (9.14)$$

und damit

$$\left[\hat{H}, \hat{x} \right] = \frac{1}{2m} \left[\hat{p}^2, \hat{x} \right] = -i\hbar \frac{\hat{p}}{m}. \quad (9.15)$$

Einsetzen von Gleichung (9.15) in Gleichung (9.6) liefert schließlich:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{x} \psi(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} (-i\hbar) \frac{\langle \psi(t) | \hat{p} \psi(t) \rangle}{m} \quad \hbar \text{ fällt weg!} \quad (9.16)$$

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle = \frac{\langle \psi(t) | \hat{p} | \psi(t) \rangle}{m}}. \quad (9.17)$$

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

Wir betrachten nun die Änderung des Impulses:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{p} \psi(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | \left[\hat{H}, \hat{p} \right] \psi(t) \rangle. \quad (9.18)$$

Für den Kommutator gilt

$$\left[\hat{H}, \hat{p} \right] = [V(\hat{x}), \hat{p}] = V(\hat{x})\hat{p} - \hat{p}V(\hat{x}) \quad (9.19)$$

da

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{p} \right] = 0. \quad (9.20)$$

Mit

$$V(\hat{x})\hat{p}\psi(x) = \frac{\hbar}{i} V(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (9.21)$$

und

$$\hat{p}V(\hat{x})\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} V(x)\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \psi + \frac{\hbar}{i} V(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (9.22)$$

folgt

$$[V(\hat{x}), \hat{p}] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \quad (9.23)$$

und damit

$$\boxed{\left[\hat{H}, \hat{p} \right] = i\hbar V'(\hat{x})} \quad (9.24)$$

mit

$$V'(\hat{x}) = \frac{\partial}{\partial x} V(x). \quad (9.25)$$

Damit erhalten wir für die Änderung des Erwartungswertes des Impulses

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{p}\psi(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} i\hbar \left\langle \psi(t) \left| \left(\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right) \psi(t) \right. \right\rangle \quad \hbar \text{ fällt weg!} \quad (9.26)$$

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{p}\psi(t) \rangle = - \langle \psi(t) | V'(\hat{x})\psi(t) \rangle}. \quad (9.27)$$

Die Änderung des Mittelwertes des Impulses ist gleich der "Kraft". Wird Gleichung (9.17) nach der Zeit differenziert, mit m multipliziert und in Gleichung (9.27) eingesetzt ergibt sich

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \psi(t) | \hat{x}\psi(t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{p}\psi(t) \rangle \stackrel{(9.27)}{=} - \langle \psi(t) | V'(\hat{x})\psi(t) \rangle \quad (9.28)$$

$$\boxed{m \frac{d^2}{dt^2} \langle \psi(t) | \hat{x}\psi(t) \rangle = - \langle \psi(t) | V'(\hat{x})\psi(t) \rangle}. \quad (9.29)$$

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

Bemerkung: Die Zeitabhängigkeit steckt in der Wellenfunktion $\psi(x, t)$: der Operator \hat{x} ist zeitunabhängig. Dies ist das sogenannte "*Schrödingerbild*" der Quantenmechanik. Alternativ (und völlig äquivalent) gibt es das sogenannte "*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

Inhalt

10	Eindimensionale Bewegungen	61
11	Das Teilchen im Kasten	67
12	Der Tunneleffekt	71

10 Eindimensionale Bewegungen

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

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (10.1)$$

gegeben. Der zugehörige quantenmechanische Hamiltonoperator wird durch den Ersatz der Ortskoordinate x durch den Ortsoperator

$$\hat{x} = x \quad (10.2)$$

und des Impulses p durch den Impulsoperator

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (10.3)$$

erhalten:

$$\hat{H}(\hat{x}, \hat{p}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (10.4)$$

und damit

$$\hat{H}(\hat{x}, \hat{p}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(\hat{x}). \quad (10.5)$$

Damit ergibt sich die zeitabhängige *Schrödingergleichung*:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t). \quad (10.6)$$

Die *zeitunabhängige Schrödingergleichung* (\hat{H} ist zeitunabhängig) lautet

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = E \psi(x). \quad (10.7)$$

Die Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung ergeben sich zu

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (10.8)$$

Wir betrachten in diesem Kapitel besonders einfache Beispiele für $V(x)$. Das einfachste Problem ist sicher die freie Bewegung, d.h. die Beschreibung eines **freien Teilchens**, das durch

$$V(x) = 0 \quad (10.9)$$

charakterisiert ist. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung vereinfacht sich damit zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x) \quad (E \geq 0), \quad (10.10)$$

(für $E < 0$ gibt es keine physikalisch sinnvollen Lösungen, siehe unten)

d.h. die 2. Ableitung muss der Funktion selbst proportional sein. Die Proportionalitätskonstante muss dabei negativ sein. Diese Eigenschaft haben die Funktionen $\sin(kx)$, $\cos(kx)$ und $e^{\pm ikx}$, denn es gilt:

$$\frac{d}{dx} \sin(kx) = k \cos(kx); \quad \frac{d^2}{dx^2} \sin(kx) = -k^2 \sin(kx); \quad (10.11)$$

$$\frac{d}{dx} \cos(kx) = -k \sin(kx); \quad \frac{d^2}{dx^2} \cos(kx) = -k^2 \cos(kx); \quad (10.12)$$

$$\frac{d}{dx} e^{\pm ikx} = \pm ike^{\pm ikx}; \quad \frac{d^2}{dx^2} e^{\pm ikx} = -k^2 e^{\pm ikx}. \quad (10.13)$$

Die Schrödingergleichung (10.10) ist eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung und hat als solche zwei linear unabhängige Lösungen. Wir können entweder den Satz $\{\sin(kx), \cos(kx)\}$ oder den Satz $\{e^{ikx}, e^{-ikx}\}$ wählen. Die beiden Funktionsätze gehen durch Linearkombination mit komplexen Koeffizienten ineinander über.

Für den Ausdruck

$$\psi(x) = A e^{\pm ikx} \quad (10.14)$$

folgt durch Einsetzen in die Schrödingergleichung (10.10)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} A (-k^2) e^{\pm ikx} = E A e^{\pm ikx}, \quad (10.15)$$

d.h.

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E. \quad (10.16)$$

Für $E \geq 0$ folgt

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (10.17)$$

Für $E < 0$ würde

$$k = \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m(-E)} \quad (10.18)$$

folgen. Durch Einsetzen von Gleichung (10.18) in Gleichung (10.14) würden sich als Lösungen $Ae^{-\kappa x}$ und $Ae^{\kappa x}$ mit reellem $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)}$ ergeben. Für $x \rightarrow -\infty$ und $x \rightarrow +\infty$ würden die Lösungen gegen unendlich gehen und sind daher nicht zulässig. Hieraus folgt, dass die Energie nicht negativ sein darf: $E \geq 0$.

Interpretation: Die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (10.19)$$

hat für jedes (positive) E zwei Lösungen:

$$\psi(x) = A e^{\pm ikx} \quad \text{mit } k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (10.20)$$

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

$$\psi(x, t) = A e^{\pm ikx} e^{-i(\frac{E}{\hbar})t}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (10.21)$$

Mit $\omega = \frac{E}{\hbar}$ ergibt sich

$$\psi_+(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} = A (\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)) \quad (10.22)$$

$$\psi_-(x, t) = A e^{i(-kx - \omega t)} = A (\cos(-kx - \omega t) + i \sin(-kx - \omega t)) \quad (10.23)$$

Dies sind *periodische* Funktionen in x und t :

$\psi_+(x, t)$ ist eine Welle, die in positiver x -Richtung läuft,

$\psi_-(x, t)$ ist eine Welle, die in negativer x -Richtung läuft.

Dies zeigt sich, wenn wir $\psi_{\pm}(x, t)$ als

$$\psi_+(x, t) = A e^{ik(x - (\frac{\omega}{k})t)} \quad (10.24)$$

und

$$\psi_-(x, t) = A e^{-ik(x + (\frac{\omega}{k})t)} \quad (10.25)$$

schreiben. Für $t = 0$ ergibt sich

$$\psi_{\pm}(x, 0) = A e^{\pm ikx}. \quad (10.26)$$

Dies ist eine periodische Funktion bzw. eine Welle der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, da

$$e^{\pm ik(x+n\lambda)} = e^{\pm ikx} e^{\pm ikn\lambda} = e^{\pm ikx} e^{\pm in2\pi} = e^{\pm ikx} \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z}. \quad (10.27)$$

Da die Funktion $f(x-a)$ die um a und $f(x+a)$ die um $-a$, bezüglich der x -Achse, verschobene Funktion $f(x)$ darstellt, laufen $\psi_{\pm}(x, t)$ pro Zeiteinheit um

$$v_S = \frac{\omega}{k} = \frac{\omega\lambda}{2\pi} = \nu\lambda = \frac{\lambda}{T} \quad (10.28)$$

nach rechts $[\psi_+(x, t)]$ bzw. links $[\psi_-(x, t)]$. Dabei ist $T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{1}{\nu}$ die Schwingungsdauer der Wellen $\psi_{\pm}(x, t)$ und $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ die Frequenz der Schwingung. Die Geschwindigkeit v_S ist die sogenannte Phasengeschwindigkeit. Dies zeigt sich auch, wenn wir die Knoten, d.h. die Nullstellen, von $\text{Re}(\psi_+(x, t))$, d.h. des Realteils von $\psi_+(x, t)$ betrachten. Es gilt

$$\cos(kx - \omega t) = 0 \quad (10.29)$$

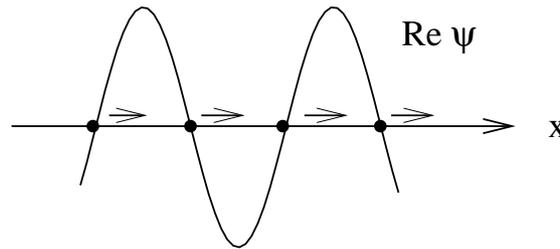
$$\text{für } kx - \omega t = \pm \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.30)$$

d.h. die Positionen x_n der Knoten sind

$$kx_n = \pm \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi + \omega t, \quad (10.31)$$

bzw. mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $v_s = \frac{\omega}{k}$

$$x_n = \pm \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{4} \right) \lambda + v_s t. \quad (10.32)$$



D.h. die Knoten bewegen sich in Richtung *positiver* x mit wachsendem t . Entsprechend gilt für $\psi_-(x, t)$:

$$-kx - \omega t = \pm \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \quad (10.33)$$

und die Positionen der Knoten x_n sind

$$kx_n = \mp \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi - \omega t, \quad (10.34)$$

bzw.

$$x_n = \mp \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{4} \right) \lambda - v_s t, \quad (10.35)$$

d.h. die Knoten bewegen sich in Richtung *negativer* x .

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

$$\boxed{\psi(x, t) = (Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}\right)t}, \quad A, B \text{ komplexe Konstanten.}} \quad (10.36)$$

Die Quantenmechanik beschreibt also *Materiewellen*. Die Wellenfunktion für ein freies Teilchen ist eine Welle. Man könnte nun die Schrödingergleichung für das sogenannte 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 Eigenwertgleichung für die Energie. $\psi(x)$ beschreibt also ein Teilchen mit *scharfer Energie*, d.h. jede (beliebig genaue) Messung der Energie wird den Wert E liefern.

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

Wir bilden

$$\hat{p}\psi_{\pm}(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi_{\pm}(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} A e^{\pm ikx} = \frac{\hbar}{i} A (\pm ik) e^{\pm ikx}, \quad (10.37)$$

d.h.

$$\hat{p}\psi_{\pm}(x) = \pm(\hbar k)\psi_{\pm}(x). \quad (10.38)$$

$\psi_{\pm}(x)$ ist also Eigenfunktion des Impulsoperators mit dem Eigenwert $\pm(\hbar k)$. $\psi_{\pm}(x)$ 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.

$$[\hat{H}, \hat{p}] = 0. \quad (10.39)$$

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

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

$$|\psi_{\pm}(x)|^2 = |A|^2 |e^{\pm ikx}|^2 = |A|^2 = \text{const.} \quad (10.40)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_{\pm}(x)|^2 = \infty, \quad (10.41)$$

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 Δp ist nicht exakt gleich Null. Diese realistischere Situation wird beschrieben durch sogenannte *Wellenpakete*. Die Funktion

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk f(k) e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (10.42)$$

mit

$$\omega_k = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (10.43)$$

ist ein Beispiel für ein Wellenpaket. Sie ist keine Eigenfunktion von \hat{H} und \hat{p} , d.h. ΔE und Δp sind nicht Null. Wellenpakete sind normierbar, wenn die Funktion $f(k)$ bestimmte Eigenschaften erfüllt. Insbesondere wenn $f(k)$ normierbar ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Endlichkeit des Integrals $\int_{-\infty}^{\infty} dk f(k)$.

11 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

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & x \leq 0, x \geq a. \end{cases} \quad (11.1)$$

$V = \infty$ 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

$$\psi(0) = \psi(a) = 0. \quad (11.2)$$

Dieses sind sogenannte **Randbedingungen** an die Wellenfunktion $\psi(x)$.

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (11.3)$$

mit der Randbedingung aus Gleichung (11.2). Gegenüber dem vorangegangenen Beispiel hat sich also nicht die Schrödingergleichung, sondern die Randbedingung geändert.

Die Lösung kennen wir

$$\begin{aligned} \psi(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ &= A(\cos(kx) + i\sin(kx)) + B(\cos(kx) - i\sin(kx)) \\ &= (A+B)\cos(kx) + i(A-B)\sin(kx) \end{aligned} \quad (11.4)$$

mit $\hbar k = \sqrt{2mE}$ und $E > 0$. Mit der ersten Randbedingung $\psi(0) = 0$ folgt mit $\cos(0) = 1$ und $\sin(0) = 0$ für alle k

$$A + B = 0 \quad , \text{ d.h. } B = -A \quad (11.5)$$

und damit

$$\psi(x) = 2iA \sin(kx) \quad (11.6)$$

oder

$$\psi(x) = C \sin(kx) \quad (11.7)$$

mit der neuen Konstante $C = 2iA$. Die zweite Randbedingung $\psi(a) = 0$ für alle k erfordert wegen $\sin(n\pi) = 0$ für $n \in \mathbb{Z}$

$$ka = n\pi \quad \text{oder} \quad k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z}. \quad (11.8)$$

Da

$$\sin(-kx) = -\sin(kx) \quad (11.9)$$

und sich die Funktion $\sin(-kx)$ damit nur um den Faktor -1 von der Funktion $\sin(kx)$ unterscheidet und $\sin(0 \cdot x) \equiv 0$ keine normierbare und damit gültige Wellenfunktion darstellt, ergeben sich die Lösungen

$$\boxed{\psi_n(x) = C_n \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) = C_n \sin(k_n x), \quad n \in \mathbb{N}} \quad (11.10)$$

mit $k_n = \frac{n\pi}{a}$. Die zugehörigen Energien sind durch

$$E = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad (11.11)$$

d.h.

$$E = \frac{\hbar^2 \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2}{2m}, \quad (11.12)$$

bzw.

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}} \quad (11.13)$$

gegeben.

Interpretation:

Die $\psi_n(x)$ sind Eigenfunktionen von \hat{H} mit den Eigenwerten E_n . Im Zustand ψ_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 Eigenfunktionen des Impulsoperators, da $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$ nicht mehr mit \hat{p} kommutiert. Δp ist also $\neq 0$.

Bemerkungen:

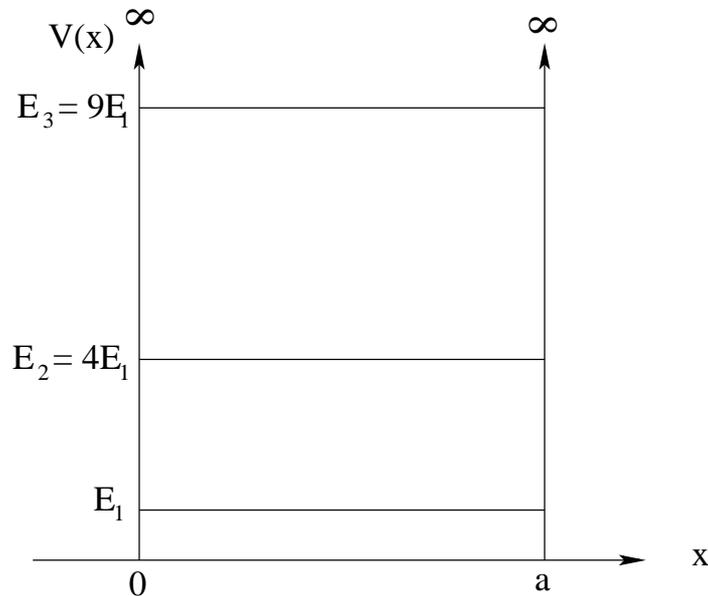
Die ganze Zahl $n = 1, 2, 3, \dots$ heißt **Quantenzahl**. Sie numeriert die Energieniveaus E_n .

Die Konstante C_n wird so bestimmt, dass ψ_n normiert ist, d.h.

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 \quad (11.14)$$

gilt.

Schematisch:



Elektronen in Halbleiter-Nanostrukturen, sogenannten *Quantendots*, können näherungsweise als "Teilchen im Kasten" beschrieben werden. Hierzu ist allerdings eine dreidimensionale Verallgemeinerung nötig. Einige Grundbegriffe können jedoch auch am vereinfachten Beispiel des "1-dimensionalen Quantendots", d.h. eines "Teilchens im Kasten" verstanden werden.

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

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (11.15)$$

Die Energie ist also *immer positiv*, im Gegensatz zur klassischen Mechanik, bei der das Teilchen im Kasten ruhen kann, also $E = 0$ ist. Die Lokalisierung in x erzwingt eine endliche Impulsunschärfe Δp , 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 $E_1 \rightarrow 0$ und der Übergang zur klassischen Mechanik wird erhalten. Dem entspricht, dass für große Partikel keine Diskretisierung der Energien mehr beobachtet wird.

Der nächst höhere Energiezustand E_3 kann durch Anregung (Energiezufuhr z.B. durch elektromagnetische Strahlung oder thermische Bewegung) erreicht werden. Der Quantenpunkt kann dann spontan in den Grundzustand E_1 zurückfallen. Dabei wird ein Lichtquant mit der Energie

$$\Delta E = E_3 - E_1 = \frac{4\hbar^2 \pi^2}{ma^2} \quad (11.16)$$

emittiert. Die Frequenz der so entstehenden Strahlung ist gemäß $h\nu = \Delta E$ direkt von der Größe des Quantendots abhängig. Neben materialspezifischen Parametern bestimmt also die Größe des Quantendots die Farbe (bzw. das Farbspektrum) eines Nanoteilchens.

Die charakteristischen Farben und die geringe Größe von Quantendots machen sie zu idealen Farbpigmenten. In der Biologie werde sie oft als "Marker" eingesetzt, um einzelne Zellen farblich zu markieren, ohne dabei deren Funktion zu stören.

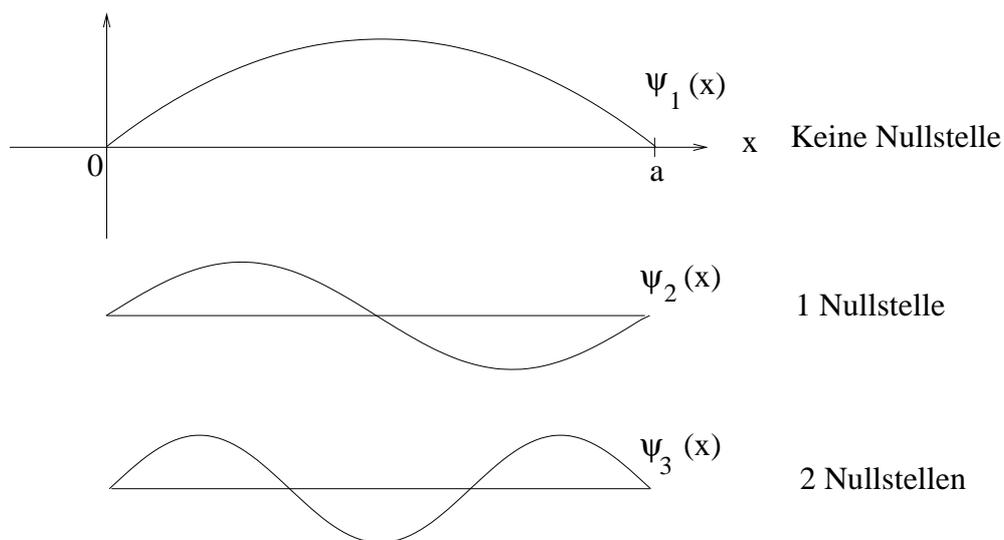
Die energetisch niedrigsten *Eigenfunktionen* des Hamiltonoperators, d.h. die Eigenfunktionen zu $n = 1, 2, 3$ sind:

$$\psi_1(x) = C_1 \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad (11.17)$$

$$\psi_2(x) = C_2 \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \quad (11.18)$$

$$\psi_3(x) = C_3 \sin\left(\frac{3\pi}{a}x\right) \quad (11.19)$$

Qualitativ:



Die Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ haben also $(n - 1)$ Nullstellen und n Extrema. Die zugehörige Teilchendichte $|\psi_n(x)|^2$ hat ebenfalls $(n - 1)$ Nullstellen und n Maxima.

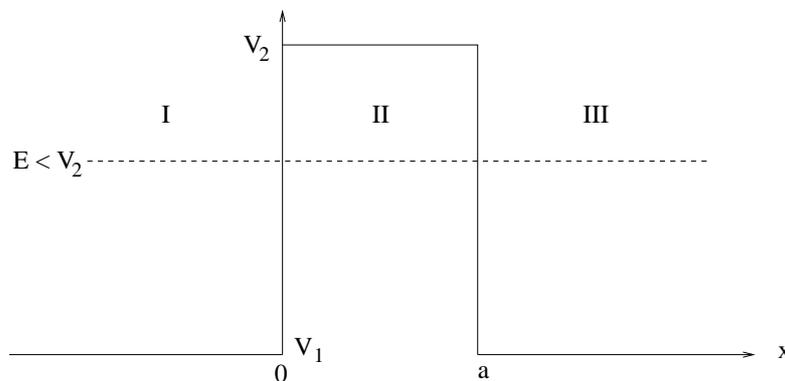
Obwohl das Problem extrem idealisiert ist, sind viele qualitative Eigenschaften dieses Modells charakteristisch für das Problem eines gebundenen quantenmechanischen Teilchens, z.B. Quantisierung, Knoteneigenschaften der Wellenfunktion, usw.

12 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, da die kinetische Energie negativ sein müsste. Man spricht von "*klassisch verbotenen Bereichen*". Quantenmechanisch kann das Teilchen solche Bereiche mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchdringen: dies ist der sogenannte *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 und III ist die zugehörige zeitunabhängige Schrödingergleichung durch

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_1 \right] \psi_{\text{I/III}}(x) = E \psi_{\text{I/III}}(x) \quad (12.1)$$

bzw.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_{\text{I/III}}(x) = [E - V_1] \psi_{\text{I/III}}(x) \quad (12.2)$$

gegeben. Die Wellenfunktionen $\psi_{\text{I}}(x)$ und $\psi_{\text{III}}(x)$ sind durch die Wellenfunktionen eines freien Teilchens

$$\psi_{\text{I}}(x) = A_{\text{I}} e^{ikx} + B_{\text{I}} e^{-ikx} \quad (12.3)$$

$$\psi_{\text{III}}(x) = A_{\text{III}} e^{ikx} + B_{\text{III}} e^{-ikx} \quad (12.4)$$

mit

$$k = \left(\frac{2m(E - V_1)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12.5)$$

gegeben. Im Bereich II gilt entsprechend

$$\psi_{\text{II}}(x) = A_{\text{II}}e^{ik_{\text{II}}x} + B_{\text{II}}e^{-ik_{\text{II}}x} \quad (12.6)$$

mit

$$k_{\text{II}} = i \left(\frac{2m(V_2 - E)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (12.7)$$

Wegen $E < V_2$, d.h. mit

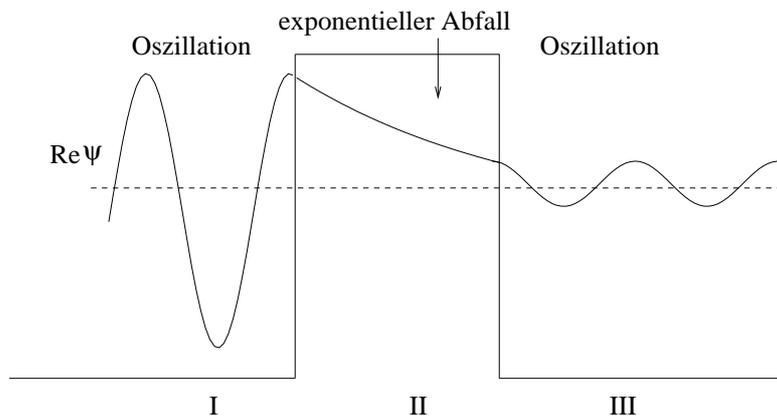
$$\kappa = \left(\frac{2m(V_2 - E)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12.8)$$

ergibt sich

$$\psi_{\text{II}}(x) = A_{\text{II}}e^{-\kappa x} + B_{\text{II}}e^{\kappa x}, \quad (12.9)$$

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

Qualitativ:



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

$$P = \frac{|\psi_{\text{III}}(x)|^2}{|\psi_{\text{I}}(x)|^2}. \quad (12.10)$$

Die Rechnung liefert näherungsweise

$$P \approx e^{-\tau} \quad (12.11)$$

$$\text{mit } \tau = \frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_2 - E)}. \quad (12.12)$$

P hängt also exponentiell von der *Dicke der Barriere*, der *Wurzel aus der Masse*, und der *Wurzel aus der Energiedifferenz* $V_2 - E$ ab. 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

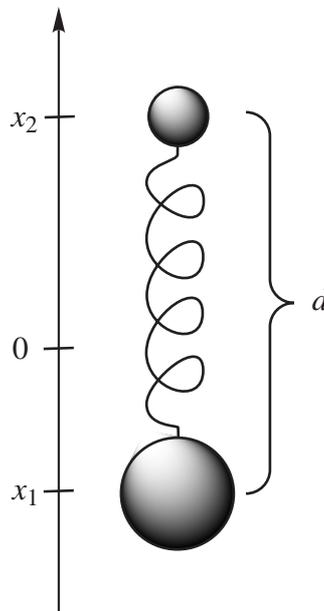
Inhalt

13	Hamiltonoperator	75
14	Lösung der Schrödingergleichung	78
15	Eigenschaften der Lösungen	86

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. die Unschärferelation, vollständige Zustandssysteme oder der Zusammenhang zwischen quantenmechanischer und klassischer Beschreibung.

13 Hamiltonoperator

Wir betrachten zunächst als Modell für ein zweiatomiges Molekül zwei durch eine Feder verbundene Gewichte der Massen m_1 und m_2 . Schwerkraft und Reibung seien vernachlässigt.



Der Gleichgewichtsabstand sei d . Der Massenschwerpunkt liege fest im Koordinatenursprung und das System sei fest entlang der x -Achse ausgerichtet. Dann gilt für die Positionen x_1 und x_2 der beiden Massen

$$m_1 x_1 + m_2 x_2 = 0. \quad (13.1)$$

Entsprechend gilt für die zu x_1 und x_2 gehörenden Geschwindigkeiten v_1 und v_2

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = 0, \quad (13.2)$$

bzw.

$$v_2 = -\frac{m_1}{m_2} v_1. \quad (13.3)$$

Wir führen als neue Koordinate die Auslenkung aus dem Gleichgewichtsabstand

$$x = x_2 - x_1 - d \quad (13.4)$$

ein. Die zugehörige Geschwindigkeit ist durch

$$\begin{aligned} \dot{x} = v &= \dot{x}_2 - \dot{x}_1 = v_2 - v_1 \\ &= -\frac{m_1}{m_2}v_1 - v_1 \\ &= -\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right)v_1 \end{aligned} \quad (13.5)$$

gegeben. Damit gilt

$$v_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2}v, \quad v_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}v. \quad (13.6)$$

Die kinetische Energie T ergibt sich zu

$$\begin{aligned} T &= \frac{m_1}{2}v_1^2 + \frac{m_2}{2}v_2^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1m_2^2 + m_2m_1^2}{(m_1 + m_2)^2}v^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}v^2 \\ &= \frac{m}{2}v^2 = \frac{p^2}{2m} \end{aligned} \quad (13.7)$$

mit der reduzierten Masse

$$m = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \quad (13.8)$$

und dem Impuls

$$p = mv = m\dot{x}. \quad (13.9)$$

Die Potentielle Energie V folgt aus dem Hookeschen Gesetz

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2, \quad (13.10)$$

wobei k die Federkonstante sei und

$$-\frac{dV(x)}{dx} = -kx \quad (13.11)$$

die Kraft gemäß dem Hookeschen Gesetz darstellt.

Die *Gesamtenergie*, d.h. die Hamiltonfunktion des Systems ist damit durch

$$\begin{aligned} H(p, x) &= T(p) + V(x) \\ &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (p = m\dot{x}) \end{aligned} \quad (13.12)$$

gegeben. Der Übergang zur Quantenmechanik ergibt sich wieder durch den Ersatz klassischer durch quantenmechanische Operatoren

$$x \rightarrow \hat{x} = x \quad (13.13)$$

$$p \rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}. \quad (13.14)$$

Dies liefert den *Hamiltonoperator des eindimensionalen Oszillators*:

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2}. \quad (13.15)$$

14 Lösung der Schrödingergleichung

Der Ansatz

$$\boxed{\psi_n(x, t) = w_n(x)e^{-i\left(\frac{E_n}{\hbar}\right)t}} \quad (14.1)$$

führt mit dem Hamiltonoperator aus Gleichung (13.15) des harmonischen Oszillators zur *zeitunabhängigen Schrödingergleichung*

$$\boxed{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right\} w_n(x) = E_n w_n(x)}. \quad (14.2)$$

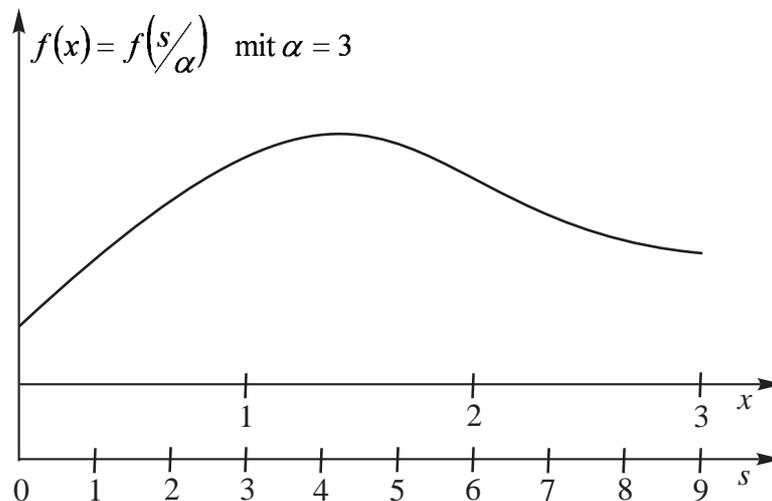
Dabei numeriert n die Energieeigenwerte E_n und Eigenfunktionen w_n . Die Schrödingergleichung (14.2) ist wieder eine *Eigenwertgleichung*.

Die Lösung von Gleichung (14.2) erfordert mehrere Umformungen. Wir führen zunächst eine *dimensionslose Koordinate*

$$\boxed{s = \alpha x} \quad (14.3)$$

mit einer Konstante α ein. Um die Ableitungen $\frac{d}{dx}$ im Hamiltonoperator durch entsprechende Ableitungen $\frac{d}{ds}$ zu ersetzen, betrachten wir eine Funktion $f(x) = f\left(\frac{s}{\alpha}\right)$ mit $s = \alpha x$ bzw. $x = \frac{s}{\alpha}$. Für die Ableitung $\frac{d}{dx}f(x)$ ergibt sich

$$\frac{d}{dx}f(x) = \frac{df\left(\frac{s}{\alpha}\right)}{ds} \frac{ds}{dx} = \alpha \frac{d}{ds}f\left(\frac{s}{\alpha}\right), \text{ d.h. } \frac{d}{dx} = \alpha \frac{d}{ds}. \quad (14.4)$$



In der Abbildung zeigt sich, dass eine Längeneinheit zu s nur ein Drittel der Längeneinheit zu x ausmacht, wenn $\alpha = 3$ ist. Deshalb ist in diesem Beispiel der Wert der Koordinate s am gleichen Punkt der Ordinate dreimal so groß wie der Wert der Koordinate x . Die Änderung der Funktion pro Längeneinheit von s , d.h. $\frac{df}{ds}$, ist nur ein Drittel so groß wie die Änderung der Funktion pro Längeneinheit von x , d.h. $\frac{df}{dx}$. Damit gilt im obigen Beispiel $\frac{df}{ds} = \frac{1}{3} \frac{df}{dx}$ bzw. $\frac{df}{dx} = 3 \frac{df}{ds}$. Aus

$$\frac{d}{dx} = \alpha \frac{d}{ds} \quad (14.5)$$

folgt

$$\frac{d^2}{dx^2} = \alpha^2 \frac{d^2}{ds^2}. \quad (14.6)$$

Wir setzen in die Schrödingergleichung (14.2) jetzt

$$w_n(x) = w_n\left(\frac{s}{\alpha}\right) = u_n(s) \quad (14.7)$$

und

$$x = \frac{s}{\alpha} \quad (14.8)$$

ein, ersetzen

$$\frac{d^2}{dx^2} \text{ durch } \alpha^2 \frac{d^2}{ds^2} \quad (14.9)$$

und erhalten

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 \frac{d^2}{ds^2} u_n(s) + \frac{1}{2} k \frac{1}{\alpha^2} s^2 u_n(s) - E_n u_n(s) = 0. \quad (14.10)$$

Wir wählen

$$\alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}}. \quad (14.11)$$

Damit hat α die Dimension des Inversen einer Länge und $s = \alpha x$ ist dimensionslos, da x die Dimension Länge hat. Damit ergibt sich

$$-\frac{\hbar\sqrt{k}}{2\sqrt{m}} u_n''(s) + \frac{\hbar\sqrt{k}}{2\sqrt{m}} s^2 u_n(s) - E_n u_n(s) = 0. \quad (14.12)$$

Dabei haben wir $u_n''(s) = \frac{d^2}{ds^2} u_n(s)$ verwendet. Multiplikation mit $-\frac{2\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{k}}$ liefert

$$u_n''(s) + (\lambda_n - s^2) u_n(s) = 0 \quad (14.13)$$

mit

$$\lambda_n = \frac{2\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{k}} E_n. \quad (14.14)$$

Die Energie wird damit in Einheiten von $\frac{\hbar\sqrt{k}}{2\sqrt{m}}$ gemessen. Da $\frac{\hbar\sqrt{k}}{2\sqrt{m}}$ die Dimension Energie hat, ist λ_n dimensionslos.

Zur **Lösung der Differentialgleichung** betrachten wir nun Gleichung (14.13) für $s \rightarrow \pm\infty$. In diesem Limes können wir λ_n gegen s^2 vernachlässigen. Damit ergibt sich

$$u_n'' - s^2 u_n = 0. \quad (14.15)$$

Der Einfachheit halber haben wir in Gleichung (14.15) sowie gelegentlich in den folgenden Gleichungen die Koordinate s nicht explizit aufgeführt. Gleichung (14.15)

ist eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung. Wir machen folgenden Ansatz zur Lösung

$$u_n(s) = e^{-cs^2} \quad (14.16)$$

$$u_n'(s) = -2cse^{-cs^2} \quad (14.17)$$

$$u_n''(s) = -2ce^{-cs^2} + 4c^2s^2e^{-cs^2} \quad (14.18)$$

und betrachten weiter $s \rightarrow \pm\infty$. Einsetzen des Ansatzes in die Differentialgleichung (14.15) liefert

$$4c^2s^2e^{-cs^2} - \underbrace{2ce^{-cs^2}}_{\ll s^2e^{-cs^2} \text{ für } s \rightarrow \infty} - s^2e^{-cs^2} = 0. \quad (14.19)$$

Es folgt

$$4c^2 - 1 = 0 \quad (14.20)$$

und damit

$$\boxed{c = \pm \frac{1}{2}}, \quad (14.21)$$

da $s^2e^{-cs^2} \neq 0$.

Die Lösung $e^{+\frac{1}{2}s^2}$ wäre nicht normierbar, da $\lim_{s \rightarrow \pm\infty} e^{+\frac{1}{2}s^2} = \infty$ und kommt somit für große oder kleine s nicht in Frage. Damit bleibt $u_n(s) = e^{-\frac{1}{2}s^2}$, das die Differentialgleichung (14.15) und damit auch die vollständige Differentialgleichung (14.13) im Limes $s \rightarrow \pm\infty$ erfüllt.

Dies führt zu dem *Ansatz*

$$\boxed{u_n(s) = N_n e^{-\frac{s^2}{2}} H_n(s)} \quad (14.22)$$

für die vollständige Differentialgleichung. N_n ist dabei ein Normierungsfaktor. Es folgt

$$u_n' = N_n(-s)e^{-\frac{s^2}{2}} H_n + N_n e^{-\frac{s^2}{2}} H_n' \quad (14.23)$$

$$\begin{aligned} u_n'' &= -N_n e^{-\frac{s^2}{2}} H_n + N_n s^2 e^{-\frac{s^2}{2}} H_n - 2N_n s e^{-\frac{s^2}{2}} H_n' + N_n e^{-\frac{s^2}{2}} H_n'' \\ &= N_n e^{-\frac{s^2}{2}} \{(-1 + s^2) H_n - 2sH_n' + H_n''\}. \end{aligned} \quad (14.24)$$

Daraus folgt, siehe Gleichung (14.13):

$$N_n e^{-\frac{s^2}{2}} \{(s^2 - 1) H_n - 2sH_n' + H_n'' + (\lambda_n - s^2) H_n\} = 0. \quad (14.25)$$

Da $e^{-\frac{s^2}{2}} \neq 0$, folgt

$$\boxed{H_n'' - 2sH_n' + (\lambda_n - 1)H_n = 0}. \quad (14.26)$$

Dies ist schließlich die Differentialgleichung, die wir lösen wollen. Mit n sollen die erlaubten Lösungen dieser Gleichung durchnummeriert werden.

Als Lösungsmethode verwenden wir den *Potenzreihenansatz*:

$$\begin{aligned} H_n(s) &= \sum_{l=0}^{\infty} a_l s^l = a_0 + a_1 s + a_2 s^2 + \dots \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} a_m s^m \end{aligned} \quad (14.27)$$

$$\begin{aligned} H'_n(s) &= \sum_{l=1}^{\infty} l a_l s^{l-1} = a_1 + 2a_2 s + 3a_3 s^2 + \dots \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} m a_m s^{m-1} \end{aligned} \quad (14.28)$$

$$\begin{aligned} H''_n(s) &= \sum_{l=2}^{\infty} l(l-1) a_l s^{l-2} = 2 \cdot 1 a_2 + 3 \cdot 2 a_3 s + 4 \cdot 3 a_4 s^2 + \dots \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} (m+2)(m+1) a_{m+2} s^m \end{aligned} \quad (14.29)$$

Einsetzen in die Differentialgleichung (14.26) liefert

$$2a_2 + (\lambda_n - 1)a_0 + \sum_{m=1}^{\infty} [(m+2)(m+1)a_{m+2} - 2ma_m + (\lambda_n - 1)a_m] s^m = 0. \quad (14.30)$$

Damit Gleichung (14.30) für beliebige Werte von s gilt, muss der Koeffizient jeder Potenz verschwinden. Damit muss

$$2a_2 + (\lambda_n - 1)a_0 = 0 \quad (14.31)$$

und für $m \geq 1$

$$(m+2)(m+1)a_{m+2} - 2ma_m + (\lambda_n - 1)a_m = 0 \quad (14.32)$$

bzw.

$$\boxed{(m+2)(m+1)a_{m+2} - [2m+1-\lambda_n]a_m = 0} \quad (14.33)$$

gelten. Die beiden Gleichungen entsprechen der *Rekursionsrelation*

$$a_{m+2} = \frac{2m+1-\lambda_n}{(m+2)(m+1)} a_m \quad (14.34)$$

für die a_m . Wenn wir a_0 und a_1 vorgeben, sind alle höheren a_m festgelegt.

Zur **Konvergenz der Potenzreihenentwicklung** betrachten wir das Quotientenkriterium. Wegen

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{a_{m+2}}{a_m} = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{2m+1-\lambda_n}{(m+1)(m+2)} = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{2m+1-\lambda_n}{m^2+3m+2} = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{2}{m} = 0 \quad (14.35)$$

ist die Konvergenz der Reihe für jeden Wert von s garantiert. Damit definiert die Potenzreihe eine Funktion, die Funktion $u_n(s)$, die auf ganz \mathbb{R} , d.h. für jeden Wert von s definiert ist.

Als nächstes stellt sich die Frage, wie sich die Funktion $u_n(s)$ für $s \rightarrow \pm\infty$ verhält. Dazu betrachten wir

$$e^{s^2} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{s^{2l}}{l!} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(s^2)^l}{l!} = \sum_{m=0,2,4,\dots} \frac{s^m}{\left(\frac{m}{2}\right)!}. \quad (14.36)$$

Für diese Reihe gilt für $m \rightarrow \infty$

$$\frac{a_{m+2}}{a_m} = \frac{\left(\frac{m}{2}\right)!}{\left[\left(\frac{m+2}{2}\right)\right]!} = \frac{\left(\frac{m}{2}\right)!}{\left(\frac{m}{2} + 1\right)!} = \frac{1}{\frac{m}{2} + 1} \rightarrow \frac{2}{m}. \quad (14.37)$$

Damit verhält sich die Lösung der Differentialgleichung (14.26), d.h. die durch die Potenzreihe definierte Funktion $H_n(s)$, für $s \rightarrow \pm\infty$ wie e^{s^2} und damit gilt für die Lösung $u_n(s)$ der ursprünglichen Differentialgleichung (14.13) für $s \rightarrow \pm\infty$

$$u_n(s) = N_n e^{-\frac{s^2}{2}} H_n(s) \rightarrow e^{\frac{s^2}{2}}. \quad (14.38)$$

Ein exponentieller Anstieg von $u_n(s)$ für $s \rightarrow \pm\infty$ ist aber unzulässig, da $u_n(s)$ dann nicht normierbar wäre. Die einzige Lösung dieses Problems ist, dass die Potenzreihe abbrechen muss, d.h. dass $H_n(s)$ ein *Polynom endlichen Grades* ist.

Wir setzen $\lambda_n = 2n + 1$, wodurch die Rekursionsgleichung (14.34) in

$$a_{m+2} = \frac{2m - 2n}{(m+2)(m+1)} a_m \quad (14.39)$$

übergeht. Wenn ein festes n gegeben ist und $m = n$ gilt, folgt $a_{m+2} = 0$. Dann ist aber auch $a_{m+4} = 0$, $a_{m+6} = 0$, usw.

Wenn wir also $\lambda_n = 2n + 1$ setzen, sind die Lösungen $H_n(s)$ *Polynome vom Grad n* . Damit ist $u_n(s) = N_n H_n(s) e^{-\frac{s^2}{2}}$ normierbar, d.h. $\int ds |u_n(s)|^2 < \infty$.

Als nächstes betrachten wir die **Bestimmung der Polynome** $H_n(s)$ bis auf die Normierungskonstante N_n :

$n = 0$:

$$H_0(s) = a_0 \quad (14.40)$$

Für $m = 0$ liefert die Rekursionsbeziehung (14.39)

$$a_2 = 0 \cdot a_0 = 0,$$

für $m = 2, 4, \dots$ liefert sie wegen $a_2 = 0$

$$0 = a_4 = a_6 = a_8 = \dots$$

$n = 1$:

$$H_1(s) = a_1 s \quad (14.41)$$

Für $m = 1$ liefert die Rekursionsbeziehung (14.39)

$$a_3 = 0 \cdot a_1 = 0,$$

für $m = 3, 5, \dots$ liefert sie wegen $a_3 = 0$

$$0 = a_5 = a_7 = a_9 = \dots$$

$n = 2$: Für $m = 0$ liefert die Rekursionsbeziehung (14.39)

$$a_2 = \frac{-4}{2} a_0 = -2 a_0 \quad (14.42)$$

Für $m = 2, 4, \dots$ liefert die Rekursionsbeziehung (14.39)

$$a_4 = a_6 = 0 \quad \text{usw.} \quad (14.43)$$

Damit folgt

$$\boxed{H_2(s) = a_0(1 - 2s^2)} \quad (14.44)$$

$n = 3$: Für $m = 1$ liefert die Rekursionsbeziehung (14.39)

$$a_3 = \frac{2 \cdot 1 - 2 \cdot 3}{(1+2)(1+1)} a_1 = -\frac{2}{3} a_1 \quad (14.45)$$

Für $m = 3, 5, \dots$ liefert die Rekursionsbeziehung (14.39)

$$a_5 = a_7 = 0 \quad \text{usw.} \quad (14.46)$$

Damit folgt

$$\boxed{H_3(s) = a_1 \left(s - \frac{2}{3} s^3 \right)} \quad \text{usw.} \quad (14.47)$$

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

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die *Energieeigenwerte* sind

$$\lambda_n = \frac{2\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{k}} E_n = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (14.48)$$

D.h. die Energie ist quantisiert:

$$2E_n = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}(2n + 1), \quad (14.49)$$

bzw.
$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots} \quad (14.50)$$

mit
$$\boxed{\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}}. \quad (14.51)$$

Dabei ist $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ die Frequenz des klassischen Oszillators. Die Quantisierung folgt aus der Forderung, dass $u_n(s)$ normierbar sein muss, d.h. $u_n \rightarrow 0$ für $s \rightarrow \infty$. Die Randbedingung für $s \rightarrow \infty$ erzwingt also, wie beim Teilchen im Kasten, diskrete Eigenwerte λ_n bzw. E_n .

Die *Eigenfunktionen* ergeben sich zu

$$w_n(x) = u_n(\alpha x) = N_n e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x) \quad (\text{wegen } s = \alpha x) \quad (14.52)$$

$$\text{mit} \quad \alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (14.53)$$

$$\text{und} \quad N_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}} 2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (14.54)$$

Der Normierungsfaktor N_n wurde dabei so gewählt, dass $\int |u_n(x)|^2 dx = 1$ gilt. Die Polynome $H_n(s)$ heißen **Hermite-Polynome**. Sie sind mit geeigneter Normierung durch

$$\boxed{H_n''(s) - 2sH_n'(s) + 2nH_n(s) = 0} \quad (14.55)$$

oder durch die explizite Formel

$$\boxed{H_n(s) = (-1)^n e^{s^2} \frac{d^n}{ds^n} e^{-s^2}} \quad (14.56)$$

definiert. Die ersten 3 Eigenfunktionen sind:¹

$$w_0(x) = \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad (14.57)$$

$$w_1(x) = \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{4}}} 2\alpha x e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad (14.58)$$

$$w_2(x) = \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{8^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{4}}} (4\alpha^2 x^2 - 2) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \quad (14.59)$$

⋮

Zusammenfassung: Lösung der Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator:

1. Hamiltonoperator:

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (14.60)$$

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2} \quad (14.61)$$

¹Gl. (14.56) impliziert, dass für $H_0(s)$ bzw. $H_2(s)$ die Startwerte $a_0 = 1$ bzw. $a_0 = -2$ in der Rekursionsbeziehung (14.39) gewählt werden, und für $H_1(s)$ bzw. $H_3(s)$ die Startwerte $a_0 = 2$ bzw. $a_0 = 12$.

2. Zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\boxed{\hat{H}w_n(x) = E_n w_n(x)} \quad (14.62)$$

3. Variablenänderung: $s = \alpha x$, $\alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}}$, $u_n(s) = w_n\left(\frac{x}{\alpha}\right)$, $\lambda_n = \frac{2\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{k}} E_n$

$$\boxed{u_n''(s) + (\lambda_n - s^2)u_n(s) = 0} \quad (14.63)$$

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

$$\boxed{u_n''(s) - s^2 u_n = 0 \quad \rightarrow \quad u_n \sim e^{-\frac{1}{2}s^2} \text{ für } s \rightarrow \infty} \quad (14.64)$$

5. Abspalten des asymptotischen Verhaltens:

$$\boxed{u_n(s) = N_n H_n(s) e^{-\frac{1}{2}s^2}} \quad (14.65)$$

$$\boxed{H_n''(s) - 2sH_n'(s) + (\lambda_n - 1)H_n(s) = 0} \quad (14.66)$$

6. Lösung durch Potenzreihenansatz:

$$\boxed{H_n(s) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l s^l} \quad (14.67)$$

Rekursionsrelation:

$$\boxed{(m+2)(m+1)a_{m+2} - (2m+1-\lambda_n)a_m = 0} \quad (14.68)$$

7. Asymptotik: $H_n(s) \sim e^{s^2}$ für $s \rightarrow \infty$, außer wenn die Reihe abbricht. Letzteres gilt für $\lambda_n = 2n+1$.

$$\boxed{H_n(s) \text{ ist Polynom vom Grade } n} \quad (14.69)$$

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}} \quad (14.70)$$

15 Eigenschaften der Lösungen

15.1 Energieniveaus:

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots} \quad (15.1)$$

Die Energieniveaus sind *äquidistant*, wie in Abbildung IV.1 gezeigt. $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ 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.

15.2 Wellenfunktionen:

Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators

$$\boxed{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right\} \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}} \quad (15.2)$$

sind durch die Wellenfunktion

$$\boxed{\psi_n(x, t) = w_n(x) e^{-\frac{iE_n}{\hbar} t}} \quad (15.3)$$

gegeben. Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gilt

$$|\psi_n(x, t)|^2 = |w_n(x)|^2. \quad (15.4)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist unabhängig von der Zeit, d.h. es handelt sich um *stationäre Zustände*, wie auch Abbildung IV.2 zeigt.

15.3 Diskussion der Parität

Die Eigenfunktionen des Oszillators haben eine Eigenschaft, die eine zentrale Rolle in Physik und Chemie spielt: Die Eigenfunktionen $w_n(x)$ sind alternierend *gerade* und *ungerade* Funktionen von x , d.h. es gilt

$$w_n(-x) = w_n(x) \quad \text{für } n \text{ gerade,} \quad (15.5)$$

$$w_n(-x) = -w_n(x) \quad \text{für } n \text{ ungerade.} \quad (15.6)$$

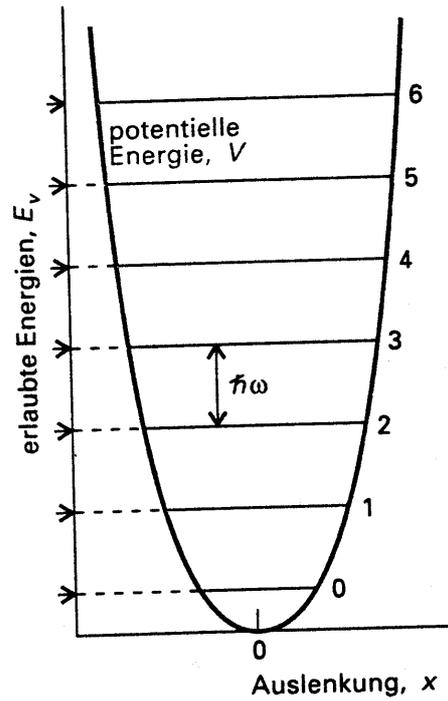
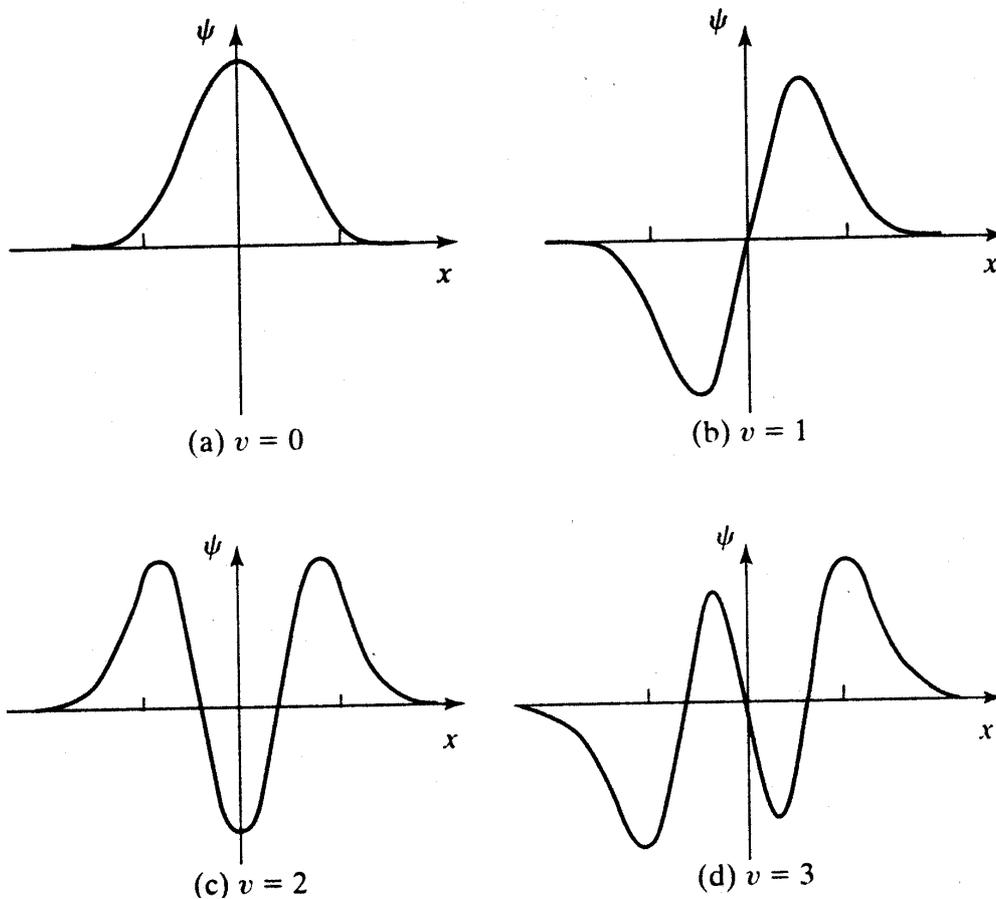


Abb. IV.1: Potentialfunktion und Eigenwerte des harmonischen Oszillators

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

Diese Symmetrieeigenschaft heißt **Parität**. Sie ist eine Konsequenz davon, dass

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (15.7)$$

invariant ist bezüglich der Operation $x \rightarrow -x$, d.h.

$$\hat{H}(x) = \hat{H}(-x) \quad (15.8)$$

ist. Allgemeiner definieren wir einen **Paritätsoperator** \hat{P} durch:

$$\boxed{\hat{P} u(x) = u(-x)}, \quad (15.9)$$

wobei $u(x)$ eine beliebige Funktion sei.

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

a) Linearität

$$\hat{P}(u(x) + v(x)) = (\hat{P}u(x)) + (\hat{P}v(x)) \quad (15.10)$$

$$\hat{P}cu(x) = c\hat{P}u(x) \quad (15.11)$$

b) Hermitizität

$$\langle u | \hat{P}v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx u^*(x) \hat{P}v(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx u^*(x) v(-x) \quad (15.12)$$

$$= \int_{\infty}^{-\infty} (-ds) u^*(-s) v(s) = \int_{-\infty}^{\infty} ds u^*(-s) v(s) \quad (15.13)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx [\hat{P}u(x)]^* v(x) = \langle \hat{P}u | v \rangle \quad (15.14)$$

mit $s = -x$ und $ds = -dx$ bzw. $dx = -ds$.

Eigenwerte p des Paritätsoperators: Aus

$$\boxed{\hat{P}u(x) = pu(x)} \quad (15.15)$$

folgt

$$\hat{P}^2 u(x) = p^2 u(x). \quad (15.16)$$

Andererseits ist

$$\hat{P}^2 u(x) = u(x), \quad (15.17)$$

also gilt

$$p^2 = 1, \quad (15.18)$$

d.h.

$$\boxed{p = \pm 1}, \quad (15.19)$$

da p als Eigenwert eines hermiteschen Operators außerdem reell sein muss.

Ist eine Funktion Eigenfunktion von \hat{P} mit Eigenwert $p = +1$, spricht man von *gerader Parität* (gerade n beim Oszillator). Ist sie eine Eigenfunktion mit Eigenwert $p = -1$, so spricht man von *ungerader Parität* (ungerade n beim Oszillator).

Falls $\hat{H}(-x) = \hat{H}(x)$, dann *kommutiert* \hat{P} mit \hat{H} , denn es gilt

$$\hat{P}(\hat{H}u(x)) = \hat{H}(-x)u(-x) = \hat{H}(x)u(-x) = \hat{H}(x)(\hat{P}u(x)). \quad (\text{nach Definition}) \quad (15.20)$$

D.h. es gilt

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P} \quad (15.21)$$

oder

$$\boxed{[\hat{P}, \hat{H}] = 0}. \quad (15.22)$$

Wir wissen bereits:

Falls $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$, gibt es einen Satz von Funktionen ψ_n , die gleichzeitig Eigenfunktionen zu \hat{H} und \hat{P} sind, d.h. die Eigenfunktionen können so gewählt werden, dass sie gleichzeitig Eigenfunktionen zu \hat{P} sind.

Im Falle des Oszillators haben wir dies explizit gesehen: die Eigenfunktionen $w_n(x)$ von \hat{H} sind gleichzeitig Eigenfunktionen von \hat{P} mit Eigenwerten ± 1 .

Die Paritätsoperation ist ein elementares Beispiel einer *Symmetrioperation*. Symmetrien sind von zentraler Bedeutung in Physik und Chemie. Wir werden später noch darauf zurückkommen.

Kapitel V

Koordinatentransformationen

Inhalt

16	Eindimensionale Koordinatentransformationen	91
17	Mehrdimensionale Koordinatentransformationen	96

16 Eindimensionale Koordinatentransformationen

Bevor wir mit der Behandlung der Quantenmechanik voranschreiten, betrachten wir ausführlich Transformationen von Koordinaten. Wir beginnen mit einem Beispiel und betrachten Koordinatentransformationen an der in Abbildung V.1 dargestellten Parabel

$$y = f(x) = x^2. \quad (16.1)$$

Mit der Transformation

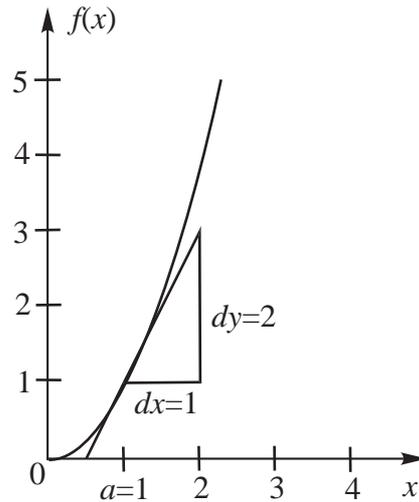


Abb. V.1: Normalparabel

$$s = \frac{x}{2} \quad (16.2)$$

$$x = 2s \quad (16.3)$$

ergibt sich

$$y = f(2s) = \tilde{f}(s) = (2s)^2 = 4s^2. \quad (16.4)$$

Die Funktion $\tilde{f}(s)$ ist in Abbildung V.2 gezeigt. In Abbildung V.2 wurde lediglich auf der Abszisse die Variable s statt x aufgetragen, die Abbildung ansonsten unverändert gelassen. Wir sehen folgendes: Während die Koordinate des Punktes a auf der neuen Koordinatenachse mit dem Wert $s = \frac{1}{2}$ nur noch halb so groß wie die auf der alten Koordinatenachse mit einem Wert von $x = 1$ ist, ist die Einheitslänge, d.h. die Länge vom Koordinatenursprung bis zu der Stelle auf der Achse, die mit 1 bezeichnet ist, auf der neuen Koordinate doppelt so groß. Während also der Wert der Variablen s , gemäß $s = \frac{x}{2}$ nur halb so groß wie der Wert der Variablen x ist, ist die Einheitslänge auf der zu s gehörenden Koordinatenachse doppelt so groß wie auf der zu x gehörenden. Dieses Verhalten ist aus dem täglichen Leben wohlbekannt. Eine Strecke, die in Metern die Länge 2000 hat, hat in Kilometern die Länge 2. Die Länge in Kilometern ist dagegen nur ein Tausendstel der Länge in Metern. Die Einheit Kilometer ist also tausend Mal so lang wie die Einheit Meter.

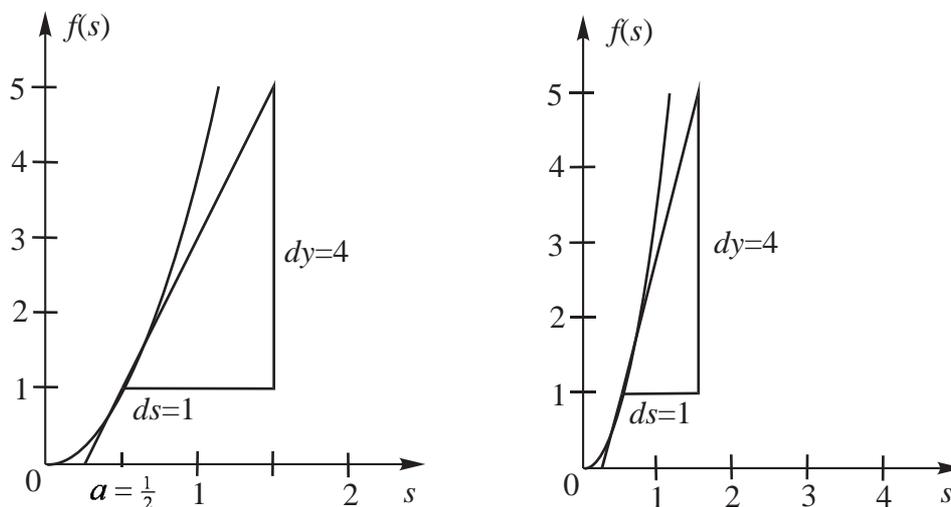


Abb. V.2: *links*: Unveränderte Normalparabel, bei der lediglich auf der Abszisse die neue Einheit s aufgetragen wurde. (Dies entspricht einer Änderung der Beschriftung des Abszisse).
rechts: Die Parabel, die aus der Normalparabel durch Stauchen der Abszisse zusätzlich zum Auftragen der neuen Einheit s hervorgegangen ist.

In Abbildung V.2 rechts wurde die Darstellung der Parabel dadurch geändert, dass die Abszisse um den Faktor 2 gestaucht wurde. Dadurch ist die Einheitslänge auf der Abszisse, die zu s gehörende Einheitslänge, genauso lang gezeichnet, wie die zur Ordinate, d.h. der y -Achse, gehörende Einheitslänge. Da man üblicherweise die Einheitslängen von Abszisse und Ordinate gleich lang zeichnet, stellt Abb V.2 rechts die Art dar, in der man die Funktion $\tilde{f}(x)$ üblicherweise darstellen würde. Die Funktion $f(x)$ würde üblicherweise gemäß Abb V.1 dargestellt, da auch hier die Einheiten von Abszisse und Ordinate gleich lang gezeichnet sind.

Als nächstes betrachtet man die Ableitung der Parabel an der Stelle a , d.h bei $x = 1$ bzw. $s = \frac{1}{2}$. Es gilt

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx}f(x) = 2 \quad \text{bei } a. \tag{16.5}$$

Dies ergibt sich auch aus Abbildung V.1: die Steigung der Tangente an der Stelle a ist durch die Länge $dy = 2$ gegeben, da die Länge dx als 1 gewählt wurde und da die Steigung ja bezogen auf die Einheitslänge der zu x gehörenden Koordinatenachse betrachtet wird.

Des weiteren gilt

$$\frac{dy}{ds} = \frac{d}{ds}\tilde{f}(s) = 4 \quad \text{bei } a. \tag{16.6}$$

In Abbildung V.2 links und rechts gilt diesmal $dy = 4$ wenn $ds = 1$ ist, d.h.

$$\frac{dy}{ds} = 2 \frac{dy}{dx}. \tag{16.7}$$

Da die Steigung der Tangente die Änderung des y -Wertes der Tangente pro Änderung der jeweiligen Einheitslänge der Koordinatenachse ist, und die Einheitslänge der zu s gehörenden Koordinatenachse doppelt so groß wie der zu x gehörenden Koordinatenachse ist, folgt dieses Ergebnis.

Aus Gleichung (16.7) folgt

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{2} \frac{dy}{ds} \quad (16.8)$$

bzw.

$$\frac{d}{dx} = \frac{1}{2} \frac{d}{ds}. \quad (16.9)$$

Diese Beziehung erhalten wir auch mit der Kettenregel. Aus $s = \frac{x}{2}$ folgt

$$\frac{ds}{dx} = \frac{1}{2} \quad (16.10)$$

und damit

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{ds} \frac{ds}{dx} = \frac{1}{2} \frac{dy}{ds} \quad (16.11)$$

bzw.

$$\frac{d}{dx} = \frac{d}{ds} \frac{ds}{dx} = \frac{1}{2} \frac{d}{ds}. \quad (16.12)$$

Dies ist mit unseren geometrischen Überlegungen völlig in Einklang, denn $\frac{dy}{dx}$ gibt an, wie sich der y -Wert der Tangente ändert, wenn sich der zugehörige Wert auf der Koordinatenachse x um 1 ändert, der die zu x gehörende Längeneinheit darstellt. Dagegen gibt $\frac{dy}{ds}$ an, wie sich der y -Wert der Tangente pro Änderung des Wertes der Koordinate s ändert. Wird $\frac{dy}{ds}$ mit der Änderung $\frac{ds}{dx}$ des Wertes der Koordinate s bei Änderung der Wertes der Koordinate x um eine Einheit multipliziert, ergibt sich $\frac{dy}{dx}$. Wir halten fest

$$x = \frac{s}{2}, \quad (16.13)$$

$$\frac{d}{dx} = 2 \frac{d}{ds}. \quad (16.14)$$

Koordinate und Ableitung transformieren sich also "reziprok" zueinander. Entsprechend gilt

$$s = 2x, \quad (16.15)$$

$$\frac{d}{ds} = \frac{1}{2} \frac{d}{dx}. \quad (16.16)$$

Als nächstes betrachten wir für $x \geq 0$ die nicht gleichförmige Koordinatentransformation

$$t = x^2, \tag{16.17}$$

$$x = \sqrt{t}. \tag{16.18}$$

Damit ergibt sich

$$y = f(\sqrt{t}) = \tilde{f}(t) = \sqrt{t}^2 = t. \tag{16.19}$$

Tragen wir auf der Abszisse die neuen zu t gehörenden Koordinaten auf, so ergibt sich Abbildung V.3 links. Reskalieren wir die Abszisse so, dass die Einheiten der zu t gehörenden Koordinatenachse alle gleich lang sind und gleich den Einheiten der Ordinate sind, ergibt sich Abbildung V.3 rechts. Die Ableitung $\frac{dy}{dt}$ an der Stelle

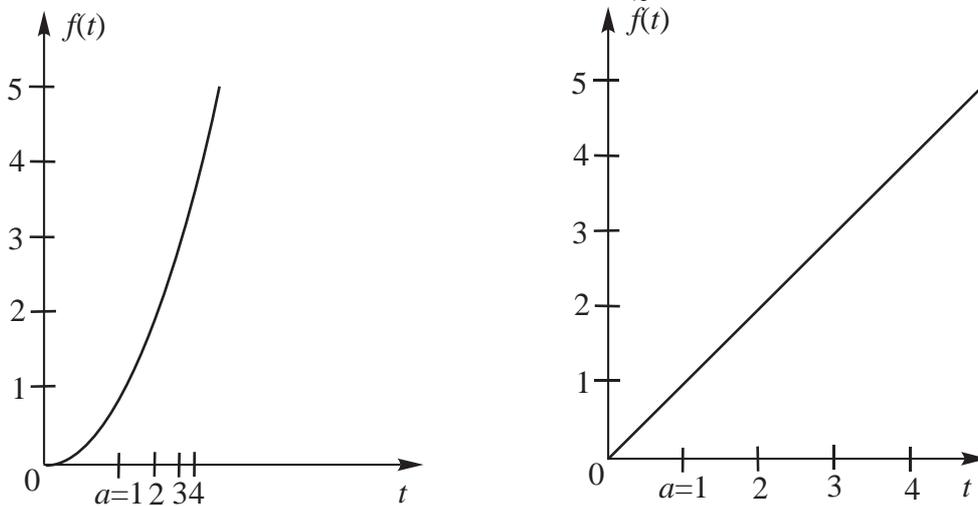


Abb. V.3: *links*: Unveränderte Normalparabel bei der auf der Abszisse die neue Einheit t aufgetragen wurde (Dies entspricht einer Änderung der Achsenbeschriftung der Abszisse).
rechts: Die Funktion $\tilde{f}(t)$, die durch Koordinatentransformation $t = x^2$ aus der Normalparabel hervorgeht.

a ergibt sich aus Gleichung (16.19) zu

$$\frac{dy}{dt} = 1. \tag{16.20}$$

Es gilt

$$\frac{dt}{dx} = 2x = 2\sqrt{t} \tag{16.21}$$

und damit

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dt} \frac{dt}{dx} = 1 \cdot 2x = 2x = 2\sqrt{t}, \tag{16.22}$$

bzw.

$$\frac{d}{dx} = 2x \frac{d}{dt} = 2\sqrt{t} \frac{d}{dt}. \quad (16.23)$$

Wir können die Ableitung $\frac{dy}{dx}$ in der Variablen x ausdrücken, dann gilt:

$$\frac{dy}{dx} = 2x \quad (16.24)$$

oder in der Variablen t , dann gilt

$$\frac{dy}{dx} = 2\sqrt{t}. \quad (16.25)$$

In diesem einfachen Beispiel erscheint die Darstellung der Ableitung $\frac{dy}{dx}$ gemäß Gleichung (16.24) als die natürliche, im Allgemeinen bleibt aber festzuhalten, dass die Ableitung einer Größe nach einer Koordinate, hier x , durchaus als Funktion einer anderen Koordinate, hier t , angegeben werden kann.

17 Mehrdimensionale Koordinatentransformationen

Als nächstes betrachten wir Funktionen mehrerer Variablen. Es sei die Größe u eine Funktion

$$u = f(x, y, z) \quad (17.1)$$

der kartesischen Koordinaten x , y und z . Wir betrachten jetzt die Transformation auf Polarkoordinaten r , ϑ und φ gemäß

$$x = x(r, \vartheta, \varphi) = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad (17.2)$$

$$y = y(r, \vartheta, \varphi) = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad (17.3)$$

$$z = z(r, \vartheta, \varphi) = r \cos \vartheta \quad (17.4)$$

mit

$$0 \leq r, \quad (17.5)$$

$$0 \leq \vartheta \leq \pi, \quad (17.6)$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (17.7)$$

und der Rücktransformation

$$r = r(x, y, z) = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (17.8)$$

$$\vartheta = \vartheta(x, y, z) = \arccos\left(\frac{z}{r}\right) = \arccos\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right) \quad (17.9)$$

$$\varphi = \varphi(x, y, z) = \arctan\left(\frac{y}{x}\right). \quad (17.10)$$

Einsetzen liefert die Größe u gemäß

$$u = f(x, y, z) = f(x(r, \vartheta, \varphi), y(r, \vartheta, \varphi), z(r, \vartheta, \varphi)) \quad (17.11)$$

$$= f(r \sin \vartheta \cos \varphi, r \sin \vartheta \sin \varphi, r \cos \vartheta) = \tilde{f}(r, \vartheta, \varphi) \quad (17.12)$$

als Funktion $\tilde{f}(r, \vartheta, \varphi)$ von r , ϑ und φ . Mit der Rücktransformation kann u ausgehend von der Funktion $u = \tilde{f}(r, \vartheta, \varphi)$ der Variablen r , ϑ und φ wieder durch die Funktion $u = f(x, y, z)$ der Variablen x , y und z ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} u = \tilde{f}(r, \vartheta, \varphi) &= \tilde{f}(r(x, y, z), \vartheta(x, y, z), \varphi(x, y, z)) \\ &= \tilde{f}\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \arccos\left(\frac{z}{r}\right), \arctan\left(\frac{y}{x}\right)\right) \\ &= f(x, y, z). \end{aligned} \quad (17.13)$$

Als Beispiel betrachten wir

$$\begin{aligned} u = g(x, y, z) &= \frac{x \cdot y}{z^2} = \frac{r \sin \vartheta \cos \varphi \cdot r \sin \vartheta \sin \varphi}{r^2 \cos^2 \vartheta} \\ &= \tan^2 \vartheta \cos \varphi \sin \varphi = \tilde{g}(r, \vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (17.14)$$

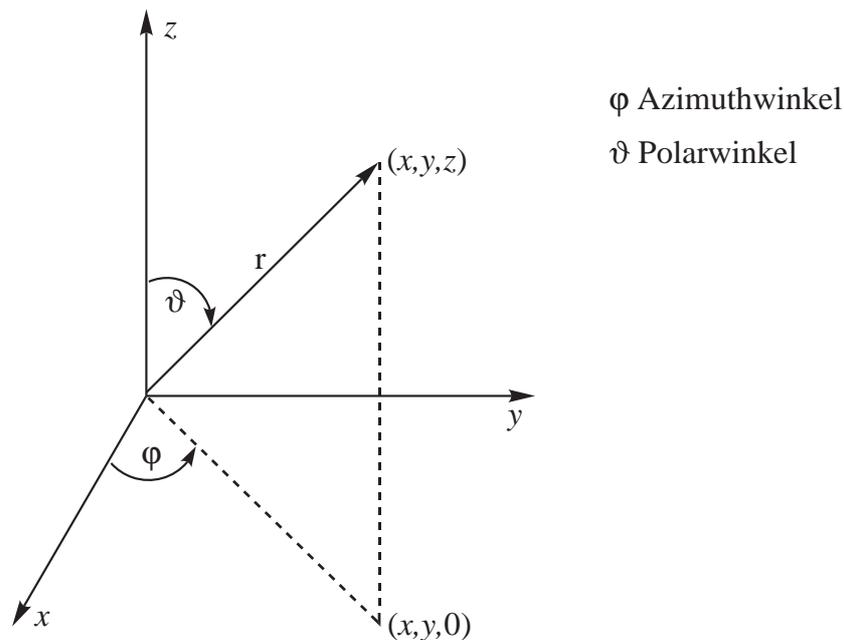


Abb. V.4: Kartesische und Polarkoordinaten

Als nächstes sei der Gradient von u betrachtet:

$$\text{grad } u = \vec{\nabla} u = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (17.15)$$

Ist u als Funktion $u = f(x, y, z)$ gegeben, so lässt sich der Gradient von u einfach berechnen

$$\text{grad } u = \vec{\nabla} u = \vec{\nabla} f(x, y, z) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \\ \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \\ \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (17.16)$$

Ist u dagegen als Funktion $u = \tilde{f}(r, \vartheta, \varphi)$ von r , ϑ und φ gegeben, haben wir zwei Möglichkeiten. Einmal können wir gemäß Gleichungen (17.2) bis (17.4) zuerst die Funktion $\tilde{f}(r, \vartheta, \varphi)$ in die Funktion $f(x, y, z)$ transformieren und dann $\vec{\nabla} f$ bilden. Oft ist es aber zweckmäßig in den Koordinaten r , ϑ und φ zu arbeiten und den

Gradienten in diesen Koordianten zu berechnen. Mit der Kettenregel erhalten wir

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (17.17)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad (17.18)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (17.19)$$

Damit können wir den Gradienten von u als

$$\begin{aligned} \text{grad } u = \vec{\nabla} u &= \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} f = \begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \vartheta}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \vartheta}{\partial y} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \vartheta}{\partial z} & \frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{f}}{\partial r} \\ \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \vartheta} \\ \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \vartheta}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \vartheta}{\partial y} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \vartheta}{\partial z} & \frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \tilde{f} \end{aligned} \quad (17.20)$$

schreiben, d.h. als ein Vektor-Matrixprodukt. Damit ist der Nabla-Operator $\vec{\nabla}$ in sphärischen Koordinaten als

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \vartheta}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \vartheta}{\partial y} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \vartheta}{\partial z} & \frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \quad (17.21)$$

gegeben.

Es verbleibt noch, die Ableitungen in der Matrix in Gleichung (17.21) zu berechnen. Aus den Transformationsgleichungen (17.2) bis (17.4) ergibt sich:

mit $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} 2x = \frac{x}{r} = \sin \vartheta \cos \varphi \quad (17.22)$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} 2y = \frac{y}{r} = \sin \vartheta \sin \varphi \quad (17.23)$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} 2z = \frac{z}{r} = \cos \vartheta \quad (17.24)$$

mit $\vartheta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right)$ und $\arccos'(s) = \frac{-1}{\sqrt{1-s^2}}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} &= \frac{-1}{\sqrt{1-\frac{z^2}{r^2}}} \frac{-1}{2} \frac{z}{r^3} 2x = \frac{1}{\sqrt{r^2-z^2}} \frac{zx}{r^2} = \frac{\cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varphi}{|\sin \vartheta| r} \\ &= \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \quad \text{mit } 0 \leq \vartheta \leq \pi. \end{aligned} \quad (17.25)$$

Entsprechend ergibt sich

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \quad (17.26)$$

und

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = -\frac{\sin \vartheta}{r}. \quad (17.27)$$

Mit $\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$ und $\arctan'(s) = \frac{1}{1+s^2}$ erhält man

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{1+\frac{y^2}{x^2}} \frac{-y}{x^2} = \frac{-y}{x^2+y^2} = \frac{-r \sin \vartheta \sin \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta}, \quad (17.28)$$

entsprechend

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \quad (17.29)$$

und

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0. \quad (17.30)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) & \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right) & \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \\ \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) & \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right) & \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) \\ \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right) & \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right) & \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi & \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} & -\frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \\ \sin \vartheta \sin \varphi & \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} & \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \\ \cos \vartheta & -\frac{\sin \vartheta}{r} & 0 \end{pmatrix} \quad (17.31)$$

und

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + 0 \end{pmatrix}. \quad (17.32)$$

Kapitel VI

Drehimpuls in der Quantenmechanik

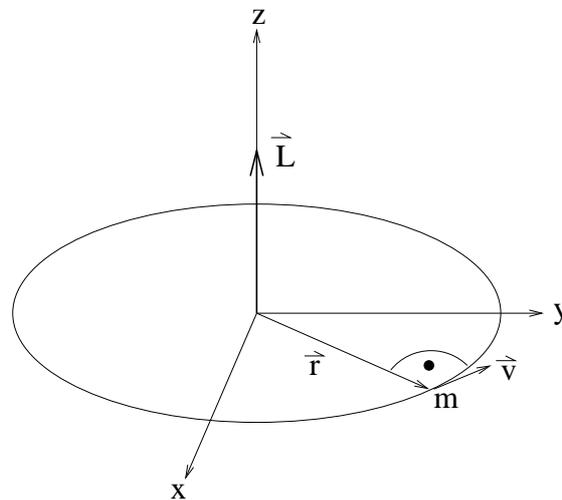
Inhalt

18	Drehimpuls und Drehimpulsoperatoren	101
19	Eigenfunktionen von \hat{L}_z und \hat{L}^2	105

Wir haben bisher nur eindimensionale Bewegungen betrachtet. In zwei und drei 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, in der Kreisbewegungen eine Rolle spielen, ist die Beschreibung der *Rotationsbewegung von Molekülen*.

18 Drehimpuls und Drehimpulsoperatoren

Als einfachstes Beispiel betrachten wir die *Kreisbewegung eines Teilchens* in der *xy*-Ebene



Klassisch entspricht dieser Bewegung der *Drehimpuls*

$$\vec{L} = m \vec{r} \times \vec{v} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (18.1)$$

mit

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \vec{L} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ L_z \end{pmatrix} . \quad (18.2)$$

Dabei ist der Drehimpuls \vec{L} ein Vektor, der nach der "Rechten-Hand-Regel" senkrecht auf der Rotationsebene steht.

Aus der Definition des Vektorprodukts

$$(\vec{a} \times \vec{b}) = \begin{pmatrix} (\vec{a} \times \vec{b})_x \\ (\vec{a} \times \vec{b})_y \\ (\vec{a} \times \vec{b})_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix} \quad (18.3)$$

folgt:

$$L_x = L_y = 0 ; \quad L_z = xp_y - yp_x. \quad (18.4)$$

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

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} ; \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad (18.5)$$

und erhalten

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (18.6)$$

Allgemein, d.h. bei Rotation um eine beliebige Achse, ist der Drehimpulsoperator $\vec{\hat{L}}$ ein Vektor

$$\vec{\hat{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \vec{r} \times \vec{\hat{p}} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (18.7)$$

mit

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (18.8)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (18.9)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (18.10)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{L}_y &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(yz \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial x} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} + zx \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (18.11)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_y \hat{L}_x &= -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(zy \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} - z^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + x \frac{\partial}{\partial y} + xz \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (18.12)$$

Damit ergibt sich für den Kommutator

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = \hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= (i\hbar) \left(\frac{\hbar}{i} \right) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \hat{L}_z. \end{aligned} \quad (18.13)$$

D.h. es gilt

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i\hbar \hat{L}_z \quad (18.14)$$

Analog erhalten wir:

$$\boxed{\left[\hat{L}_y, \hat{L}_z \right] = i\hbar \hat{L}_x}, \quad (18.15)$$

$$\boxed{\left[\hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = i\hbar \hat{L}_y}. \quad (18.16)$$

Diese Kommutatorrelationen können auch als *Definition* quantenmechanischer Drehimpulsoperatoren verwendet werden. Dieses Konzept ist allgemeiner als unsere Ausgangsvorstellung von einem kreisenden Teilchen. Ein Beispiel für einen allgemeineren Drehimpulsoperator ist der Spin von Elementarteilchen.

Eine Folgerung aus den Gleichungen (18.14) bis (18.16) ist, dass *nur eine Komponente* des Drehimpulses ohne Unschärfe gemessen werden kann, da die \hat{L}_i nicht kommutieren. Wir können also immer nur eine Komponente (konventionell \hat{L}_z) exakt spezifizieren.

Schließlich betrachten wir noch das *Quadrat* des Drehimpulsoperators

$$\hat{L}^2 = \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (18.17)$$

Es folgt mit (18.8)-(18.10) nach elementarer Rechnung

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x \right] = \left[\hat{L}^2, \hat{L}_y \right] = \left[\hat{L}^2, \hat{L}_z \right] = 0. \quad (18.18)$$

\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, d.h. *Polarkoordinaten* beschreiben. Um \hat{L}_z in sphärischen Koordinaten auszudrücken, transformieren wir zunächst mit den Gleichungen (17.2) bis (17.4), sowie mit Gleichung (17.32) zunächst die Bestandteile $x \frac{\partial}{\partial y}$ und $y \frac{\partial}{\partial x}$:

$$x \frac{\partial}{\partial y} = r \sin \vartheta \cos \varphi \left[\sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \varphi}{r \cdot \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right], \quad (18.19)$$

$$y \frac{\partial}{\partial x} = r \sin \vartheta \sin \varphi \left[\sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \cdot \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]. \quad (18.20)$$

Damit ergibt sich

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (18.21)$$

Entsprechend erhält man:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left\{ -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}, \quad (18.22)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left\{ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}. \quad (18.23)$$

Ausgehend von den einzelnen Komponenten \hat{L}_x , \hat{L}_y und \hat{L}_z in Polarkoordinaten lässt sich dann auch

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x \hat{L}_x + \hat{L}_y \hat{L}_y + \hat{L}_z \hat{L}_z \quad (18.24)$$

in Polarkoordinaten berechnen. Dabei ist zu beachten, dass in den Produkten $\hat{L}_i \hat{L}_i$ mit $i \in \{x, y, z\}$ der linksstehende Operator \hat{L}_i auf die im rechtsstehenden Operator \hat{L}_i enthaltenen Sinus- und Cosinusfunktionen wirkt.

Letztlich ergibt sich

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (18.25)$$

$$= -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (18.26)$$

Man sieht noch einmal, dass \hat{L}_z und \hat{L}^2 kommutieren, da die Sinus- und Cosinusfunktionen in \hat{L}^2 nicht von φ abhängen.

19 Eigenfunktionen von \hat{L}_z und \hat{L}^2

Wir lernen hier ein weiteres elementares Beispiel von Quantisierung kennen.

19.1 Eigenwertgleichung von \hat{L}_z

Die zu \hat{L}_z gehörende Eigenwertgleichung ist

$$\boxed{\hat{L}_z \psi(\varphi) = \lambda \psi(\varphi)}, \quad (19.1)$$

also

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(\varphi) = \lambda \psi(\varphi) \quad (19.2)$$

bzw.

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(\varphi) = \frac{i\lambda}{\hbar} \psi(\varphi). \quad (19.3)$$

Die Lösung ist offensichtlich

$$\psi = A e^{\frac{i}{\hbar} \lambda \varphi}, \quad (19.4)$$

wobei A eine Normierungskonstante ist. Damit die Lösungsfunktion eindeutig ist, muss

$$\boxed{\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)} \quad (19.5)$$

gelten. Dies ist wieder eine *Randbedingung* für die Lösungsfunktion $\psi(\varphi)$. Die Randbedingung führt zur *Quantisierungsbedingung*:

$$\psi(\varphi + 2\pi) = A e^{\frac{i}{\hbar} \lambda (\varphi + 2\pi)} = A e^{\frac{i}{\hbar} \lambda \varphi} e^{\frac{i}{\hbar} \lambda 2\pi} = e^{\frac{i}{\hbar} 2\pi \lambda} \psi(\varphi) = \psi(\varphi). \quad (19.6)$$

Diese Bedingung ist für

$$e^{\frac{i}{\hbar} 2\pi \lambda} = 1, \quad (19.7)$$

d.h. für

$$\frac{\lambda}{\hbar} = m, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (19.8)$$

erfüllt. Die möglichen Eigenwerte λ sind damit

$$\boxed{\lambda = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots} \quad (19.9)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind also

$$\boxed{\psi_m(\varphi) = A_m e^{im\varphi}}. \quad (19.10)$$

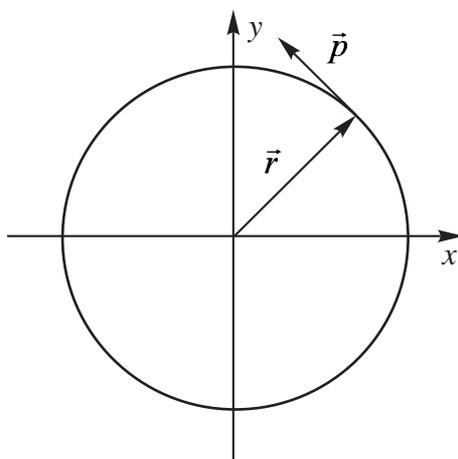
Der Normierungsfaktor A_m ergibt sich mit der Normierungsbedingung

$$1 = \langle \psi_m | \psi_m \rangle = A_m^2 \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im\varphi} e^{im\varphi} = A_m^2 \int_0^{2\pi} d\varphi 1 = A_m^2 2\pi \quad (19.11)$$

zu $A_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. Der Drehimpuls \hat{L}_z ist somit quantisiert: jede Messung von \hat{L}_z kann nur ein Vielfaches von \hbar liefern.

Energie des starren Rotators in der xy -Ebene:

Wir betrachten ein Teilchen der Masse m , das sich auf einer Kreisbahn mit festem Radius r_0 in der xy -Ebene bewegt.



Es gilt

$$|\vec{r}| = r_0 \quad (19.12)$$

und

$$\vec{r} \perp \vec{p}. \quad (19.13)$$

Die Energie E des Teilchens ist die zur Kreisbewegung gehörende kinetische Energie

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}p^2 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2). \quad (19.14)$$

Der klassische Drehimpuls \vec{L} ist durch

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix} \quad (19.15)$$

gegeben. Da die Bewegung in der xy -Ebene stattfindet, gilt $z = 0$ und $p_z = 0$ und damit

$$L_x = 0 \quad \text{und} \quad L_y = 0, \quad (19.16)$$

während

$$L_z = xp_y - yp_x \quad (19.17)$$

$$\begin{aligned} L_z^2 &= x^2 p_y^2 + y^2 p_x^2 - 2xy p_x p_y \\ &= x^2 p_y^2 + y^2 p_x^2 - 2xy p_x p_y + y^2 p_y^2 + x^2 p_x^2 - x^2 p_x^2 - y^2 p_y^2 \\ &= (x^2 + y^2) (p_x^2 + p_y^2) - (xp_x + yp_y)^2 \\ &= r_0^2 p^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 \\ &= r_0^2 p^2 \quad (\text{wegen } \vec{r} \perp \vec{p}). \end{aligned} \quad (19.18)$$

Damit können wir die Energie E durch

$$E = \frac{1}{2mr_0^2} L_z^2 = \frac{1}{2\Theta} L_z^2 \quad (19.19)$$

mit dem Trägheitsmoment

$$\Theta = mr_0^2 \quad (19.20)$$

schreiben. Die klassische Hamiltonfunktion ist damit durch

$$H = \frac{L_z^2}{2mr_0^2} = \frac{1}{2} \frac{L_z^2}{\Theta} \quad (19.21)$$

gegeben. Der quantenmechanische Hamiltonoperator ist dann

$$\boxed{\hat{H} = \frac{1}{2\Theta} \hat{L}_z^2} \quad (19.22)$$

und die Eigenwertgleichung für die Energiezustände

$$\frac{1}{2\Theta} \hat{L}_z^2 \psi = E \psi \quad (19.23)$$

ist der Eigenwertgleichung (19.1) für \hat{L}_z sehr ähnlich, d.h. aus $\hat{L}_z \psi = m\hbar \psi$ folgt sofort $\hat{L}_z^2 \psi = m^2 \hbar^2 \psi$. Die Eigenfunktionen $\psi(\varphi)$ von \hat{L}_z sind also auch Eigenfunktionen von \hat{H} mit den Eigenwerten

$$\boxed{E_m = \frac{1}{2\Theta} m^2 \hbar^2}. \quad (19.24)$$

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

Alle Zustände mit $m \neq 0$ sind *zweifach entartet*: ψ_m und ψ_{-m} haben die gleiche Energie. Die beiden Möglichkeiten entsprechen verschiedenem Drehsinn.

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

$$|\psi_m(\varphi)|^2 = |A_m|^2 e^{-im\varphi} e^{im\varphi} = |A_m|^2 = \frac{1}{2\pi} \quad (19.25)$$

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

19.2 Eigenwertgleichung von \hat{L}^2

Wir wollen die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung zweier Variablen für allgemeine Drehbewegungen im dreidimensionalen Raum hier nicht explizit durchrechnen. Dies ist ein Problem der mathematischen Physik. Die Lösungen sind die **Kugelflächenfunktionen** Y_{lm} (Wellenfunktionen eines Teilchens auf einer Kugeloberfläche) Wir diskutieren hier deren Eigenschaften, für nähere Details siehe z.B. Levine §5.3. Es gilt

$$\boxed{-\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}Y_{lm}(\vartheta,\varphi)=l(l+1)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)} \quad (19.26)$$

mit

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

Die $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ sind damit auch die Eigenfunktionen von \hat{L}^2 :

$$\boxed{\hat{L}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}. \quad (19.27)$$

Sie sind explizit gegeben durch

$$\boxed{Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \varepsilon \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\vartheta) e^{im\varphi}} \quad (19.28)$$

mit

$$\varepsilon = (-1)^m \quad \text{für } m > 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon = 1 \quad \text{für } m \leq 0$$

sowie

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l,$$

d.h. die Lösungen sind $(2l+1)$ -fach entartet. Dabei stellt das hochgestellte $|m|$ in $P_l^{|m|}$ einen Index und **keine** Potenz dar. Da die $P_l^{|m|}$ reell sind gilt:

$$Y_{l-m}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi). \quad (19.29)$$

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

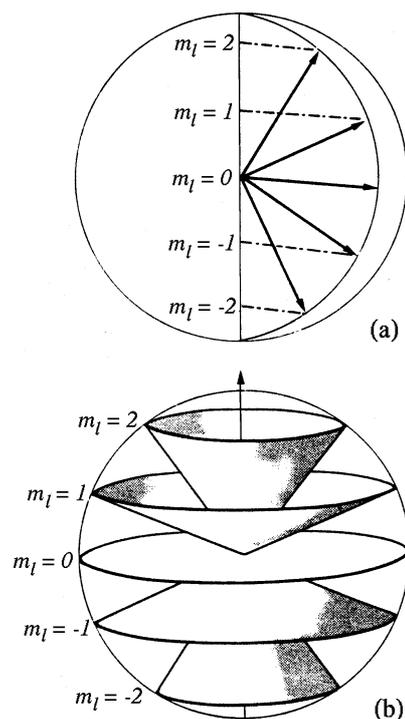
$$\boxed{Y_{l0}(\vartheta) = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} P_l(\cos\vartheta)} \quad (19.30)$$

mit $P_l = P_l^0$. Aus der expliziten Form der $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ aus Gleichung (19.28) folgt sofort

$$\boxed{\hat{L}_z Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}. \quad (19.31)$$

Die $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ sind also Eigenfunktionen sowohl von \hat{L}^2 als auch \hat{L}_z . Dies ist möglich, da \hat{L}^2 und \hat{L}_z kommutieren.

Abb. VI.1: Klassisches Bild der Projektionen des Drehimpuls-Vektors auf die z -Achse für $l = 2$. Bei konstantem Betrag von $|\vec{L}| = \sqrt{\vec{L}^2}$ kann L_z fünf verschiedene Werte annehmen.



Die Quantenzahl l legt den *Betrag des Drehimpulses* fest, der dem Eigenwert von \hat{L}^2 entspricht:

$$\hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (19.32)$$

Die Quantenzahl m legt die *Projektion des Drehimpulses* auf die z -Achse fest und ist durch den Eigenwert

$$m\hbar, \quad m = -l, \dots, l \quad (19.33)$$

von \hat{L}_z gegeben.

Die Werte von L_x und L_y sind vollkommen unbestimmt, da sie der Unschärfere-lation unterworfen sind. Eine anschauliche Darstellung, das Vektormodell, ist in Abbildung VI.1 gezeigt.

Die Energie des starren Rotators in drei Dimensionen:

Wir betrachten die Bewegung eines Teilchens der Masse m auf einer Kreisbahn mit festem Radius r_0 . Die klassische Hamiltonfunktion, die die Energie des starren Rotators liefert, ist

$$H = \frac{1}{2mr_0^2} L^2 = \frac{1}{2\Theta} L^2. \quad (19.34)$$

Der zugehörige quantenmechanische Hamiltonoperator der dreidimensionalen Rotation ist

$$\hat{H} = \frac{1}{2\Theta} (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}) (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}) = \frac{1}{2\Theta} \hat{L}^2. \quad (19.35)$$

Die $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ sind also auch die Lösungen der (zeitunabhängigen) Schrödingerglei-

chung für die Rotation in drei Dimensionen

$$\hat{H}Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{\hbar^2}{2\Theta}l(l+1)Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (19.36)$$

Der Energieeigenwert

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2\Theta}l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (19.37)$$

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 $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ ein Beispiel für ein *orthogonales und vollständiges System* von Eigenfunktionen sind. Insbesondere gilt die *Orthogonalitätsrelation*:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (19.38)$$

Eigenschaften und anschauliche Interpretation der $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ werden wir im Zusammenhang mit Atomorbitalen noch ausführlich diskutieren.

Tabelle VI.1 zeigt die expliziten Ausdrücke für die niedrigsten $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ mit $l = 0, 1, 2, 3$.

$$l = 0 \quad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (19.39)$$

$$l = 1 \quad \begin{cases} Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \\ Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \end{cases} \quad (19.40)$$

$$l = 2 \quad \begin{cases} Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right) \\ Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi} \\ Y_{2\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi} \end{cases} \quad (19.41)$$

$$l = 3 \quad \begin{cases} Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \vartheta - \frac{3}{2} \cos \vartheta \right) \\ Y_{3\pm 1} = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} (4 \cos^2 \vartheta \sin \vartheta - \sin^3 \vartheta) e^{\pm i\varphi} \\ Y_{3\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_{3\pm 3} = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm 3i\varphi} \end{cases} \quad (19.42)$$

Tabelle VI.1: Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$

Paare Y_{lm}, Y_{l-m} von Kugelflächenfunktionen, bei denen sich die beiden beteiligten Kugelflächenfunktionen nur durch das Vorzeichen der magnetischen Quantenzahl unterscheiden, können zu reellwertigen Funktionen \bar{Y}_{li} kombiniert werden:

$$\begin{aligned}\bar{Y}_{01}(\vartheta, \varphi) &= Y_{00}(\vartheta, \varphi) \\ \bar{Y}_{11}(\vartheta, \varphi) &= Y_{10}(\vartheta, \varphi) \\ \bar{Y}_{12}(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{11}(\vartheta, \varphi) + Y_{1-1}(\vartheta, \varphi)) \\ \bar{Y}_{13}(\vartheta, \varphi) &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\vartheta, \varphi) + Y_{1-1}(\vartheta, \varphi)) \\ \bar{Y}_{21}(\vartheta, \varphi) &= Y_{20}(\vartheta, \varphi) \\ &\vdots\end{aligned}$$

Die Funktionen \bar{Y}_{li} sind wie die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} Eigenfunktionen zum Quadrat \hat{L}^2 des Drehimpulsoperators, aber im Unterschied zu den ursprünglichen Kugelflächenfunktionen keine Eigenfunktionen mehr zur z -Komponente \hat{L}_z des Drehimpulsoperators.

Multipliziert man die reellwertigen Linearkombinationen \bar{Y}_{li} von Kugelflächenfunktionen mit $\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l$, so erhält man sogenannte räumliche Harmonische C_i^l , die in der Quantenchemie häufig verwendet und etwas ungenau als s^- , p_x^- , p_y^- , p_z^- , $d_{z^2^-}$, d_{xz^-} , d_{yz^-} , $d_{x^2-y^2^-}$, d_{xy^-} -Orbitale bezeichnet werden, obwohl der Radialteil des Orbitals in ihnen nicht enthalten ist:

$$\begin{aligned}C_1^0(\vec{r}) &= s(\vec{r}) = 1 &= \sqrt{4\pi} Y_{00}(\vartheta, \varphi) \\ C_1^1(\vec{r}) &= p_z(\vec{r}) = z &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}(\vartheta, \varphi) \\ C_2^1(\vec{r}) &= p_x(\vec{r}) = x &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{11}(\vartheta, \varphi) + Y_{1-1}(\vartheta, \varphi)) \\ C_3^1(\vec{r}) &= p_y(\vec{r}) = y &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\vartheta, \varphi) + Y_{1-1}(\vartheta, \varphi)) \\ C_2^2(\vec{r}) &= d_{z^2}(\vec{r}) = \frac{1}{2}(3z^2 - r^2) &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} r^2 Y_{20}(\vartheta, \varphi) \\ C_2^2(\vec{r}) &= d_{xz} = \sqrt{3}xz &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} r^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{21}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-1}(\vartheta, \varphi)) \\ C_3^2(\vec{r}) &= d_{yz} = \sqrt{3}yz &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} r^2 \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-1}(\vartheta, \varphi)) \\ C_4^2(\vec{r}) &= d_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}\sqrt{3}(x^2 - y^2) &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} r^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-2}(\vartheta, \varphi)) \\ C_5^2(\vec{r}) &= d_{xy} = \sqrt{3}xy &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} r^2 \frac{i}{\sqrt{2}} (-Y_{22}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-2}(\vartheta, \varphi))\end{aligned}$$

bzw. allgemein

$$\begin{aligned}C_1^l(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l Y_{l0}(\vartheta, \varphi) \\ C_{2|m|}^l(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l \frac{1}{\sqrt{2}} [(-1)^m Y_{l,|m|}(\vartheta, \varphi) + Y_{l,-|m|}(\vartheta, \varphi)] \\ C_{2|m|+1}^l(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l \frac{i}{\sqrt{2}} [(-1)^{m+1} Y_{l,|m|}(\vartheta, \varphi) + Y_{l,-|m|}(\vartheta, \varphi)].\end{aligned}$$

Kapitel VII

Wasserstoffatom

Inhalt

20	Hamiltonoperator	114
21	Eigenschaften der Lösungen, Atomorbitale	122

Das Wasserstoffatom, bestehend aus einem Proton und einem Elektron, ist das einfachste Atom und auch das einzige, das wir quantenmechanisch exakt behandeln können, wenn man von Ionen (He^+ , Li^{2+} , Mg^{3+} , etc.) absieht, die ebenfalls nur ein Elektron enthalten und die wir durch das Einführen einer Kernladungszahl Z mit berücksichtigen. Für das Wasserstoffatom können wir die stationären Zustände eines Elektrons, die sogenannten 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 Wasserstoffatom 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 Wasserstoffatoms geschaffen.

20 Hamiltonoperator

Wir betrachten ein Elektron, das mit einem Proton bzw. mit einem Kern der Ladung Z über die Coulombkraft wechselwirkt. Da die Masse m_p des Protons, bzw. die Masse eines anderen Atomkerns viel größer als die Masse m_e des Elektrons ist, z.B. $m_p \approx 2000 m_e$, ist es eine gute Näherung, die kinetische Energie des Protons zu vernachlässigen, d.h. das Proton bzw. der Kern ruht im Ursprung. Damit liegt ein *Einkörper-Problem* vor. Genauer gesagt haben wir eine Separation in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten vorgenommen, siehe Levine, §6.3.

Der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms ist durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V(r) \quad (20.1)$$

mit

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (20.2)$$

gegeben. Das Potential ist das elektrostatische Potential (*Coulomb-Potential*) zweier Punktladungen Q_1 und Q_2 im Abstand r

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}, \quad (20.3)$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$) darstellt. Im Fall eines wasserstoffartigen Atoms ist $Q_1 = Ze$ die Ladung des Atomkerns und $Q_2 = -e$ die Elementarladung des Elektrons. Das Potential V hängt nur vom Abstand vom Kern ab und weist daher sphärische Symmetrie auf. Diese

legt es nahe, von kartesischen auf Kugelkoordinaten überzugehen. Wird der Laplaceoperator $\Delta = \vec{\nabla}^2$ in Kugelkoordinaten ausgedrückt (siehe Übungen), so ergibt sich der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms in Kugelkoordinaten:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right\} + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + V(r). \quad (20.4)$$

Gleichung (20.4) zeigt, dass der Hamiltonoperator eine Summe ist, die aus Teilen besteht, die einerseits nur vom Abstand r , $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right\}$ und $V(r)$, und andererseits, abgesehen vom Faktor $\frac{1}{2m_e r^2}$, nur von den Winkeln ϑ und φ im Drehimpulsoperator \hat{L} abhängen. Aus der Form des Hamiltonoperators folgt, dass er mit dem Quadrat des Drehimpulsoperators sowie dessen z -Komponente \hat{L}_z kommutiert und Eigenzustände des Hamiltonoperators gleichzeitig als Eigenzustände zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z gewählt werden können. Bezeichnen wir die Wellenfunktionen der stationären Zustände des Wasserstoffatoms mit ϕ , so ergibt sich die stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H} \phi(r, \vartheta, \varphi) = E \phi(r, \vartheta, \varphi). \quad (20.5)$$

Wir machen jetzt den Produktansatz

$$\boxed{\phi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)} \quad (20.6)$$

zur Separation von Radial- und Winkelkoordinaten. Die $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ stellen dabei die im vorigen Kapitel besprochenen Kugelflächenfunktionen dar. Einsetzen des Ansatzes (20.6) in die Schrödingergleichung (20.5)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right\} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r) \right] R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = E R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (20.7)$$

liefert die Radialgleichung für die Radialfunktion $R(r)$. Bringen wir $ER(r)$ auf die linke Seite der Gleichung, multiplizieren mit $Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)$ und integrieren über die Winkelfreiheitsgrade erhalten wir die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) \right] + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} R(r) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) - ER(r) = 0. \quad (20.8)$$

Damit haben wir die Winkelfreiheitsgrade absepariert und eine gewöhnliche Differentialgleichung für den Radialteil $R(r)$ erhalten, d.h. eine Differentialgleichung, die nur noch von einer Koordinate abhängt, nämlich r . Als nächstes führen wir die Koordinatentransformation

$$s = \frac{Z}{a_0} r \quad \text{bzw.} \quad r = \frac{a_0}{Z} s \quad (20.9)$$

mit

$$\frac{ds}{dr} = \frac{Z}{a_0} \quad \text{und} \quad \frac{d}{dr} = \frac{ds}{dr} \frac{d}{ds} = \frac{Z}{a_0} \frac{d}{ds} \quad (20.10)$$

durch und erhalten

$$-\frac{Z^2}{a_0^2} \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\tilde{R}''(s) + \frac{2}{s} \tilde{R}'(s) \right] + \frac{Z^2}{a_0^2} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e} \frac{1}{s^2} \tilde{R}(s) - \frac{Z}{a_0} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{s} \tilde{R}(s) - E \tilde{R}(s) = 0 \quad (20.11)$$

mit $R(r) = R\left(\frac{a_0}{Z}s\right) = \tilde{R}(s)$ und dem Bohrschen Radius

$$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2}. \quad (20.12)$$

Division durch $-\frac{Z^2}{a_0^2} \frac{\hbar^2}{2m_e}$ liefert

$$\tilde{R}''(s) + \frac{2}{s}\tilde{R}'(s) + \left[\underbrace{\frac{1}{Z^2} \frac{E}{R_\infty}}_b + \frac{2}{s} - l(l+1)\frac{1}{s^2} \right] \tilde{R}(s) = 0. \quad (20.13)$$

mit der Rydbergkonstante

$$R_\infty = \frac{e^2}{2a_0 4\pi\epsilon_0} = \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \quad (20.14)$$

Wir betrachten nun den Grenzwert $r \rightarrow \infty$, d.h. $s \rightarrow \infty$. Da $\tilde{R}(s)$, $\tilde{R}'(s)$ und $\tilde{R}''(s)$ für $s \rightarrow \infty$ endlich bleiben müssen, verschwinden für $s \rightarrow \infty$ alle Terme, die s oder s^2 im Nenner enthalten. Damit geht die Radialgleichung für $s \rightarrow \infty$ in

$$\tilde{R}''(s) + b\tilde{R}(s) = 0. \quad (20.15)$$

über. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist für $b < 0$

$$Y(s) = e^{\pm\sqrt{-b}s} \quad (20.16)$$

und für $b > 0$

$$Y(s) = e^{\pm i\sqrt{b}s} \quad (20.17)$$

Der Fall $b < 0$ entspricht $E < 0$, der Fall $b > 0$ dagegen $E > 0$.

Für $E > 0$ mit

$$\tilde{R}(s) \sim e^{\pm i\sqrt{b}s} = \cos(\sqrt{b}s) + i \sin(\sqrt{b}s) \quad (20.18)$$

gilt

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{R}(s) \neq 0 \quad (20.19)$$

und damit ist die Radialfunktion nicht normierbar. In diesem Fall entspricht $R(s)$ nichtgebundenen Zuständen, sogenannten *Streuzuständen*, die hier nicht weiter betrachtet werden sollen. Für $E < 0$ mit

$$\tilde{R}(s) \sim e^{\pm\sqrt{-b}s} = e^{\pm Cs} \quad (20.20)$$

und

$$C = \sqrt{-b} = \sqrt{-\frac{1}{Z^2} \frac{2}{a_0} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} E} \quad (20.21)$$

ist die Radialfunktion nur für e^{-Cs} normierbar, während sie für e^{Cs} im Grenzfall $s \rightarrow \infty$ gegen unendlich geht. Damit kommt nur die Lösung $\tilde{R}(s) = e^{-Cs}$ in Frage.

Als nächstes machen wir jetzt den Ansatz

$$\boxed{\tilde{R}(s) = M(s)s^l e^{-Cs}} \quad (20.22)$$

für die Radialfunktion. Als Ableitungen nach r ergeben sich für $l \leq 2$

$$\tilde{R}'(s) = M'(s)s^l e^{-Cs} + lM(s)s^{l-1}e^{-Cs} - CM(s)s^l e^{-Cs}, \quad (20.23)$$

$$\begin{aligned} \tilde{R}''(s) = & M''(s)s^l e^{-Cs} + 2lM'(s)s^{l-1}e^{-Cs} - 2CM'(s)s^l e^{-Cs} + \\ & l(l-1)M(s)s^{l-2}e^{-Cs} - 2ClM(s)s^{l-1}e^{-Cs} + C^2M(s)s^l e^{-Cs}. \end{aligned} \quad (20.24)$$

Einsetzen in die Radialgleichung (20.13) liefert

$$s^{l-1}e^{-Cs} \{sM'' + [(2l+2) - 2Cs]M' + [2 - 2C - 2Cl]M\} = 0. \quad (20.25)$$

Für $l = 0$ und $l = 1$ ergeben sich einfachere Ausdrücke für die Ableitungen als die angegebenen, siehe Übung. Werden diese in die Radialgleichung (20.13) eingesetzt, wird ebenfalls Gleichung (20.25) erhalten, die damit für alle möglichen Werte $l \geq 0$ gilt.

Die Differentialgleichung (20.25) muss für alle Werte von s erfüllt sein. Da $s^{l-1}e^{-Cs} > 0$ für $s > 0$, muss der Ausdruck in den geschweiften Klammern von Gleichung (20.25) Null sein, d.h.

$$\{sM''(s) + 2(l+1)M'(s) - 2CsM'(s) + (2 - 2C - 2Cl)M(s)\} = 0 \quad (20.26)$$

Wir machen jetzt einen Potenzreihenansatz für die gesuchte Funktion $M(s)$:

$$M(s) = b_0 + b_1s + b_2s^2 + b_3s^3 + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} b_i s^i = \sum_{j=0}^{\infty} b_j s^j, \quad (20.27)$$

$$M'(s) = b_1 + 2b_2s + 3b_3s^2 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} i b_i s^{i-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)b_{j+1} s^j, \quad (20.28)$$

$$\begin{aligned} M''(s) = & 2b_2 + 3 \cdot 2b_3s + \dots = \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1)b_i s^{i-2} = \sum_{j=1}^{\infty} (j+1)j b_{j+1} s^{j-1} \\ & = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)j b_{j+1} s^{j-1}. \end{aligned} \quad (20.29)$$

Die beiden zuletzt aufgeführten Formen der $M''(s)$ darstellenden Summe werden aus der ursprünglichen Summe durch Änderung des Summationsindex $j+1 = i$ bzw. das Hinzufügen des Terms $j = 0$ (der Null ist) erhalten. Setzen wir die obigen Ausdrücke für $M(s)$, $M'(s)$ und $M''(s)$ in Gleichung (20.26) ein, so erhalten wir

$$\sum_{j=0}^{\infty} [j(j+1)b_{j+1} + 2(l+1)(j+1)b_{j+1} + (2 - 2C - 2Cl - 2Cj)b_j] s^j = 0. \quad (20.30)$$

Damit Gleichung (20.30) für alle Werte von s erfüllt ist, müssen alle Koeffizienten vor den Potenzen s^j in der Summe in Gleichung 20.30 gleich Null sein. Damit muss für alle j die Beziehung

$$\boxed{b_{j+1} = \frac{2C + 2Cl + 2Cj - 2}{j(j+1) + 2(l+1)(j+1)} b_j} \quad (20.31)$$

gelten. Die Gleichung (20.31) stellt eine Rekursionsbeziehung dar. Wird ein Wert für b_0 gewählt, so ergibt sich mit Gleichung (20.31) daraus ein Wert für b_1 . Wird letzterer in Gleichung (20.31) eingesetzt, so wird b_2 erhalten. Der Koeffizient b_2 kann dann wieder in Gleichung (20.31) eingesetzt werden usw. D.h. aus b_0 folgen alle anderen Koeffizienten und damit $M(r)$. Die Wahl von b_0 entspricht dem Festsetzen eines Vorfaktors in $M(r)$. Bis auf diesen Vorfaktor ergibt sich aber für jede Wahl von b_0 die gleiche Potenzreihe $M(r)$.

Als nächstes untersuchen wir die Konvergenz der Potenzreihe. Nur wenn die Reihe für alle Werte von r konvergiert, definiert sie für alle Werte von r eine Funktion $M(r)$. Dazu betrachten wir das sogenannte Quotientenkriterium:

$$\begin{aligned} \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{b_{j+1}}{b_j} &= \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{2C + 2Cl + 2Cj - 2}{j(j+1) + 2(l+1)(j+1)} \\ &= \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{2C}{j+1+2(l+1)} = \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{2C}{j} = 0. \end{aligned} \quad (20.32)$$

Da der im Quotientenkriterium betrachtete Grenzwert unabhängig von s , d.h. für alle Werte von s , Null ergibt, definiert die durch die Rekursionsbeziehung aus Gleichung (20.31) gegebene Potenzreihe eine Funktion $M(s)$ für alle s .

Als nächstes stellt sich die Frage nach dem asymptotischen Verhalten der Funktion $M(s)$ für $s \rightarrow \infty$. Dazu vergleichen wir $M(s)$ mit der Funktion e^{2Cs}

$$e^{2Cs} = 1 + 2Cs + \dots + \frac{(2C)^j s^j}{j!} + \frac{(2C)^{j+1} s^{j+1}}{(j+1)!} = d_0 + d_1 s + d_2 s^2 + \dots \quad (20.33)$$

und betrachten wieder den im Quotientenkriterium auftretenden Quotienten

$$\frac{d_{j+1}}{d_j} = \frac{2C}{j+1} \approx \frac{2C}{j} \quad \text{für große } j. \quad (20.34)$$

D.h. für die Potenzreihe von $M(s)$ wie für die Potenzreihe von e^{2Cs} gilt für große Werte von j , dass $\frac{d_{j+1}}{d_j} = \frac{2C}{j}$ bzw. $\frac{b_{j+1}}{b_j} = \frac{2C}{j}$. Das bedeutet, dass beide Funktionen für große Werte von s , bei denen Potenzen s^j mit großem j die Reihe dominieren, das gleiche Verhalten haben, d.h.

$$M(s) \sim e^{2Cs} \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (20.35)$$

Für die gesamte Radialfunktion $\tilde{R}(s)$ gilt somit

$$\tilde{R}(s) \sim e^{-Cs} s^l e^{2Cs} = s^l e^{Cs}. \quad (20.36)$$

Es gilt damit

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R(s) = \lim_{s \rightarrow \infty} s^l e^{Cs} = \infty, \quad (20.37)$$

da $C > 0$ für $E < 0$, siehe Gleichung (20.20).

Wenn $\tilde{R}(s)$ für $s \rightarrow \infty$ gegen unendlich geht, ist $\tilde{R}(s)$ nicht normierbar und stellt damit auch keine akzeptable Lösung der Schrödingergleichung (20.7) dar. Die einzige verbleibende Möglichkeit ist, dass die Rekursionsbeziehung aus Gleichung (20.31) abbricht, d.h., dass sie $b_{j+1} = 0$ für irgendein $j = k$ liefert. Dann sind alle höheren Koeffizienten b_{k+2}, b_{k+3} , usw. aufgrund der Rekursionsbeziehung auch Null und $M(s)$ ist ein Polynom in s vom Grad k . Dann gilt

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{R}(s) = \lim_{s \rightarrow \infty} e^{-Cs} r^l M(s) = 0, \quad (20.38)$$

da die Exponentialfunktion e^{-Cs} die Radialfunktion $\tilde{R}(s)$ für große s dominiert. Die Rekursionsbeziehung aus Gleichung (20.31) bricht ab, wenn der Zähler für einen Wert von $j = k$ Null ergibt, d.h. wenn

$$2C + 2Cl + 2Ck - 2 = 0 \quad (20.39)$$

$$C(1 + l + k) = 1 \quad (20.40)$$

$$C = \frac{1}{k + l + 1} \quad (20.41)$$

$$C = \frac{1}{n} \quad (20.42)$$

mit

$$n = k + l + 1. \quad (20.43)$$

Da $k \geq 0$ und $l \geq 0$ gilt $n \geq 1$, d.h. $n \in \mathbb{N}$. Die Zahl n stellt eine Quantenzahl, die sogenannte Hauptquantenzahl dar. Sie steht in folgender Beziehung zur Drehimpulsquantenzahl l und der Zahl k , die angibt, bei welchem j die Rekursionsbeziehung (20.31) abbricht.

$$n = 1 \quad \Rightarrow \quad k = 0, l = 0 \quad (20.44)$$

$$n = 2 \quad \Rightarrow \quad k = 0, l = 1 \text{ oder } k = 1, l = 0 \quad (20.45)$$

$$n = 3 \quad \Rightarrow \quad k = 0, l = 2 \text{ oder } k = 1, l = 1 \text{ oder } k = 2, l = 0 \quad (20.46)$$

D.h. für die Drehimpulsquantenzahl l gilt:

$$0 \leq l \leq n - 1. \quad (20.47)$$

Die Konstante C , die durch die Quantisierungsbeziehung in Gleichung (20.42) gegeben ist, bestimmt gemäß Gleichung (20.20) die Energie E_n der Lösungen der Schrödingergleichung (20.5) des Wasserstoffatoms mit der Hauptquantenzahl n .

$$\frac{1}{Z^2 R_\infty} E_n = -C^2 = -\frac{1}{n^2} \quad (20.48)$$

Damit ergibt sich die Energie als

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2} Z^2 R_\infty}. \quad (20.49)$$

Zu einem Wert von n gibt es n^2 Lösungen (mit $0 \leq l \leq n-1$ und mit magnetischen Drehimpulsquantenzahlen m mit $-l \leq m \leq l$) mit gleicher Energie, d.h. die Energieniveaus E_n sind n^2 -fach entartet. Mit der Quantisierungsbedingung (20.42) geht die Rekursionsbeziehung (20.31) in

$$b_{j+1} = \frac{2}{n} \frac{j+l+1-n}{(j+1)(j+2l+2)} b_j. \quad (20.50)$$

über. Setzen wir das Polynom $M(s) = \tilde{L}_{n+l}^{2l+1}(s)$, das sich aus der Rekursionsbeziehung für eine bestimmte Wahl von n , l und des Koeffizienten b_0 ergibt, in den Ansatz aus Gleichung (20.22) für die $\tilde{R}(s)$ und die resultierende Radialfunktion $\tilde{R}(s)$ in den Ansatz aus Gleichung (20.6) für die vollständige Wellenfunktion ϕ ein, so ergibt sich bei Wahl einer magnetischen Drehimpulsquantenzahl m die zu den Quantenzahlen n , l und m gehörende Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

$$\phi_{nlm}(s, \vartheta, \varphi) = -\tilde{N}_{nl} e^{-\frac{s}{n}} s^l \tilde{L}_{n+l}^{2l+1}(s) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (20.51)$$

Dabei stellt \tilde{N}_{nl} eine Normierungskonstante dar, die sicherstellt, dass die Wellenfunktion ϕ_{nlm} normiert ist. Die Polynome \tilde{L}_{n+l}^{2l+1} und in der Folge der Normierungskoeffizient \tilde{N}_{nl} hängen von der Wahl des Anfangskoeffizienten b_0 ab. Des weiteren haben die Polynome bedingt durch die Wahl der Koordinate s noch nicht die Form, die üblicherweise in der Radialfunktion von Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms verwendet wird. Wir führen daher die Koordinatentransformation

$$\rho = \frac{2}{n} s \quad (20.52)$$

durch. Für die Polynome $M = \tilde{L}_{n+l}^{2l+1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \tilde{L}_{n+l}^{2l+1}(s) &= b_0 + b_1 s + b_2 s^2 + \dots \\ &= b_0 + \left[\binom{n}{2} b_1 \right] \left(\frac{2}{n} s \right) + \left[\binom{n}{2}^2 b_2 \right] \left(\frac{2}{n} s \right)^2 + \dots \\ &= c_0 + c_1 \rho + c_2 \rho^2 + \dots \\ &= L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \end{aligned} \quad (20.53)$$

mit

$$c_i = \left(\frac{n}{2} \right)^i b_i \quad (20.54)$$

Multiplizieren wir die Rekursionsbeziehung (20.50) mit $\left(\frac{n}{2} \right)^{j+1}$, ergibt sich die Rekursionsbeziehung

$$c_{j+1} = \frac{j+l+1-n}{(j+1)(j+2l+2)} c_j \quad (20.55)$$

für die Koeffizienten c_i der Polynome $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$. Der erste Koeffizient c_0 , der die Rekursion startet, wird dabei als

$$c_0 = -\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!(2l+1)!} \quad (20.56)$$

gewählt. Mit den Polynomen $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$, den sogenannten LAGUERRE-Polynomen, erhalten wir die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms als

$$\phi_{nlm}(\rho, \vartheta, \varphi) = N_{nl} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (20.57)$$

Dabei stellt N_{nl} eine Normierungskonstante dar, die auch die beim Übergang von s^l zu ρ^l auftretenden Faktoren von $\left(\frac{2}{n}\right)^l$ berücksichtigt. Rücktransformation auf die ursprüngliche Koordinate r , d.h.

$$\rho = \frac{2}{n}s = \frac{2Z}{na_0}r \quad (20.58)$$

liefert schließlich

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = -N_{nl} e^{-\frac{2Zr}{2na_0}} \left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (20.59)$$

Die energetisch niedrigsten Eigenzustände des Wasserstoffatoms sind:

$$\begin{aligned} 1s &: \phi_{100}(r, \vartheta, \varphi) \\ 2s &: \phi_{200}(r, \vartheta, \varphi); \quad 2p &: \phi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi) \quad \phi_{210}(r, \vartheta, \varphi) \quad \phi_{21+1}(r, \vartheta, \varphi) \\ 3s &: \phi_{300}(r, \vartheta, \varphi); \quad 3p &: \phi_{31-1}(r, \vartheta, \varphi) \quad \phi_{310}(r, \vartheta, \varphi) \quad \phi_{31+1}(r, \vartheta, \varphi) \\ 3d &: \phi_{32-2}(r, \vartheta, \varphi) \quad \phi_{32-1}(r, \vartheta, \varphi) \quad \dots \end{aligned}$$

Dabei wurden die üblichen Bezeichnungen ns , np , nd , etc. für die Eigenzustände, die sogenannten *Orbitale* eingeführt. Die zugehörigen LAGUERRE-Polynome erhalten wir mit der Rekursionsbeziehung aus Gleichung (20.55) zusammen mit Gleichung (20.56) für c_0 . Es ergibt sich beispielsweise:

$$\begin{aligned} n=1 & \quad l=0 \\ c_0 &= -\frac{[(1+0)!]^2}{(1-0-1)!(2 \cdot 0+1)!} = -1 \\ c_1 &= \frac{0+0+1-1}{(0+1)(0+0 \cdot 2+2)} c_0 = 0(-1) = 0 \\ L_1^1(\varrho) &= -1, \\ n=2 & \quad l=0 \\ c_0 &= -\frac{[(2+0)!]^2}{(2-0-1)!(2 \cdot 0+1)!} = -4 \\ c_1 &= \frac{0+0+1-2}{(0+1)(0+0 \cdot 2+2)} c_0 = \left(-\frac{1}{2}\right) (-4) = 2 \\ c_2 &= \frac{1+0+1-2}{(1+1)(1+0 \cdot 2+2)} c_1 = 0 \cdot 2 = 0 \\ L_2^1(\varrho) &= -4 + 2\varrho. \end{aligned}$$

21 Eigenschaften der Lösungen, Atomorbitale

21.1 Eigenwerte und Quantenzahlen

Die Energieeigenwerte

$$E_n = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (21.1)$$

hängen nur von n ab, nicht von l oder m . Die Quantenzahl n heißt *Hauptquantenzahl*, die Quantenzahl l heißt *Drehimpulsquantenzahl* und die Quantenzahl m heißt, wegen der Aufspaltung der m -fachen Entartung der Eigenzustände des Wasserstoffatoms zu gegebenen n und l durch Magnetfelder, *magnetische Quantenzahl*. Die Anzahl von drei Quantenzahlen korrespondiert zu der Tatsache, dass wir ein dreidimensionales Problem vorliegen haben. Die Quantenzahlen laufen über die Werte:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \end{aligned}$$

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		$l = 1$	$m = 0, \pm 1$	
3s	$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	9-fach entartet
3p		$l = 1$	$m = 0, \pm 1$	
3d		$l = 2$	$m = 0, \pm 1, \pm 2$	
4s	$n = 4$	$l = 0$	$m = 0$	16-fach entartet
4p		$l = 1$	$m = 0, \pm 1$	
4d		$l = 2$	$m = 0, \pm 1, \pm 2$	
4f		$l = 3$	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	

Der Energieeigenwert E_n ist also n^2 -fach entartet, d.h. es gibt n^2 Orbitale mit dieser Energie. Die Tatsache, dass die Energie nicht von m abhängt, ist eine Folge der Symmetrie (Kugelsymmetrie). Die Tatsache, dass die Energie nicht von l abhängt, ist eine spezielle Eigenschaft des Coulomb-Potentials $V(r) \sim \frac{1}{r}$. Für andere Potentiale $V(r)$ hängt die Energie von n und l ab, d.h. wir haben die Energieeigenwerte E_{nl} .

21.2 Eigenfunktionen (Orbitale)

Mit

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = -N_{nl} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)} \left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (21.2)$$

lauten die ersten Orbitale für das Wasserstoffatoms:

$$1s: \quad \phi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = R_{10}(r)Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}, \quad (21.3)$$

$$2s: \quad \phi_{200}(r, \vartheta, \varphi) = R_{20}(r)Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0}r\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}, \quad (21.4)$$

$$2p: \quad \phi_{210}(r, \vartheta, \varphi) = R_{21}(r)Y_{10}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \vartheta, \quad (21.5)$$

$$\phi_{21\pm 1}(r, \vartheta, \varphi) = R_{21}(r)Y_{1\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \frac{\mp 1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}, \quad (21.6)$$

$$3d: \quad \phi_{320}(r, \vartheta, \varphi) = R_{32}(r)Y_{20}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}r\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \quad (21.7)$$

$$\phi_{32\pm 1}(r, \vartheta, \varphi) = R_{32}(r)Y_{2\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \frac{\mp 1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}r\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}, \quad (21.8)$$

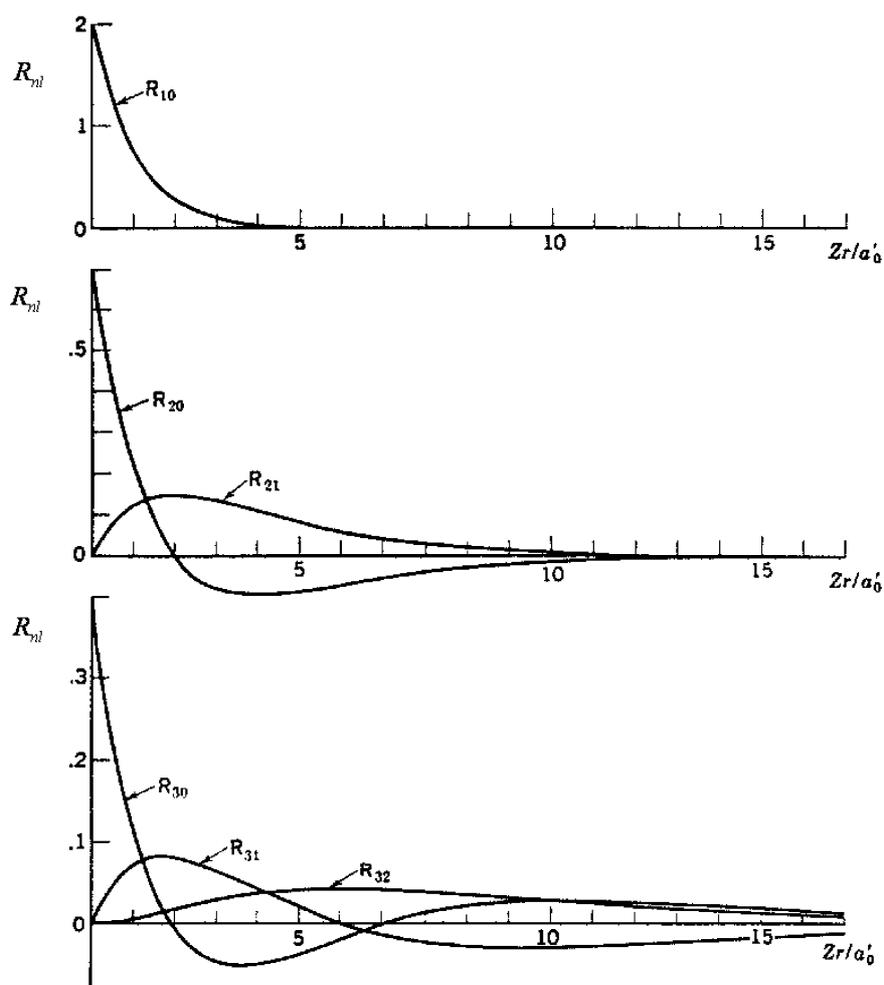
$$\phi_{32\pm 2}(r, \vartheta, \varphi) = R_{32}(r)Y_{2\pm 2}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}r\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}. \quad (21.9)$$

Als nächstes diskutieren wir die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$W_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \phi_{nlm}^*(r, \vartheta, \varphi)\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = |\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2, \quad (21.10)$$

die gemäß Postulat 1 die Wahrscheinlichkeit beschreibt, das Elektron in einem Volumenelement um die Stelle r, ϑ, φ zu finden. Da das Elektron die Ladung -1 (in atomaren Einheiten) besitzt, können wir die Wahrscheinlichkeitsdichte auch als negative Ladungsdichte interpretieren. Da $\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ die Variable φ nur in dem Faktor $e^{im\varphi}$ enthält und $\phi_{nlm}^*(r, \vartheta, \varphi)$ damit die Variable φ nur in dem Faktor $e^{-im\varphi}$ enthält, ist die durch $\phi_{nlm}^*(r, \vartheta, \varphi)\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ gegebene Wahrscheinlichkeitsdichte wegen $e^{-im\varphi}e^{im\varphi} = 1$ unabhängig von φ .

Wir fragen insbesondere nach der Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Kugelschale zwischen r und $r + dr$ zu finden. Diese Wahrscheinlichkeitsdichte, die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $W_{nl}(r)$, wird durch Integration über die beiden Winkel

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

ϑ und φ

$$W_{nl}(r) = \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta r^2}_{\text{Integral über Kugelfläche}} |\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 \quad (21.11)$$

erhalten.

In Gleichung (21.11) haben wir verwendet, dass das Volumenelement $dV = dx dy dz$ in Polarkoordinaten durch

$$dV = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \quad (21.12)$$

gegeben ist. Das Integral über den Raum ist durch

$$\int dV \dots = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx \dots = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \dots \quad (21.13)$$

gegeben. An der Stelle der Punkte hinter dem Integralzeichen folgt die Funktion, über die integriert wird. Betrachten wir nur die Integration

$$\int_0^{\pi} dr \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\phi 1 = \int \sin \vartheta d\vartheta \left[\int_0^{2\pi} d\phi \right] = \left[\int_0^{2\pi} d\phi \right] \left[\int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \right] \quad (21.14)$$

der konstanten Funktion 1, so folgt mit

$$\int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta = -\cos \vartheta \Big|_0^{\pi} = 1 - (-1) = 2 \quad (21.15)$$

und

$$\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi, \quad (21.16)$$

dass

$$\int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi \quad (21.17)$$

ist. Für eine Funktion $f(r)$, die nur von r abhängt, bedeutet dies

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx f(r) &= \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi f(r) \\ &= \int_0^{\infty} r^2 dr f(r) \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= 4\pi \int_0^{\infty} r^2 dr f(r). \end{aligned} \quad (21.18)$$

Bei unserer Diskussion der Wahrscheinlichkeitsdichte liegt im Allgemeinen der Fall einer komplizierteren Funktion vor, die nicht nur von r abhängt. Betrachten wir das Normierungsintegral der Orbitale

$$1 = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \phi_{nml}^*(r, \vartheta, \varphi) \phi_{nml}(r, \vartheta, \varphi). \quad (21.19)$$

Zusammen mit Gleichung (21.2) ergibt sich nach Umstellen des Integrals

$$1 = \left[\int_0^{\infty} dr r^2 R_{nl}^2(r) \right] \left[\int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \right] = \int_0^{\infty} dr r^2 R_{nl}^2(r), \quad (21.20)$$

da aufgrund der Normierung der Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(r, \vartheta, \varphi)$, Gleichung (19.38),

$$\int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = 1 \quad (21.21)$$

ist. Gleichung (21.20) zeigt, dass

$$W_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r) \quad (21.22)$$

als radiale Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden kann, die die Normierungsbedingung

$$\int_0^{\infty} W_{nl}(r) dr = 1 \quad (21.23)$$

erfüllt. Für größere n und niedrige l ist die Dichteverteilung schalenartig strukturiert. Für $l = n - 1$ liegt das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte bei $n^2 a_0$.

Der Mittelwert des Abstandes des Elektrons vom Kern in einem durch die Quantenzahlen n und l charakterisierten Zustand ist

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nl} &= \int_0^{\infty} dr r W_{nl}(r) \\ &= \int_0^{\infty} dr r^3 R_{nl}^2(r). \end{aligned} \quad (21.24)$$

Das Integral ergibt

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right]. \quad (21.25)$$

Es gilt also $\langle r \rangle_{nl} \sim \frac{n^2}{Z}$ für große n .

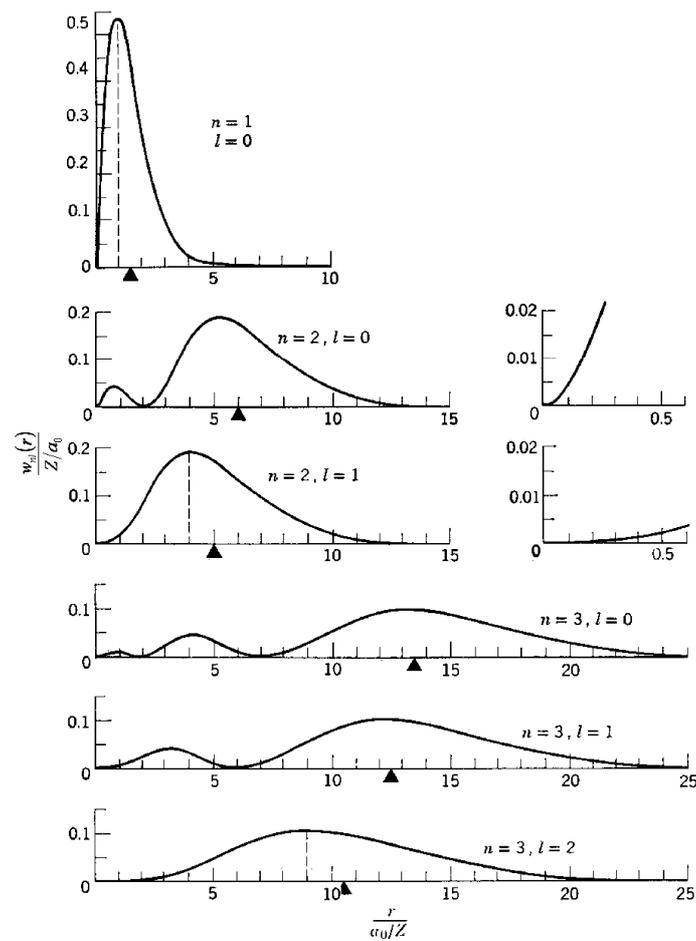


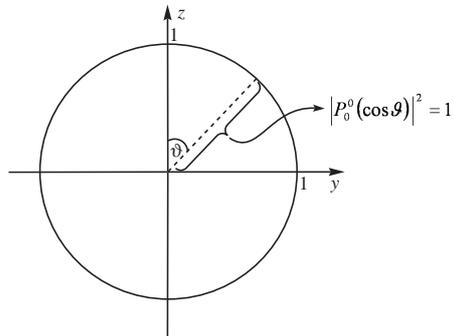
Abb. VII.2: Radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung $W_{nl}(r)$ eines Elektrons für $n = 1, 2, 3$. Der mittlere Abstand $\langle r \rangle$ ist jeweils durch \blacktriangle markiert.

Die Hauptquantenzahl bestimmt also nicht nur die Energie, sondern auch den Abstand des Elektrons vom Kern, was die Schalenstruktur der Elektronenhülle der Atome erklärt.

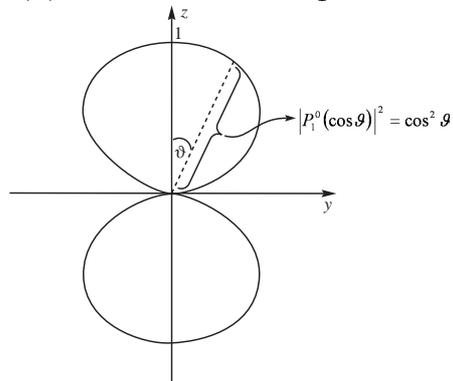
Als nächstes sei die Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte betrachtet. Wie oben diskutiert hängt W_{nl} nicht von φ ab. Für festes r ist W_{nl} proportional zu $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 = |P_l^{|m|}(\cos \vartheta)|^2$.

Im folgenden ist $\left|P_l^{m_l}\right|^2$ in Form eines Polardiagramms dargestellt.:

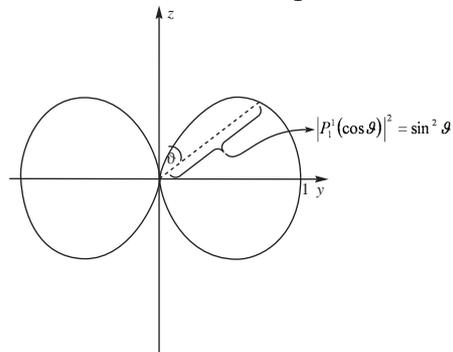
(s) $l = m = 0 : P_0^0 = P_0 = 1$



(p) $l = 1, m = 0 : P_1^0 \sim \cos\vartheta$



$l = 1, m = 1 : P_1^1 = \sin\vartheta$



In den Polardiagrammen gibt der Abstand des dargestellten Graphen vom Ursprung den Betrag von $\left|P_l^{m_l}\right|^2$ beim jeweiligen Winkel ϑ an. Man beachte, dass die Polardiagramme nicht die Wahrscheinlichkeitsdichte im dreidimensionalen Raum darstellen. Die Dichteverteilung im Raum ist schwer zu zeichnen, da man dafür vier Dimensionen bräuchte.

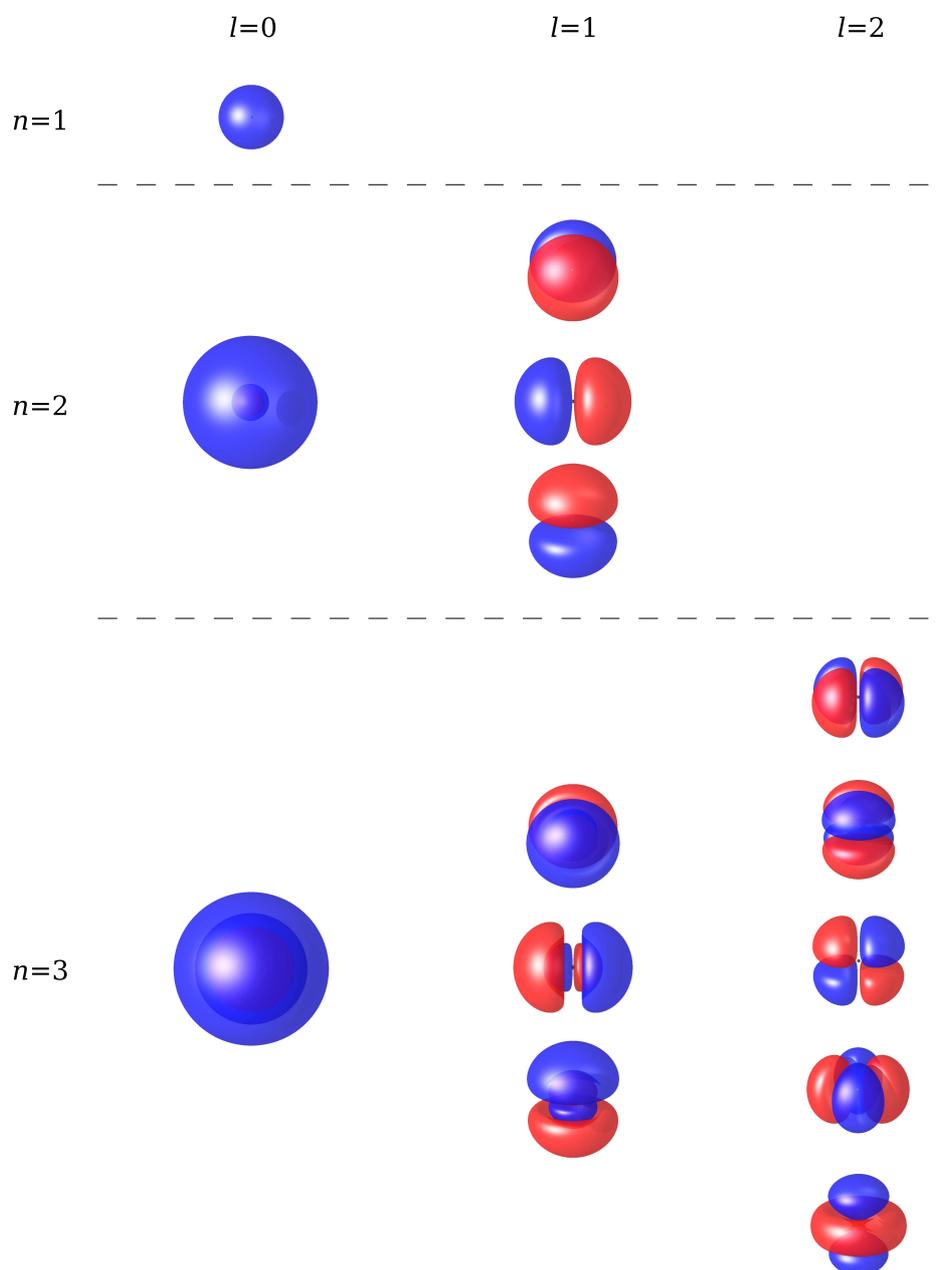


Abb. VII.3: Reelle Wasserstoffatom-Orbitale für $n = 1, 2, 3$. In allen Fällen sind Konturflächen zum Wert 0.01 a.u. gezeigt.

Die qualitative Form der Orbitale hängt nicht sehr wesentlich von der Form des Potentials $V(r)$ ab und gilt damit näherungsweise allgemein für Atome, d.h. auch im Fall von mehr als einem Elektron. Die Kenntnis der Atomorbitale bildet die Grundlage für das qualitative Verständnis der chemischen Bindung.

In der Chemie verwendet man häufig eine leicht modifizierte Form der Orbitale, die reellwertig und daher anschaulicher ist. Dazu gehen wir zurück zu den Funktionen $\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ und beachten, dass wir Funktionen zu verschiedenen m gemäß

$$\sum_{m=-l}^l c_m \phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \quad (21.26)$$

beliebig linear kombinieren können, und dabei wieder eine Lösung der Schrödingergleichung zum gleichen Energieeigenwert erhalten, die allerdings keine Eigenfunktion zur z -Komponente des Drehimpulsoperators mehr ist, wohl aber zum Quadrat des Drehimpulsoperators. Insbesondere bilden wir

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (-\phi_{211}(r, \vartheta, \varphi) + \phi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi)) \\ &= R_{21}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{11}(\vartheta, \varphi) + Y_{1-1}(\vartheta, \varphi)) \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \vartheta \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \sin \vartheta \cos \varphi \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} x \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{R_{21}(r)}{r} C_2^1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (21.27)$$

und

$$\begin{aligned} & \frac{i}{\sqrt{2}} (\phi_{211}(r, \vartheta, \varphi) + \phi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi)) \\ &= R_{21}(r) \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\vartheta, \varphi) + Y_{1-1}(\vartheta, \varphi)) \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \vartheta \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \sin \vartheta \sin \varphi \\ &= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} y \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{R_{21}(r)}{r} C_3^1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (21.28)$$

wobei C_2^1 und C_3^1 die in Kapitel 19 definierten räumlichen Harmonischen sind. Die so konstruierten Orbitale nennen wir $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale. Des weiteren können wir auch ein $2p_z$ -Orbital definieren:

$$\begin{aligned}
\phi_{210}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{21}(r)Y_{10}(\vartheta, \varphi) \\
&= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \frac{Z}{a_0} r \cos \vartheta \\
&= (32\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} z \\
&= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{R_{21}(r)}{r} C_1^1(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{21.29}$$

Wir haben dabei $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$ und $z = r \cos \vartheta$ verwendet.

Diese p-Orbitale sind längs der x, y, z -Achse orientiert. Sie sind außerdem rein reell. Ähnlich können wir die 3d-Orbitale linearkombinieren:

$$\begin{aligned}
3d_{z^2} &\hat{=} \phi_{320}(r, \vartheta, \varphi) \\
&= R_{32}(r)Y_{20}(\vartheta, \varphi) \\
&= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r^2 (3 \cos^2 \vartheta - 1) \\
&= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 (2z^2 - x^2 - y^2) \\
&= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{R_{22}(r)}{r^2} C_1^2(\vec{r})
\end{aligned} \tag{21.30}$$

$$\begin{aligned}
3d_{xz} &\hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (-\phi_{321}(r, \vartheta, \varphi) + \phi_{32-1}(r, \vartheta, \varphi)) \\
&= R_{32}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{21}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-1}(\vartheta, \varphi)) \\
&= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r \sin \vartheta \cos \varphi \cdot r \cos \vartheta \\
&= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} xz \\
&= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{R_{22}(r)}{r^2} C_2^2(\vec{r})
\end{aligned} \tag{21.31}$$

$$\begin{aligned}
3d_{yz} &\hat{=} \frac{i}{\sqrt{2}} (\phi_{321}(r, \vartheta, \varphi) + \phi_{32-1}(r, \vartheta, \varphi)) \\
&= R_{32}(r) \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-1}(\vartheta, \varphi)) \\
&= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r \sin \vartheta \sin \varphi \cdot r \cos \vartheta \\
&= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} yz \\
&= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{R_{22}(r)}{r^2} C_3^2(\vec{r})
\end{aligned} \tag{21.32}$$

$$\begin{aligned}
3d_{x^2-y^2} &\hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{322}(r, \vartheta, \varphi) + \phi_{32-2}(r, \vartheta, \varphi)) \\
&= R_{32}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-2}(\vartheta, \varphi)) \\
&= \frac{\sqrt{1}}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r^2 \sin^2 \vartheta \cos(2\varphi) \\
&= \frac{\sqrt{1}}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 \sin^2 \vartheta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \\
&= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (x^2 - y^2) \\
&= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{R_{22}(r)}{r^2} C_4^2(\vec{r})
\end{aligned} \tag{21.33}$$

$$\begin{aligned}
3d_{xy} &\hat{=} \frac{i}{\sqrt{2}} (-\phi_{322}(r, \vartheta, \varphi) + \phi_{32-2}(r, \vartheta, \varphi)) \\
&= R_{32}(r) \frac{i}{\sqrt{2}} (-Y_{22}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-2}(\vartheta, \varphi)) \\
&= \frac{\sqrt{1}}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r^2 \sin^2 \vartheta \sin(2\varphi) \\
&= \frac{\sqrt{1}}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} 2r \sin \vartheta \sin \varphi \cdot r \sin \vartheta \cos \varphi \\
&= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} xy \\
&= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{R_{22}(r)}{r^2} C_5^2(\vec{r})
\end{aligned} \tag{21.34}$$

Die Nomenklatur ist offensichtlich. Die transformierten Orbitale sind wiederum reell und geometrisch leichter zu interpretieren.

Am Beispiel des Wasserstoffatoms haben wir den Begriff des Atomorbitals kennen-

gelernt, d.h. stationäre Zustände eines Elektrons im Coulombfeld des Atomkerns. Wie wir noch sehen werden, spielt dieses Orbital-Konzept eine zentrale Rolle für das Verständnis des Periodensystems der Elemente und 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 Wasserstoffatom sind Systeme mit mehreren Elektronen nur noch näherungsweise zu behandeln. Wir müssen daher zunächst grundlegende Näherungsverfahren der Quantenmechanik von Mehrkörpersystemen kennenlernen.

Kapitel VIII

Grundlegende Näherungsverfahren der Quantenmechanik

Inhalt

22	Variationsrechnung	136
23	RAYLEIGH-SCHRÖDINGER-Störungstheorie	144

In der quantenmechanischen Beschreibung von Atomen und Molekülen haben wir im Regelfall die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots). \quad (21.1)$$

Abgesehen vom Wasserstoffatom und dem harmonischen Oszillator, der ein vereinfachtes Modell für die Schwingungsdynamik ist, 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 Anwendung der Quantenchemie basiert auf diesen beiden Näherungsmethoden.

22 Variationsrechnung

22.1 Das Variationsprinzip

Wir beginnen mit einigen allgemeinen Vorbemerkungen.

Gegeben sei ein Hamiltonoperator \hat{H} , den wir im Augenblick nicht genauer spezifizieren wollen. Im Allgemeinen hat \hat{H} einen unendlichen Satz von Eigenzuständen, die durch die Quantenzahl n nummeriert werden sollen:

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (22.1)$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (22.2)$$

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (22.3)$$

Wir wollen hier nur den Fall von diskreten Energieeigenwerten betrachten. Sind mehrere E_n gleich, so liegt eine Entartung von Eigenwerten vor und es gibt mehrere Eigenfunktionen Ψ_n , deren Eigenwerte E_n gleich sind. Des weiteren soll es einen niedrigsten Eigenwert E_0 geben, bei dem wir beginnen die Eigenwerte zu nummerieren. Allgemein gilt:

- (i) \hat{H} ist hermitesch.
- (ii) Die E_n sind reell.
- (iii) Die Ψ_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:

$$|\Phi\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n\rangle, \quad c_n = \langle\Psi_n|\Phi\rangle, \quad (22.4)$$

$$|\Phi\rangle = \sum_n \langle\Psi_n|\Phi\rangle |\Psi_n\rangle = \sum_n |\Psi_n\rangle \langle\Psi_n|\Phi\rangle. \quad (22.5)$$

Formal gilt $\sum_n |\Psi_n\rangle \langle\Psi_n| = 1$.

Die Fragestellung in der Quantenchemie ist in vielen Fällen die möglichst genaue Berechnung von E_0 , d.h. der Energie des Grundzustands eines Hamiltonoperators.

Wir wollen nun das sogenannte *Ritz'sche Variationsprinzip* formulieren:

Sei $|\tilde{\Phi}\rangle$ eine normierte Testfunktion mit den zugehörigen Randbedingungen, d.h.

$$\langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle = 1. \quad (22.6)$$

Dann gilt

$$\langle\tilde{\Phi}|\hat{H}|\tilde{\Phi}\rangle \geq E_0, \quad (22.7)$$

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 verwenden die Vollständigkeit der Eigenfunktionen, um

$$\tilde{\Phi} = \sum_n c_n \Psi_n \quad (22.8)$$

zu schreiben. Dann gilt mit der Orthonormalität der Eigenfunktionen von \hat{H} :

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle &= \left\langle \sum_n c_n \Psi_n \left| \hat{H} \right| \sum_m c_m \Psi_m \right\rangle \\
&= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle \\
&= \sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle \\
&= \sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m \delta_{nm} \\
&= \sum_n |c_n|^2 E_n \\
&\geq \sum_n |c_n|^2 E_0 \\
&= E_0 \sum_n |c_n|^2 \\
&= E_0.
\end{aligned} \tag{22.9}$$

Im letzten Schritt haben wir verwendet, dass $\tilde{\Phi}$ normiert ist, d.h.

$$\begin{aligned}
1 = \langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle &= \left\langle \sum_n c_n \Psi_n \left| \sum_m c_m \Psi_m \right. \right\rangle \\
&= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle \\
&= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \delta_{nm} \\
&= \sum_n c_n^* c_n \\
&= \sum_n |c_n|^2.
\end{aligned} \tag{22.10}$$

Da alle E_n die Beziehung $E_n \geq E_0$ erfüllen, gilt also

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle - E_0 \geq 0. \tag{22.11}$$

Das Gleichheitszeichen kann nur gelten, wenn alle c_n mit $n > 0$ verschwinden. Dann aber ist

$$|\tilde{\Phi}\rangle \equiv |\Psi_0\rangle. \tag{22.12}$$

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) Die Berechnung von $\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$ als Funktion der Parameter.
- (iii) Die Bestimmung des Minimums von $\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$ als Funktion der 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 schwierig sein.

22.2 Das lineare Variationsproblem

Die Variationsrechnung wird besonders einfach, wenn die Testfunktion nur linear von den zu variierenden Parametern abhängt, d.h. wenn

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Phi_i\rangle. \quad (22.13)$$

Dabei sind die $|\Phi_i\rangle$ ein Satz von fest vorgegebenen Basisfunktionen, die keine variablen Parameter enthalten und die Koeffizienten c_i sind die zu variierenden Parameter. Wie wir sehen werden, führt die Bestimmung der optimalen Koeffizienten c_i zu einem Eigenwertproblem, stellt also ein routinemäßig numerisch lösbares Problem dar.

Wir wollen uns auf den Fall von reellen Hamiltonoperatoren beschränken. In diesem Fall sind die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators reell, bzw. können reell gewählt werden. Damit können auch reelle Basisfunktionen gewählt werden. Komplexwertige Hamiltonoperatoren, Eigenfunktionen und Basisfunktionen treten in der Quantenchemie nur selten auf. Des weiteren betrachten wir im Moment nur orthonormierte Basisfunktionen, d.h. $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Den Fall nichtorthogonaler Basisfunktionen werden wir später noch kennenlernen.

Wir betrachten das Normierungsintegral $\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle$ und den Energieerwartungswert $\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$ für den Ansatz aus Gleichung (22.13). Das Normierungsintegral

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = \left\langle \sum_i c_i \Phi_i \left| \sum_j c_j \Phi_j \right. \right\rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j \underbrace{\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i c_i^2. \quad (22.14)$$

liefert die Bedingung

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad (22.15)$$

um sicherzustellen, dass die Testfunktion $|\tilde{\Phi}\rangle$ normiert ist. Der Energieerwartungswert führt auf

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \left\langle \sum_i c_i \Phi_i \left| \hat{H} \right| \sum_j c_j \Phi_j \right\rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle. \quad (22.16)$$

Die Elemente

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \quad (22.17)$$

definieren die Hamiltonmatrix \mathbf{H} . Da der Hamiltonoperator \hat{H} hermitisch und reell ist, sowie die Basisfunktionen Φ_i reell sind, ist die Hamiltonmatrix \mathbf{H} reell und symmetrisch, und damit auch hermitisch, d.h. $H_{ij} = H_{ji}$. Für den Energieerwartungswert gilt damit:

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_i \sum_j H_{ij} c_i c_j. \quad (22.18)$$

Das Minimum bzw. ein stationärer Punkt der Energie ergibt sich nun aus der Bedingung

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = 0, \quad k = 1 \dots N. \quad (22.19)$$

Eine Schwierigkeit besteht noch darin, dass die Koeffizienten c_1, \dots, c_N nicht unabhängig voneinander sind, da sie die Normierungsbedingung (22.15) erfüllen müssen. Die Berücksichtigung dieser Nebenbedingung erfolgt mit der *Methode der LAGRANGE-Multiplikatoren*.

Wir definieren die LAGRANGE-Funktion

$$\begin{aligned} L(c_1, \dots, c_N, \tilde{E}) &= \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle - \tilde{E} \left[\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle - 1 \right] \\ &= \sum_i \sum_j H_{ij} c_i c_j - \tilde{E} \left[\left(\sum_i c_i^2 \right) - 1 \right], \end{aligned} \quad (22.20)$$

das den zusätzlichen Parameter \tilde{E} , den LAGRANGE-Parameter, enthält. Dieser ist im Moment noch nicht mit einer physikalischen Größe, wie der Energie, verbunden. Die stationären Punkte der LAGRANGE-Funktion liefern zusammen mit der Nebenbedingung der Normierung aus Gleichung (22.14) die stationären Punkte der Energie bezüglich der Koeffizienten c_i . Wir setzen daher

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = 0 \quad \text{für alle } k = 1, \dots, N. \quad (22.21)$$

Es ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_{ij} H_{ij} c_i c_j &= \sum_j H_{kj} c_j + \sum_i H_{ik} c_i \\ &= \sum_j H_{kj} c_j + \sum_i H_{ki} c_i \quad \text{da } \mathbf{H} \text{ symmetrisch} \\ &= 2 \sum_j H_{kj} c_j \end{aligned} \quad (22.22)$$

und damit

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = 2 \sum_j H_{kj} c_j - 2\tilde{E}c_k = 0 \quad (22.23)$$

bzw.

$$\boxed{\sum_j H_{kj} c_j = \tilde{E}c_k}. \quad (22.24)$$

Für jedes $k = 1, \dots, N$ erhalten wir eine Gleichung vom Typ (22.24). Schreiben wir diese alle untereinander, so ergibt sich

$$H_{11}c_1 + H_{12}c_2 + H_{13}c_3 + \dots = \tilde{E}c_1 \quad (22.25)$$

$$H_{21}c_1 + H_{22}c_2 + H_{23}c_3 + \dots = \tilde{E}c_2 \quad (22.26)$$

$$H_{31}c_1 + H_{32}c_2 + H_{33}c_3 + \dots = \tilde{E}c_3 \quad (22.27)$$

$$\vdots + \quad \vdots + \quad \vdots + \quad \vdots$$

oder in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \dots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \tilde{E} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (22.28)$$

bzw.

$$\boxed{\mathbf{H}\mathbf{c} = \tilde{E}\mathbf{c}} \quad (22.29)$$

mit

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (22.30)$$

Gleichung (22.29) ist nichts anderes, als das Eigenwertproblem der reell-symmetrischen Matrix \mathbf{H} .

Da \mathbf{H} eine reell-symmetrische und damit hermitesche $N \times N$ -Matrix ist, liefert Gleichung (22.29) N reelle Eigenwerte $E_0, \tilde{E}_0, \dots, \tilde{E}_{N-1}$ und zu jedem Eigenwert \tilde{E}_n einen Eigenvektor $\mathbf{c}^{(n)}$. Durch Normieren der Eigenvektoren kann die Normierungsbedingung in Gleichung (22.14) erfüllt werden.

Wir haben jetzt nicht nur einen, sondern N stationäre Punkte erhalten. Wie üblich in der Methode der LAGRANGE-Multiplikatoren, müssen wir jetzt die Natur dieser stationären Punkte untersuchen und insbesondere den stationären Punkt suchen, der dem Minimum der Energie entspricht. Dazu betrachten wir den Energieerwartungswert aus Gleichung (22.18) unter Berücksichtigung von Gleichung (22.29)

$$\begin{aligned} \left\langle \tilde{\Phi}_n \left| \hat{H} \right| \tilde{\Phi}_n \right\rangle &= \sum_{ij} c_i^{(n)} H_{ij} c_j^{(n)} \\ &= \mathbf{c}^{(n)\top} \mathbf{H} \mathbf{c}^{(n)} \\ &\stackrel{(22.29)}{=} \mathbf{c}^{(n)\top} \tilde{E}_n \mathbf{c}^{(n)} \\ &= \tilde{E}_n \mathbf{c}^{(n)\top} \mathbf{c}^{(n)} \\ &\stackrel{\text{Normierung}}{=} \tilde{E}_n. \end{aligned} \quad (22.31)$$

D.h. die LAGRANGE-Parameter entsprechen Energieerwartungswerten. Den Vektor $\mathbf{c}^{(0)}$ zum niedrigsten LAGRANGE-Parameter \tilde{E}_0 identifizieren wir mit der Näherung $\left| \tilde{\Phi}_0 \right\rangle$ an den Grundzustand $|\Psi_0\rangle$, d.h.

$$|\Psi_0\rangle \approx \left| \tilde{\Phi}_0 \right\rangle = \sum_{i=1}^N c_i^{(0)} |\Phi_i\rangle. \quad (22.32)$$

Für den zugehörigen LAGRANGE-Parameter bzw. den Energieerwartungswert \tilde{E}_0 gilt

$$\tilde{E}_0 = \left\langle \tilde{\Phi}_0 \left| \hat{H} \right| \tilde{\Phi}_0 \right\rangle \geq E_0. \quad (22.33)$$

Was ist die Bedeutung der restlichen Eigenwerte \tilde{E}_i mit $i = 1, \dots, N - 1$? Ohne Beweis sei erwähnt, dass \tilde{E}_1 eine variationsmäßige Abschätzung für den ersten angeregten Zustand darstellt, d.h.

$$\tilde{E}_1 = \left\langle \tilde{\Phi}_1 \left| \hat{H} \right| \tilde{\Phi}_1 \right\rangle \geq E_1 \quad (22.34)$$

mit

$$\left| \tilde{\Phi}_1 \right\rangle = \sum_{i=1}^N c_i^{(1)} |\Phi_i\rangle. \quad (22.35)$$

Entsprechendes gilt für $i = 2, 3, \dots, N$. 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.

23 RAYLEIGH-SCHRÖDINGER-Störungstheorie

Die RAYLEIGH-SCHRÖDINGER-Störungstheorie geht von einer zeitunabhängigen Schrödingergleichung, d.h. einem Eigenwertproblem

$$\boxed{\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad i = 0, 1, 2, \dots} \quad (23.1)$$

aus, das nicht exakt lösbar sein soll. Es soll jedoch ein ähnliches Problem

$$\boxed{\hat{H}^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad i = 0, 1, 2, \dots} \quad (23.2)$$

existieren, von dem wir Eigenwerte und Eigenfunktionen kennen. Wir schreiben dann

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}, \quad (23.3)$$

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)}. \quad (23.4)$$

Wenn die "Störung" \hat{V} hinreichend schwach ist, werden sich die Eigenfunktionen von \hat{H} nur wenig von denen von $\hat{H}^{(0)}$ unterscheiden. Die Idee der Störungstheorie ist es, die Zustände $|\Psi_i\rangle$ aus den Zuständen $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ zu konstruieren.

Für die Herleitung der Formeln ist es zweckmäßig Gleichung (23.3) durch

$$\boxed{\hat{H}_\lambda = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}} \quad (23.5)$$

zu ersetzen. Der Parameter λ mit

$$0 \leq \lambda \leq 1 \quad (23.6)$$

erlaubt formal das Ein- und Ausschalten der Störung. Am Ende der Rechnung setzen wir $\lambda = 1$.

Mit dem Einführen des Parameters λ in Gleichung (23.5) hängen die gesuchten E_i und Ψ_i von λ ab, werden also Funktionen $E_i(\lambda)$ und $\Psi_i(\lambda)$ von λ . Die Schrödingergleichung (23.1) wird ebenfalls abhängig von λ :

$$\hat{H}_\lambda \Psi_i(\lambda) = E_i(\lambda) \Psi_i(\lambda). \quad (23.7)$$

Wir entwickeln $E_i(\lambda)$ und $\Psi_i(\lambda)$ beide formal in eine Potenzreihe in λ :

$$E_i(\lambda) = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (23.8)$$

$$\Psi_i(\lambda) = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \quad (23.9)$$

$E_i^{(n)}$ ist der Beitrag n-ter Ordnung zur Energie E_i . Entsprechend ist $\Psi_i^{(n)}$ die Korrektur n-ter Ordnung zur Wellenfunktion Ψ_i .

Einsetzen der Entwicklungen aus Gleichungen (23.8) und (23.9) in die Schrödingergleichung liefert

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}) \left\{ \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \right\} = \left\{ E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right\} \left\{ \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \dots \right\}. \quad (23.10)$$

Dies kann für alle λ nur erfüllt sein, wenn die Koeffizienten aller Potenzen von λ gleich sind, d.h.

$$n = 0: \quad \hat{H}^{(0)} \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)} \quad (23.11)$$

$$n = 1: \quad \hat{H}^{(0)} \Psi_i^{(1)} + \hat{V} \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)} \quad (23.12)$$

$$n = 2: \quad \hat{H}^{(0)} \Psi_i^{(2)} + \hat{V} \Psi_i^{(1)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(2)} + E_i^{(1)} \Psi_i^{(1)} + E_i^{(2)} \Psi_i^{(0)} \quad (23.13)$$

usw.

Es ist in der Störungstheorie zweckmäßig, von unserer normalen Konvention der Normierung abzuweichen. Anstatt

$$\langle \Psi_i(\lambda) | \Psi_i(\lambda) \rangle = 1 \quad (23.14)$$

zu verlangen, fordern wir, dass die Lösung $|\Psi_i(\lambda)\rangle$ die Bedingung der sogenannten "intermediären Normierung"

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i(\lambda) \rangle = 1 \quad (23.15)$$

erfüllt. In der Tat kann nur die intermediär normierte Wellenfunktion in eine systematische Potenzreihe in der Störung entwickelt werden. Gleichung (23.15) setzt voraus, dass Ψ_i bzw. $\Psi_i(\lambda)$ und $\Psi_i^{(0)}$ nicht orthogonal sind.

Mit der intermediären Normierung folgt

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i(\lambda) \rangle = 1 + \lambda \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1. \quad (23.16)$$

Dies kann für alle λ nur gelten, wenn

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad \text{für } n \geq 1. \quad (23.17)$$

Gleichung (23.17) impliziert, dass die durch die Störung bewirkten Änderungen der Wellenfunktion orthogonal zu der ungestörten Wellenfunktion sind.

Multiplikation der Gleichung (23.12) von links mit $\Psi_i^{(0)*}$ und Integration über alle Variablen der Wellenfunktionen liefert

$$n = 1 \quad \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (23.18)$$

mit der Hermitizität von \hat{H}_0 , der Normierung der $\Psi_i^{(0)}$ und der intermediären Normierung aus Gleichung (23.15) folgt:

$$\langle \hat{H}^{(0)} \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(1)} \quad (23.19)$$

bzw.

$$\langle E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(1)} \quad (23.20)$$

oder

$$E_i^{(0)} \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(1)} \quad (23.21)$$

und schließlich

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle. \quad (23.22)$$

In ähnlicher Weise liefert Gleichung (23.13)

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (23.23)$$

und allgemeiner

$$E_i^{(n)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(n-1)} \rangle. \quad (23.24)$$

Die Energie n -ter Ordnung ergibt sich also aus einem Matrixelement des Störoperators mit der Wellenfunktion $(n-1)$ -ter Ordnung. Allgemein haben wir die Gleichungen (23.12) und (23.13), sowie entsprechende Gleichungen für die höheren Ordnungen, für die $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ zu lösen und anschließend Gleichung (23.24) für $E_i^{(n)}$ zu benutzen.

Die Energiekorrektur erster Ordnung ist bereits explizit durch Gleichung (23.22) gegeben. Wir beschränken uns des weiteren darauf, noch $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ und $E_i^{(2)}$ zu berechnen. Dies sind die in der Praxis wichtigsten Formeln. Es ist im Prinzip einfach, wenn auch mühsam, die Korrekturen höherer Ordnung zu bestimmen.

Aus Gleichung (23.12)

$$\left(E_i^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right) \Psi_i^{(1)} = \left(\hat{V} - E_i^{(1)} \right) \Psi_i^{(0)} \quad (23.25)$$

folgt durch Projektion auf $|\Psi_j^{(0)}\rangle$ mit $j \neq i$, d.h. durch Multiplikation von links mit $\Psi_j^{(0)*}$ und Integration

$$\langle \Psi_j^{(0)} | (E_i^{(0)} - \hat{H}^{(0)}) | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_j^{(0)} | (\hat{V} - E_i^{(1)}) | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (23.26)$$

$$\langle \Psi_j^{(0)} | E_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle - \langle \hat{H}^{(0)} \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle - \langle \Psi_j^{(0)} | E_i^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (23.27)$$

$$(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (j \neq i) \quad (23.28)$$

$$\langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (j \neq i). \quad (23.29)$$

Dabei haben wir verwendet, dass die $\Psi_j^{(0)}$ orthonormal sind, d.h. dass $\langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle = \delta_{ij}$ gilt. Wir haben damit $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ bestimmt, denn es gilt

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j |\Psi_j^{(0)}\rangle \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle, \quad (23.30)$$

also

$$\boxed{|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j' \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\Psi_j^{(0)}\rangle}, \quad (23.31)$$

da die $\Psi_j^{(0)}$ ein vollständiges Funktionensystem bilden. Der Strich am Summenzeichen bedeutet, dass $j = i$ in der Summe nicht auftritt, was eine Konsequenz der intermediären Normierung aus Gleichung (23.15) ist.

Einsetzen von Gleichung (23.31) in Gleichung (23.23) liefert die Energiekorrektur 2. Ordnung

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_j' \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_j^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad (23.32)$$

d.h.

$$\boxed{E_i^{(2)} = \sum_j' \frac{|\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}}. \quad (23.33)$$

Fassen wir zusammen: Die Wellenfunktion ist durch

$$\boxed{|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \sum_j' \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\Psi_j^{(0)}\rangle + \dots} \quad (23.34)$$

gegeben, wobei die Terme bis zur 1. Ordnung explizit aufgeführt sind.

Die Energie ist durch

$$\boxed{E_i = E_i^{(0)} + \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \sum_j' \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} + \dots} \quad (23.35)$$

gegeben, wobei die Terme bis zur 2. Ordnung explizit aufgeführt sind.

Man sieht, dass nur Matrixelemente des Störoperators mit ungestörten Wellenfunktionen benötigt werden, um die gestörten Energien und Wellenfunktionen zu berechnen. Wir werden auf die Formeln in den Gleichungen (23.34) und (23.35) später zurückgreifen.

Für kleine Störungen, d.h. für $\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \ll E_i^{(0)} - E_j^{(0)}$ werden die Korrekturen mit jeder störungstheoretischen Ordnung immer geringfügiger, sodass (23.34) und (23.35) gute Näherungen darstellen können. Bei großen Störungen kann die Störungstheorie grundsätzlich auch verwendet werden, die große (bzw. unendliche) Zahl benötigter Terme macht die praktische Anwendung allerdings unmöglich. So ist es beispielsweise nicht praktikabel, die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom als Störung eines Elektrons im dreidimensionalen Kastenpotential zu betrachten. Schließlich sei erwähnt, dass die Störungstheorie nicht in jedem Fall mit zunehmender Ordnung n , d.h. für $n \rightarrow \infty$, konvergiert und ein sinnvolles Ergebnis liefert.

Kapitel IX

Das Heliumatom im Grundzustand

Inhalt

24	Der Grundzustand des Heliumatoms	150
----	--	-----

24 Der Grundzustand des Heliumatoms

Bei der folgenden ersten Betrachtung der Heliumatoms, des einfachsten Mehrelektronensystems, werden wir einige grundlegende Eigenschaften von Wellenfunktionen von Systemen mit mehreren Elektronen nicht betrachten, nämlich die Ununterscheidbarkeit der Elektronen in der Wellenfunktion, die Antisymmetrie der Wellenfunktion und die Spineigenschaften der Wellenfunktion. Dies holen wir später nach.

Wir werden im folgenden nicht mehr wie bisher SI-Einheiten, sondern die in der Quantenchemie üblichen, so genannten *atomaren Einheiten* verwenden, was die Formeln stark vereinfacht.

Das Wasserstoff-Problem definiert eine grundlegende atomare Energie, die Rydberg-Konstante R_∞ und eine fundamentale Länge, den Bohrschen Radius a_0 . Wir definieren als

$$\text{Längeneinheit: } 1 \text{ Bohr} = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m.}$$

Die atomare Längeneinheit a_0 entspricht größenordnungsmäßig dem Elektron-Kern-Abstand im 1s-Grundzustand des Wasserstoffatoms. Als Energieeinheit definieren wir die

$$\text{Energieeinheit: } 1 \text{ Hartree} = \frac{e^2}{a_0 4\pi\epsilon_0} = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 2R_\infty = 27.21 \text{ eV} = 4.360 \cdot 10^{-18} \text{ J.}$$

Die atomare Energieeinheit Hartree entspricht dem Betrag der potentiellen Energie des Elektrons im 1s-Grundzustand des Wasserstoffatoms. Die Bindungsenergie ($1R_\infty$) ist nur halb so groß wegen der kinetischen Energie des Elektrons.

Als Zeiteinheit definieren wir die atomare

$$\text{Zeiteinheit: } \frac{\hbar a_0 4\pi\epsilon_0}{e^2} = \frac{\hbar^3 (4\pi\epsilon_0)^2}{m_e e^4} = 2.419 \cdot 10^{-17} \text{ s.}$$

Schließlich seien noch die atomare

$$\text{Ladungseinheit; } e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

und die atomare

$$\text{Masseneinheit: } m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

aufgeführt. Dabei sind e die Elementarladung des Elektrons und m_e die Masse des

Elektrons. Man verwendet generell die Abkürzung

a.u. (atomic units)

für atomare Einheiten (Energie, Länge, etc.). Wenn atomare Einheiten benutzt werden, haben die Naturkonstanten

$$\hbar, e, m_e, 4\pi\epsilon_0$$

alle den Wert Eins und treten daher nicht mehr explizit auf. Drehimpulseigenwerte sind dann beispielsweise durch Vielfache von $\hbar = 1$ a.u. gegeben, d.h. Drehimpulse sind in atomaren Einheiten dimensionslose Zahlen.

Der Hamiltonoperator des Einelektronenatoms hat in atomaren Einheiten die einfache Gestalt

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \quad (24.1)$$

mit

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (24.2)$$

und

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (24.3)$$

Der Hamiltonoperator für zwei Elektronen im Feld eines fixierten Kerns der Ladung Z lautet in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (24.4)$$

$r_1 = |\vec{r}_1|$ ist der Abstand des Elektrons 1 von Kern,
 $r_2 = |\vec{r}_2|$ ist der Abstand des Elektrons 2 vom Kern,
 $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ist der Abstand der beiden Elektronen.

Wie üblich betrachten wir die die Lösung der zugehörigen zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (24.5)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} hat unendliche viele Eigenwerte, die Eigenzustände des Heliumatoms. Wir betrachten zunächst nur den niedrigsten Eigenwert E_0 und die zugehörige Wellenfunktion Ψ_0 .

Die Schwierigkeit bei der Lösung der Gleichung (24.5) liegt in der Elektronenabstoßung $\frac{1}{r_{12}}$. In einer ersten groben Näherung vernachlässigen wir diesen Term daher. Wir betrachten also den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_2} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \quad (24.6)$$

mit

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i}. \quad (24.7)$$

Generell gilt für mehrdimensionale Schrödingergleichungen:

Wenn der Hamiltonoperator eine Summe $\hat{h}(1) + \hat{h}(2)$ ist, dann ist die Lösungsfunktion ein Produkt $\phi_n(1)\phi_m(2)$ von Eigenfunktionen ϕ von \hat{h} .

Wir zeigen dies durch Einsetzen:

$$\begin{aligned} [\hat{h}(1) + \hat{h}(2)] \phi_n(1)\phi_m(2) &= [\hat{h}(1)\phi_n(1)] \phi_m(2) + \phi_n(1) [\hat{h}(2)\phi_m(2)] \\ &= E_n\phi_n(1)\phi_m(2) + E_m\phi_n(1)\phi_m(2) \\ &= (E_n + E_m)\phi_n(1)\phi_m(2). \end{aligned} \quad (24.8)$$

Die Lösung ist also das Produkt $\phi_n(1)\phi_m(2)$, wobei gilt

$$\hat{h}(1)\phi_n(1) = E_n\phi_n(1), \quad (24.9)$$

$$\hat{h}(2)\phi_m(2) = E_m\phi_m(2). \quad (24.10)$$

Der Energieeigenwert ist die Summe der einzelnen Eigenwerte. Dieser Beweis gilt offensichtlich für beliebig viele Variablen.

Wir haben also

$$\hat{H}_0\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)}\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (24.11)$$

mit

$$\Psi^{(0)} = \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \quad (24.12)$$

und

$$\hat{h} \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) = \epsilon_{n_1} \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1), \quad (24.13)$$

$$\hat{h} \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) = \epsilon_{n_2} \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \quad (24.14)$$

sowie

$$E^{(0)} = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}, \quad (24.15)$$

wobei wir $\phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)$, $\phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$, ϵ_{n_1} und ϵ_{n_2} als Lösungen der Schrödingergleichung wasserstoffartiger Atome kennen. Die Energieniveaus von \hat{H}_0 sind also in atomarem Einheiten

$$E^{(0)}(n_1, n_2) = -\frac{1}{2} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (24.16)$$

Der niedrigste Wert von $E^{(0)}$, d.h. der Grundzustand des Heliumatoms, ergibt sich für $n_1 = n_2 = 1$:

$$\boxed{E_0^{(0)} = -Z^2 = -4 \text{ Hartree für } Z = 2}. \quad (24.17)$$

Die Wellenfunktion $\Psi^{(0)}$ ist für $n_1 = 1$ und $n_2 = 1$ durch

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2), \quad (24.18)$$

d.h. durch das Produkt von zwei 1s-Orbitalen gegeben. Die Grundzustandsenergie lässt sich nicht direkt messen. Eine einfach messbare Größe ist die Ionisierungsenergie I (z.B. über den Photoeffekt),

$$I = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}}. \quad (24.19)$$

Die Energie E_{He^+} ist aus der Behandlung wasserstoffartiger Atome bekannt:

$$E_{\text{He}^+} = -\frac{1}{2} Z^2 = -2 \text{ Hartree für } Z = 2. \quad (24.20)$$

Damit ist die Ionisierungsenergie in unserer groben Näherung

$$\boxed{I^{(0)} = E_{\text{He}^+} - E_0^{(0)} = 2 \text{ Hartree} = 54.4 \text{ eV}}. \quad (24.21)$$

Der experimentelle Wert ist $I_{\text{exp}} = 0.904 \text{ Hartree} = 24.6 \text{ eV}$. Der Fehler ist also über 100%. Die Wechselwirkung

$$\hat{V} = \frac{1}{r_{12}} \quad (24.22)$$

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 Kapitel VIII 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 mit

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \frac{1}{r_{12}} \quad (24.23)$$

und

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2 \right) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad (24.24)$$

als

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle + \dots \\ &= E_0^{(0)} + \underbrace{\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{=J} + \dots \end{aligned} \quad (24.25)$$

Dabei steht $d\vec{r}$ für $dx dy dz$, d.h. die Integration über alle drei Raumrichtungen. Insgesamt haben wir also ein sechsdimensionales Integral vorliegen.

Mit $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2)$ ist

$$E_{\text{He}}^{(0)} \approx E_0^{(0)} + J \quad (24.26)$$

mit

$$J = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_{100}(\vec{r}_2)|^2. \quad (24.27)$$

Dabei ist J ist das sogenannte "COULOMB-Integral". Es beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zweier "1s-Elektron-Ladungswolken" und hat den Wert (in Hartree)

$$\boxed{J = \frac{5}{8}Z}. \quad (24.28)$$

Damit ergibt sich für Helium mit $Z = 2$ in Hartree:

$$E_{\text{He}} \approx -4 + \frac{5}{4} = -\frac{11}{4}. \quad (24.29)$$

Die Ionisierungsenergie in dieser Näherung ist in Hartree

$$I \approx -2 + \frac{11}{4} = \frac{3}{4} = 20.4 \text{ eV}. \quad (24.30)$$

Im Vergleich zum experimentellen Wert $I_{\text{exp}} = 24.6 \text{ eV}$. Der Fehler liegt also nur mehr bei 17%. Die Störungstheorie 1. Ordnung ist nicht sehr genau, da $V = \frac{1}{r_{12}}$ keine schwache Störung darstellt. Im Prinzip können genauere Werte für die Ionisierungsenergie in höherer Ordnung der Störungstheorie gewonnen werden. Dies ist aber kein praktisch relevanter Weg.

Als alternativen Näherungsansatz führen wir eine *nichtlineare Variationsrechnung* durch. Als Ansatz für die Testfunktion wählen wir eine *Produktfunktion* wie im Falle von nichtwechselwirkenden Elektronen

$$\boxed{\tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)}. \quad (24.31)$$

Wenn wir

$$\boxed{\phi(\vec{r}) = A e^{-Zr}} \quad (24.32)$$

setzen, wobei A einen Normierungsfaktor darstellt, beschreibt Gleichung (24.31) zwei nichtwechselwirkende Elektronen im 1s-Orbital. Wir lassen nun als Variationsparameter einen variablen Exponenten zu:

$$\boxed{\phi(\vec{r}) = A' e^{-Z'r}}. \quad (24.33)$$

Dies entspricht dem Einführen einer effektiven Kernladung Z' . Die Funktion $\phi(\vec{r})$ sei durch den Normierungsfaktor A' normiert und Z' soll so bestimmt werden, dass $E_0(Z')$ minimal wird. Die Idee hinter diesem Ansatz ist, dass jedes Elektron einen

Teil der Kernladung in Bezug auf das andere Elektron abschirmt. Damit wirkt auf jedes Elektron eine effektive Kernladung $Z' < 2$.

Mit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (24.34)$$

und

$$\hat{V} = \frac{1}{r_{12}}, \quad (24.35)$$

sowie

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \quad (24.36)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tilde{\Psi}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H}_0 \tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tilde{\Psi}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) [\hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2)] \tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) [\hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2)] \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \\ &= \int d\vec{r}_1 \phi^*(\vec{r}_1) \hat{h}_0(1) \phi(\vec{r}_1) + \int d\vec{r}_2 \phi^*(\vec{r}_2) \hat{h}_0(2) \phi(\vec{r}_2) \\ &= 2 \int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \hat{h}_0(1) \phi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (24.37)$$

Die Auswertung des Integrals liefert (man beachte, dass \hat{H}_0 von Z , $\tilde{\Psi}$ von Z' anhängt)

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tilde{\Psi}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H}_0 \tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (Z')^2 - 2ZZ'. \quad (24.38)$$

Dies ergibt gerade $-Z^2$ für $Z' = Z$, siehe Gleichung (24.17). Da \hat{V} die Kernladung Z nicht enthält, ist

$$\boxed{\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tilde{\Psi}^* \hat{V} \tilde{\Psi} = \frac{5}{8} Z'}, \quad (24.39)$$

da das Integral in Gleichung (24.39) gleich dem Coulombintegral in Gleichung (24.27) ist. Also ergibt sich als Energie in Abhängigkeit von Z'

$$\boxed{E_0(Z') = (Z')^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8} Z'}. \quad (24.40)$$

Mit

$$\frac{dE_0}{dZ'} = 2Z' - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \quad (24.41)$$

erhalten wir

$$\boxed{Z' = Z - \frac{5}{16}} \quad (24.42)$$

als den Wert für Z' , der die Energie minimiert. Für He ist also $Z' = \frac{27}{16}$. In Gleichung (24.40) eingesetzt ergibt sich für das Heliumatom, also für $Z = 2$

$$E_0 \approx - \left(\frac{27}{16} \right)^2 \text{ Hartree} = -77.45 \text{ eV} \quad (24.43)$$

Die resultierende Ionisierungsenergie ist

$$\boxed{I \approx E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}} = 23.05 \text{ eV}} \quad (24.44)$$

Der Fehler im Vergleich zu $I_{\text{exp}} = 24.6 \text{ eV}$ liegt jetzt nur mehr bei 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-Wellenfunktion mit der Struktur nichtwechselwirkender Elektronen macht Sinn!* Die Variationsrechnung liefert auch ein quantitativ besseres Resultat als die Störungstheorie.

Kapitel X

Elektronenspin und Pauliprinzip

Inhalt

25	Der Elektronspin	158
26	Permutations-Symmetrie und PAULI-Prinzip	164
27	Addition von Drehimpulsen	167

25 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 Wasserstoffatom, der durch ganzzahlige Quantenzahlen (l, m_l) beschrieben wird, wird der Spin des Elektrons durch halbzahlige Quantenzahlen (s, m_s) beschrieben. Anders als der 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 Wasserstoffatom durch einen Operator \hat{L} mit den drei Komponenten $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ beschrieben wird

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}. \quad (25.1)$$

Diese Operatoren genügen den grundlegenden Vertauschungsrelationen

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z, \quad (25.2)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x, \quad (25.3)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y. \quad (25.4)$$

Eine wichtige Rolle spielt des weiteren das Quadrat des Drehimpulsoperators, definiert als

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (25.5)$$

Mit Hilfe der Vertauschungsrelationen als den Gleichungen (25.2) bis (25.4) kann man, wie in Kapitel 18, zeigen, dass \hat{L}^2 mit allen drei Komponenten kommutiert

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (25.6)$$

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.

Die Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z , wie auch \hat{L}_x und \hat{L}_y , sind Differentialoperatoren, beispielsweise

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (25.7)$$

die auf räumliche Koordinaten wirken. Die zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z gehörenden Eigenzustände sind die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, Funktionen der Variablen ϑ und φ . Die

Eigenwerte von \hat{L}^2 sind

$$l(l+1)\hbar^2, \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots \quad (25.8)$$

Die Eigenwerte von \hat{L}_z sind

$$m\hbar, \quad \text{mit } m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l. \quad (25.9)$$

Der Spin des Elektrons wird durch einen quantenmechanischen Operator $\hat{\vec{s}}$ beschrieben, der alle formalen Eigenschaften eines Drehimpulses hat. Der Spinoperator

$$\hat{\vec{s}} = \begin{pmatrix} \hat{s}_x \\ \hat{s}_y \\ \hat{s}_z \end{pmatrix} \quad (25.10)$$

besteht aus den drei Komponenten \hat{s}_x , \hat{s}_y und \hat{s}_z , die die Kommutatoreigenschaften

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z \quad (25.11)$$

$$[\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar\hat{s}_x \quad (25.12)$$

$$[\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar\hat{s}_y \quad (25.13)$$

erfüllen. Des weiteren definieren wir das Quadrat \hat{s}^2 des Spinoperators als

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2. \quad (25.14)$$

Aus den Kommutatoreigenschaften folgt, dass

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_x] = [\hat{s}^2, \hat{s}_y] = [\hat{s}^2, \hat{s}_z] = 0, \quad (25.15)$$

d.h. dass das Quadrat des Spinoperators mit allen seinen Komponenten kommutiert. Es kann also Zustände geben, die gleichzeitig Eigenzustände zu \hat{s}^2 und einer Komponente des Spinoperators, üblicherweise \hat{s}_z , sind.

Bei der Behandlung des Bahndrehimpulsoperators, d.h. eines räumlichen Drehimpulsoperators, in Kapitel 18 sind wir so vorgegangen, dass wir Eigenfunktionen zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z bestimmt bzw. der Literatur entnommen haben. Dabei zeigte es sich, dass es Eigenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ mit $l = 0, 1, 2, 3, \text{ etc.}$ und $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ gab. Es ist allerdings auch möglich Drehimpulsoperatoren in einer abstrakten Art und Weise zu behandeln, indem man die Kommutatoreigenschaften aus den Gleichungen (25.2) bis (25.4) bzw. (25.11) bis (25.13) analysiert. Dabei betrachtet man jeden Vektoroperator, dessen Komponenten die Kommutatoreigenschaften vom Typ (25.2) bis (25.4) bzw. (25.11) bis (25.13) erfüllen, als Drehimpulsoperator. D.h. die Kommutatoreigenschaften legen fest, welche Vektoroperatoren als Drehimpulsoperatoren betrachtet werden. Dies macht Sinn, denn es lässt sich zeigen, dass die Kommutatoreigenschaften alle wesentlichen Eigenschaften von Drehimpulsoperatoren festlegen. Insbesondere lässt sich zeigen, dass das Quadrat \hat{s}^2 zu jedem Vektoroperator \hat{s} , dessen Komponenten die

Kommutatoreigenschaften aus Gleichungen (25.11) bis (25.13) erfüllen, nur Eigenzustände mit dem Eigenwert $\hbar^2 s(s+1)$ haben kann, wobei s nicht negativ und ganz- oder halbzahlig sein muss, d.h. es kommen für s nur die Werte $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ in Frage. Die zugehörige magnetische Quantenzahl m_s zu \hat{s}_s kann die Werte $-s, -s+1, \dots, 0, \dots, s-1, s$ annehmen.

Zum Bahndrehimpulsoperator \hat{L} , einem räumlichen Drehimpulsoperator, gab es mit den Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ nur Eigenfunktionen mit ganzzahliger Drehimpulsquantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$ oder anders ausgedrückt, nur Eigenfunktionen mit ganzzahligem Drehimpuls l . Halbzahlige räumliche Drehimpulse traten nicht auf. Der intrinsische Spin von Elementarteilchen oder Atomkernen kann dagegen halb- und ganzzahlige Werte annehmen. Dabei ist der Wert des Spins, d.h. der Quantenzahl s , allerdings fest. Der intrinsische Spin des Elektrons s hat einen festen Wert von $1/2$, d.h.

$$s = \frac{1}{2}. \quad (25.16)$$

Der Eigenwert von \hat{s}^2 ist

$$\hbar^2 s(s+1) = \hbar^2 \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = \frac{3}{4} \hbar^2. \quad (25.17)$$

Die magnetische Quantenzahl m_s kann damit die Werte

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_s = -\frac{1}{2} \quad (25.18)$$

annehmen, und die Eigenwerte von \hat{s}_z sind

$$\hbar m_s = \frac{\hbar}{2} \quad \text{und} \quad \hbar m_s = -\frac{\hbar}{2}. \quad (25.19)$$

Dies spiegelt sich im Stern-Gerlach Experiment (vgl. Abb. I.17) wider. Bei der Messung von S_z werden ausschließlich die Eigenwerte $s_z = \pm\mu_0 = \pm\hbar/2$ gefunden. Dazu ist anzumerken, dass sich die Elektronenspins der im Stern-Gerlach-Experiment verwendeten Silberatome so kombinieren, dass der resultierende Spin gerade dem eines einzelnen Elektrons entspricht.

Der Spinoperator \hat{s} des Elektron ist nur über die Kommutatorrelationen aus den Gleichungen (25.11) bis (25.13) und die Tatsache, dass er, bzw. sein Quadrat \hat{s}^2 nur zwei Eigenzustände zu $s = \frac{1}{2}$, $m_s = -\frac{1}{2}$ und zu $s = \frac{1}{2}$, $m_s = \frac{1}{2}$ besitzt, definiert. Er wirkt nicht auf räumliche Koordinaten und kann daher nicht wie der Bahndrehimpulsoperator \hat{L} als Differentialoperator geschrieben werden. Als Folge können auch die beiden Eigenfunktionen von \hat{s} nicht als Funktionen räumlicher Variablen geschrieben werden. Statt dessen führt man zwei abstrakte Eigenzustände

$$|\alpha\rangle \quad \text{mit} \quad s = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_s = \frac{1}{2} \quad (25.20)$$

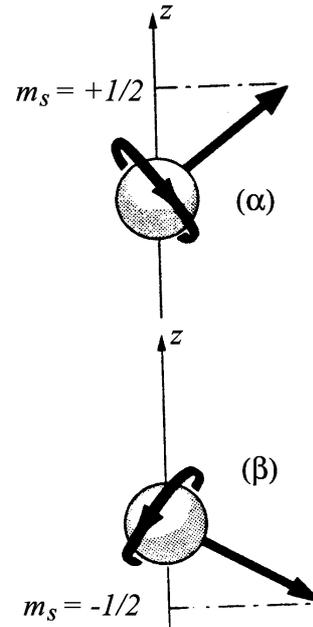


Abb. X.1: Visualisierung des Elektronenspins mit den Einstellungsmöglichkeiten "up" $|\alpha\rangle$ und "down" $|\beta\rangle$

und

$$|\beta\rangle \quad \text{mit } s = \frac{1}{2} \text{ und } m_s = -\frac{1}{2} \quad (25.21)$$

ein. Damit gilt

$$\hat{s}^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\alpha\rangle, \quad \hat{s}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle, \quad (25.22)$$

$$\hat{s}^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\beta\rangle, \quad \hat{s}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle. \quad (25.23)$$

Des weiteren gilt:

$$\hat{s}_x |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\beta\rangle, \quad \hat{s}_x |\beta\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle, \quad (25.24)$$

$$\hat{s}_y |\alpha\rangle = \frac{i\hbar}{2} |\beta\rangle, \quad \hat{s}_y |\beta\rangle = -\frac{i\hbar}{2} |\alpha\rangle. \quad (25.25)$$

Der Zustand $|\alpha\rangle$ wird als α -Spinzustand oder "Spin-up"-Zustand, der Zustand $|\beta\rangle$ als β -Spinzustand oder als "Spin-down"-Zustand bezeichnet. Eine rein fiktive anschauliche Interpretation des Spins und seiner Einstellungsmöglichkeiten, die nicht überstrapaziert werden darf, ist in Abbildung X.1 gezeigt.

Die Spineigenfunktionen bilden, als Eigenfunktionen der hermiteschen Operatoren \hat{s}^2 und \hat{s}_z ein orthonormiertes System, d.h.

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad (25.26)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (25.27)$$

Die Gleichungen (25.22)-(25.27) entsprechen den Resultaten des Stern-Gerlach-Experiments, wenn der Zustand der Silberatome mit $S_z = +\mu_0 = \hbar/2$ mit dem Spinzustand $|\alpha\rangle$ identifiziert wird und der Zustand der Silberatome mit $S_z = -\mu_0 = -\hbar/2$ mit dem Spinzustand $|\beta\rangle$. Wird nach einer ersten Messung von S_z der Strahl der Silberatome mit $S_z = \hbar/2$ herausgefiltert, so sind die Silberatome im Zustand $|\alpha\rangle$ präpariert. Eine erneute Messung von S_z entspricht dem Bilden des Erwartungswerts

$$\langle \alpha | \hat{S}_z | \alpha \rangle = \left\langle \alpha \left| \frac{1}{2} \hbar \right| \alpha \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \langle \alpha | \alpha \rangle = \frac{1}{2} \hbar, \quad (25.28)$$

d.h. das Ergebnis der Messung entspricht $\hbar/2$ bzw. der Tatsache, dass die Silberatome wieder an die $\hbar/2$ entsprechende Stelle des Schirmes abgelenkt werden. Wird dagegen nach dem Herausfiltern eine Messung von S_x oder S_y durchgeführt, so entsprechen diese Messungen dem Bilden der Erwartungswerte

$$\langle \alpha | \hat{S}_x | \alpha \rangle = \left\langle \alpha \left| \frac{1}{2} \hbar \beta \right. \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \langle \alpha | \beta \rangle = 0 \quad (25.29)$$

$$\langle \alpha | \hat{S}_y | \alpha \rangle = \left\langle \alpha \left| \frac{i}{2} \hbar \beta \right. \right\rangle = \frac{i}{2} \hbar \langle \alpha | \beta \rangle = 0 \quad (25.30)$$

Im Experiment wird jeweils eine Hälfte der Silberatome an die $\hbar/2$ entsprechende Stelle, die andere Hälfte an die $-\hbar/2$ entsprechende Stelle abgelenkt. Wird über die Ablenkungen gemittelt, ergibt sich also in beiden Fällen $\hbar/2 + (-\hbar/2) = 0$, was den Erwartungswerten (25.29) und (25.30) entspricht.

Der Spin ist mit einem zusätzlichen Freiheitsgrad neben den räumlichen Freiheitsgraden verbunden. Bei Einbeziehung des Spins werden beispielsweise die Eigenzustände des Wasserstoffatoms, die Orbitale, zu Spinorbitalen, die jeweils das Produkt eines räumlichen Orbitals mit einer Spineigenfunktion sind:

$$|\phi_{nlm}\rangle |\alpha\rangle \quad \text{bzw.} \quad \phi_{nlm}(\vec{r}) |\alpha\rangle \quad (25.31)$$

oder

$$|\phi_{nlm}\rangle |\beta\rangle \quad \text{bzw.} \quad \phi_{nlm}(\vec{r}) |\beta\rangle. \quad (25.32)$$

Alternativ können die Eigenzustände des Quadrats des Spinoperators des Elektrons als zweidimensionale Einheitsvektoren dargestellt werden:

$$|\alpha\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\beta\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (25.33)$$

Die Komponenten \hat{s}_x , \hat{s}_y und \hat{s}_z des Spinoperators $\hat{\vec{s}}$ sind in dieser Darstellung durch die Matrizen

$$\mathbf{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (25.34)$$

$$\mathbf{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (25.35)$$

$$\mathbf{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (25.36)$$

dargestellt. Die Matrizen \mathbf{s}_x , \mathbf{s}_y und \mathbf{s}_z sind bis auf den Faktor $\frac{\hbar}{2}$ die sogenannten Paulispinmatrizen. Die Brackets $\langle \alpha | \alpha \rangle$, $\langle \alpha | \beta \rangle$, $\langle \beta | \alpha \rangle$ und $\langle \beta | \beta \rangle$ gehen in dieser Darstellung in die folgenden Skalarprodukte über:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \quad (25.37)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (25.38)$$

$$\langle \beta | \alpha \rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (0 \ 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (25.39)$$

$$\langle \beta | \beta \rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = (0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1. \quad (25.40)$$

Die Spinorbitale sind zweidimensionale Spinoren

$$\phi_{nlm}(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_{nlm}(\vec{r}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (25.41)$$

bzw.

$$\phi_{nlm}(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_{nlm}(\vec{r}) \end{pmatrix}. \quad (25.42)$$

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. So gibt es nicht nur Zustände $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, und so weiter, sondern $1s|\alpha\rangle$, $1s|\beta\rangle$, $2s|\alpha\rangle$, $2s|\beta\rangle$, $2p_x|\alpha\rangle$, $2p_x|\beta\rangle$, $2p_y|\alpha\rangle$, $2p_y|\beta\rangle$, $2p_z|\alpha\rangle$, $2p_z|\beta\rangle$, und so weiter und so fort.

Die führende relativistische Korrektur ist eine Wechselwirkung des Spins mit dem Bahndrehimpuls, eine sogenannte Spin–Bahn–Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung ist verantwortlich für die sogenannte Feinstruktur der Atomspektren. Wir wollen die Spin–Bahn–Wechselwirkung 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, die als ZEEMAN–Effekt bekannt sind.

Im Gegensatz zu den Einelektronensystemen hat die Existenz des Spin weitreichende Konsequenzen für Mehrelektronensysteme, die wir in späteren Kapiteln kennenlernen werden.

26 Permutations-Symmetrie und PAULI-Prinzip

In der Quantenchemie interessieren wir uns meistens für die Wellenfunktionen von Mehrelektronensystemen, d.h. von Systemen mit mehreren identischen Teilchen. Dabei hat in der Quantenmechanik die Identität der Teilchen wichtige Konsequenzen. Aufgrund der Unschärferelation können wir die Wege einzelner Teilchen grundsätzlich nicht verfolgen, d.h. es gibt im Gegensatz zur klassischen Mechanik keine Möglichkeit, Teilchen mit identischen intrinsischen Eigenschaften zu unterscheiden. Diese Tatsache führt zu grundsätzlichen Bedingungen für Mehrteilchen-Wellenfunktionen in der Quantenmechanik. Die identischen Teilchen müssen in der Wellenfunktion ununterscheidbar sein und die Wellenfunktion muss bezüglich der Vertauschung der Koordinaten zweier identischer Teilchen symmetrisch oder antisymmetrisch sein.

Die Funktion Ψ sei eine N -Elektronen-Wellenfunktion.

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b \cdots \vec{r}_N). \quad (26.1)$$

Dabei beziehe sich die Koordinate an der ersten Stelle auf das erste Elektron, die Koordinate an der zweiten Stelle auf das zweite Elektron und so weiter.

Wir definieren den *Permutationsoperator* \hat{P}_{12} , der die Koordinaten der Elektronen 1 und 2 vertauscht:

$$\hat{P}_{12}\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b \cdots \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_b, \vec{r}_a \cdots \vec{r}_N). \quad (26.2)$$

Offensichtlich ist

$$\hat{P}_{12}^2\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b \cdots \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b \cdots \vec{r}_N), \quad (26.3)$$

d.h. $\hat{P}_{12}^2 = \hat{P}_{12}\hat{P}_{12}$ ist der Identitätsoperator $\hat{1}$.

Als nächstes betrachten wir die Eigenwerte von \hat{P}_{12} . Es sei Ψ eine Eigenfunktion von \hat{P}_{12} mit einem Eigenwert, den wir mit p bezeichnen. Dann gilt

$$\hat{P}_{12}\Psi = p\Psi \quad (26.4)$$

und

$$\hat{P}_{12}^2\Psi = p^2\Psi. \quad (26.5)$$

Wegen $\hat{P}_{12}^2 = 1$ ist

$$p^2 = 1 \quad (26.6)$$

und damit

$$p = \pm 1. \quad (26.7)$$

Der Permutationsoperator kann also nur die Eigenwerte ± 1 haben. Für Eigenfunktionen Ψ des Permutationsoperators gilt damit

$$\hat{P}_{12}\Psi = \pm\Psi. \quad (26.8)$$

Der Permutationsoperator \hat{P}_{12} kommutiert mit dem Hamiltonoperator \hat{H} von Mehrelektronensystemen, d.h.

$$[\hat{P}_{12}, \hat{H}] = 0. \quad (26.9)$$

Daher kann jede Eigenfunktion von \hat{H} auch als Eigenfunktion von \hat{P}_{12} gewählt werden. Wir haben damit das grundlegende Konzept der *Permutationssymmetrie* eingeführt:

Eine quantenmechanische Wellenfunktion muss bei Vertauschung identischer Teilchen entweder in sich übergehen oder ihr Vorzeichen wechseln.

Man spricht von symmetrischen bzw. antisymmetrischen Wellenfunktionen bezüglich Permutation.

Ob die Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch sein soll, können wir aus der obigen Herleitung nicht entscheiden. Hier benötigen wir ein weiteres grundlegendes Postulat der Quantenmechanik, das sogenannte *Pauli-Prinzip*. Das PAULI-Prinzip formuliert einen tieferen Zusammenhang zwischen dem Spin von Teilchen und der Permutationssymmetrie ihrer Wellenfunktion:

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 :

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \Psi. \quad (26.10)$$

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 :

$$\hat{P}_{ij}\Psi = -\Psi. \quad (26.11)$$

Teilchen der ersten Art (ganzzahliger Spin) heißen *Bosonen*.

Teilchen der zweiten Art (halbzahliger Spin) heißen *Fermionen*.

Speziell für Elektronen lautet das PAULI-Prinzip:

Die Gesamtwellenfunktion eines Mehrelektronensystems inklusive des Spins bzw. der Spins muss antisymmetrisch sein bezüglich der Vertauschung irgend zweier Elektronen.

Die Permutationssymmetrie hat wichtige Konsequenzen für die Struktur der Wellenfunktion. Betrachten wir als Beispiel die Wellenfunktion für den Fall, dass sich zwei Elektronen in demselben Spinzustand ($|\alpha\rangle$) am selben Ort befinden, d.h.

$$\vec{r}_a = \vec{r}_b. \quad (26.12)$$

Die Spinfunktion sei $|\alpha, \alpha\rangle$, d.h. beide Elektronen sollen im Spinzustand α sein. Dann gilt wegen der Antisymmetrie

$$\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b) |\alpha, \alpha\rangle = -\Psi(\vec{r}_b, \vec{r}_a) |\alpha, \alpha\rangle \quad (26.13)$$

und für $r_a = r_b$ folgt, dass

$$\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_a) = -\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_a) \quad (26.14)$$

und damit, dass

$$2\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_a) = 0 \quad (26.15)$$

bzw. dass

$$\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_a, \dots) = 0 \quad (26.16)$$

ist. Für mehr als zwei Elektronen gilt entsprechend $\Psi(\vec{r}_a, \dots, \vec{r}_a, \dots) = 0$. Die Wellenfunktion, und damit die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit gleichem Spin am selben Ort zu finden, ist also identisch Null. Die Permutationssymmetrie der Wellenfunktion zwingt Elektronen mit gleichem Spin, Abstand zu halten. Dies gilt nicht für Elektronen mit verschiedenem Spin, siehe Kapitel 28. Man spricht auch von *Pauli-Abstoßung* bzw. von einem *Fermi-Loch* in der Elektronendichte. Dieser Effekt resultiert nicht aus einer physikalischen Wechselwirkung der Elektronen, sondern aus der Symmetrieeigenschaft der Gesamtwellenfunktion.

27 Addition von Drehimpulsen in der Quantenmechanik

Ein grundlegendes Problem der Quantenmechanik ist die Beschreibung des Drehimpulses eines Mehrteilchensystems. Bereits im Wasserstoffatom mit einem einzigen Elektron haben wir einen Bahndrehimpuls und einen Spin, also zwei Drehimpulse. Im Heliumatom haben wir bereits zwei Bahndrehimpulse und zwei Spins, also vier Drehimpulse. Es stellt sich also die Frage, wie sich der Gesamtdrehimpuls ergibt.

In Molekülen haben Elektronen keinen definierten Bahndrehimpuls, da das Potential nicht sphärisch symmetrisch ist. Die Elektronen haben aber einen Spin, und es stellt sich die Frage nach dem *Gesamtspin* S des Systems.

Für eine allgemeine Diskussion des grundlegenden Problems der Drehimpulskopplung betrachten wir ein System mit zwei Drehimpulsen bzw. Drehimpulsoperatoren

$$\hat{j}_1, \hat{j}_2. \quad (27.1)$$

Die \hat{j}_1 und \hat{j}_2 können dabei zwei Bahndrehimpulse, ein Bahndrehimpuls und ein Spin oder zwei Spins sein.

Da Drehimpulsoperatoren verschiedener Teilchen sowie Spin- mit Bahndrehimpulsen kommutieren, gilt

$$[\hat{j}_1, \hat{j}_2] = 0. \quad (27.2)$$

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

$$j_1, m_1; j_2, m_2 \quad (27.3)$$

klassifiziert werden und soll als

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (27.4)$$

bezeichnet werden. Wir kennen damit von jedem einzelnen Drehimpuls den Betrag und die Projektion auf die z -Achse.

Es stellt sich die Frage, ob wir auch den Wert des Gesamtdrehimpulses und die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die z -Achse angeben können. Eine offensichtliche Definition für den Operator \hat{j} des Gesamtdrehimpulses ist

$$\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2. \quad (27.5)$$

Zunächst müssen wir verifizieren, dass \hat{j} wieder ein Drehimpulsoperator ist. Wir bilden

$$\begin{aligned}
[\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= [\hat{j}_{1x} + \hat{j}_{2x}, \hat{j}_{1y} + \hat{j}_{2y}] \\
&= (\hat{j}_{1x} + \hat{j}_{2x})(\hat{j}_{1y} + \hat{j}_{2y}) - (\hat{j}_{1y} + \hat{j}_{2y})(\hat{j}_{1x} + \hat{j}_{2x}) \\
&= [\hat{j}_{1x}, \hat{j}_{1y}] + [\hat{j}_{2x}, \hat{j}_{2y}] + [\hat{j}_{1x}, \hat{j}_{2y}] + [\hat{j}_{2x}, \hat{j}_{1y}] \\
&= [\hat{j}_{1x}, \hat{j}_{1y}] + [\hat{j}_{2x}, \hat{j}_{2y}] \\
&= i\hbar(\hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}) = i\hbar\hat{j}_z.
\end{aligned} \tag{27.6}$$

Dabei haben wir verwendet, dass \hat{j}_1 und \hat{j}_2 kommutieren. Entsprechend gilt

$$[\hat{j}_y, \hat{j}_z] = i\hbar\hat{j}_x, \tag{27.7}$$

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_x] = i\hbar\hat{j}_y. \tag{27.8}$$

Die Komponenten von \hat{j} genügen also den Kommutatorrelationen für Drehimpulse. Der in Gleichung (27.5) definierte Operator stellt daher 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 $\hbar m$ mit $m = -j, \dots, j$.

Die Quantenzahl j kann dabei ganzzahlig oder halbzahlig sein. Entsprechend ist m ganzzahlig oder halbzahlig. Des weiteren gilt

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_z] = 0. \tag{27.9}$$

Als nächstes stellt sich die Frage, ob wir die Quantenzahlen j, m gleichzeitig mit j_1, m_1 und j_2, m_2 spezifizieren können.

Dies ist möglich, wenn die entsprechenden Operatoren kommutieren. Eine elementare, aber längliche Rechnung zeigt

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_1^2] = [\hat{j}^2, \hat{j}_2^2] = 0, \tag{27.10}$$

d.h. es ist möglich, die Eigenwerte j_1, j_2, j simultan zu spezifizieren. Es gilt $[\hat{j}_z, \hat{j}^2] = 0$, wie für alle Drehimpulsoperatoren, und

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_1^2] = [\hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}, \hat{j}_1^2] = [\hat{j}_{1z}, \hat{j}_1^2] = 0 \tag{27.11}$$

sowie

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_2^2] = [\hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}, \hat{j}_2^2] = [\hat{j}_{1z}, \hat{j}_2^2] = 0. \quad (27.12)$$

Also bilden

$$\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}^2, \hat{j}_z \quad (27.13)$$

einen kommutierenden Satz von Operatoren. Der entsprechende Satz von Quantenzahlen ist

$$(j_1, j_2; j, m). \quad (27.14)$$

Der zugehörige Zustand sei mit $|j_1, j_2; j, m\rangle$ bezeichnet. Können wir auch noch m_1, m_2 spezifizieren?

Eine elementare Rechnung liefert

$$[\hat{j}_{1z}, \hat{j}^2] = 2i\hbar \left\{ \hat{j}_{1y}\hat{j}_{2x} - \hat{j}_{1x}\hat{j}_{2y} \right\} \neq 0 \quad (27.15)$$

und

$$[\hat{j}_{2z}, \hat{j}^2] = 2i\hbar \left\{ \hat{j}_{2y}\hat{j}_{1x} - \hat{j}_{2x}\hat{j}_{1y} \right\} \neq 0. \quad (27.16)$$

Die Operatoren $\hat{j}_{1z}, \hat{j}_{2z}$ kommutieren also nicht mit \hat{j}^2 . Der Satz der Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}^2$ und \hat{j}_z kann also nicht simultan ein Satz der Eigenfunktionen von \hat{j}_{1z} und \hat{j}_{2z} darstellen.

Wir haben also alternativ die Möglichkeit Eigenfunktionen zu $\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1z}, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{2z}$ oder zu $\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}^2, \hat{j}_z$ mit den Quantenzahlen

$$(A) \quad (j_1 m_1; j_2 m_2) \quad (j \text{ unbestimmt})$$

oder

$$(B) \quad (j_1, j_2; jm) \quad (m_1, m_2 \text{ unbestimmt})$$

zu bestimmen. Nur im Zustand (B) kennen wir den Wert j des Gesamtdrehimpulses. Dafür ist die Projektion m_1, m_2 der einzelnen Drehimpulse unbekannt. Die Bedeutung der Zustände (B) liegt in der ausgezeichneten Rolle des Gesamtdrehimpulses als Erhaltungsgröße.

Man nennt die Umrechnung von Zuständen mit den Quantenzahlen (A) auf Zustände mit den Quantenzahlen (B) *Drehimpulskopplung*. Die Zustände $|j_1, j_2; j, m\rangle$ können als Linearkombinationen der Zustände $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ erhalten werden und umgekehrt. Wir untersuchen dazu die Wechselwirkung der Drehimpulse und betrachten die möglichen Werte von j und m für gegebene Werte $(j_1 m_1; j_2 m_2)$.

Da $\hat{j}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$ gilt, sind die Funktionen $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |j_1, m_1; j_2 m_2\rangle$ auch Eigenfunktionen zu \hat{j}_z , aber nicht zu \hat{j}^2 , mit dem Eigenwert $\hbar m$ wobei

$$m = m_1 + m_2. \quad (27.17)$$

Wird der Zustand $|j_1, j_2; j, m\rangle$ als Linearkombination der Zustände $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ aufgebaut, so können an dieser Linearkombination nur Zustände $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ beteiligt sein, für die $m_1 + m_2 = m$ gilt. Damit ergeben sich die Zustände $|j_1, j_2; j, m\rangle$ als

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = m}} C(j_1, m_1, j_2, m_2; j, m) |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle. \quad (27.18)$$

Die Koeffizienten $C(j_1, m_1, j_2, m_2; j, m)$ heißen CLEBSCH–GORDAN–Koeffizienten. Die Berechnung der CLEBSCH–GORDAN–Koeffizienten wollen wir hier nicht besprechen.

Etwas schwieriger ist es, die Bedingung für die sich bei der Drehimpulskopplung ergebenden Werte von j herzuleiten. Wir geben hier nur das Resultat, die sogenannte *Dreiecksbedingung*, an:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (27.19)$$

Daraus folgt insbesondere, dass j ganzzahlig ist, wenn j_1 und j_2 ganzzahlig sind und dass j halbzahlig ist, wenn j_1 ganzzahlig und j_2 halbzahlig ist, sowie dass j ganzzahlig ist, wenn j_1 und j_2 halbzahlig sind. So ist beispielsweise für Bahndrehimpuls und Spin eines p-Elektrons $j_1 = 1$ und $j_2 = \frac{1}{2}$. Damit kann j die folgenden Werte annehmen:

$$j = \frac{3}{2} \quad \text{oder} \quad j = \frac{1}{2}. \quad (27.20)$$

Allgemein gilt für ein Elektron mit Bahndrehimpuls l und Spin $\frac{1}{2}$:

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{oder} \quad j = l - \frac{1}{2}. \quad (27.21)$$

Als einfachstes und besonders wichtiges Beispiel betrachten wir die *Kopplung der Spins zweier Elektronen*, z.B. im Heliumatom. Für ein Elektron haben wir bereits die Zustände

$$|\alpha\rangle \quad \text{mit } s = \frac{1}{2} \text{ und } m_s = +\frac{1}{2} \quad (27.22)$$

und

$$|\beta\rangle \quad \text{mit } s = \frac{1}{2} \text{ und } m_s = -\frac{1}{2}. \quad (27.23)$$

eingeführt. Für zwei Elektronen haben wir also vier mögliche Spin-Zustände:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \quad \uparrow\uparrow \quad (27.24)$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = |\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle \quad \uparrow\downarrow \quad (27.25)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \quad \downarrow\uparrow \quad (27.26)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \quad \downarrow\downarrow \quad (27.27)$$

Der Gesamtspin hat in diesen Zuständen keinen definierten Wert, d.h. diese Zustände sind nicht Eigenzustände von $\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)(\hat{s}_1 + \hat{s}_2)$.

Nach Gleichung (27.19) sind die möglichen Werte der Gesamtspinquantenzahl S :

$$S = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \end{cases} \quad (27.28)$$

$$S = 0, 1. \quad (27.29)$$

Die möglichen Eigenwerte M_S von S_z sind damit

$$M_S = 0, \pm 1. \quad (27.30)$$

Die gekoppelten Zustände, d.h. Eigenzustände zu

$$s_1^2, s_2^2, S^2, S_z \quad (27.31)$$

sind also

$$|s_1, s_2, S, M_S\rangle = \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, -1 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 1 \right\rangle. \end{cases} \quad (27.32)$$

Diese vier Zustände müssen sich als Linearkombinationen der vier Zustände in den Gleichungen (27.24) bis (27.27) darstellen lassen.

Der erste Zustand in Gleichung (27.32) gehört zu $S = 0$ und entspricht antiparallelen Spins: die beiden Spinvektoren "addieren" sich zu Null. Die anderen drei Zustände gehören zu $S = 1$. Wenn keine spinabhängigen Wechselwirkungen vorhanden sind, was häufig der Fall ist, dann sind die drei Zustände mit $S = 1$ und $M_S = 0, \pm 1$ entartet. Man nennt dies ein *Spin-Triplett*. Entsprechend bildet der Zustand mit $S = 0$ und $M_S = 0$ ein *Spin-Singulett*.

Die Entwicklung der Zustände $|s_1, s_2, S, M_S\rangle$ nach den Zuständen $|s_1, m_{s1}\rangle |s_2, m_{s2}\rangle$

ist durch

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle - |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle) \quad (27.33)$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, -1 \right\rangle = |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \quad (27.34)$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle + |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle) \quad (27.35)$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 1 \right\rangle = |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \quad (27.36)$$

gegeben. Dies läßt sich leicht durch Bilden der Erwartungswerte $\langle S^2 \rangle = \langle s_1^2 + 2s_1s_2 + s_2^2 \rangle$ und $\langle S_z \rangle = \langle s_{1z} + s_{2z} \rangle$ und Einsetzen der Zustände zeigen.

Die Gesamtspinfunktionen für zwei Elektronen werden uns bei der Behandlung des Heliumatoms und des Wasserstoffmoleküls wieder begegnen. Darüber hinaus ist das "Elektronen-Paar" von entscheidender Bedeutung in Molekülen, da sich mit ihm die Elektronenpaarbindung beschreiben läßt.

In einem isolierten Atom ist der Gesamtdrehimpuls zum Gesamtdrehimpulsoperator \hat{J} aller Bahndrehimpulse und Spins immer eine Erhaltungsgröße, da der Hamiltonoperator \hat{H} der Elektronen eines Atoms mit \hat{J} kommutiert:

$$[\hat{J}, \hat{H}] = 0. \quad (27.37)$$

\vec{J} setzt sich zusammen aus dem Bahndrehimpuls aller Elektronen, dem Spin aller Elektronen und evtl. dem Kernspin.

In Molekülen kommutiert \hat{J} nicht mit \hat{H} , lediglich der Gesamtspinoperator \hat{S} kommutiert mit \hat{H} :

$$[\hat{S}, \hat{H}] = 0. \quad (27.38)$$

In Gleichung (27.38) ist enthalten, dass die Eigenfunktionen von \hat{H} nach der Quantenzahl des Gesamtspins klassifiziert werden können.

Dagegen kommutieren in Atomen und Molekülen die einzelnen Bahndrehimpulsoperatoren und Spinoperatoren nicht mit \hat{H} . Daher spielen die Zustände zu \hat{J} für Atome bzw. zu \hat{S}^2 für Moleküle eine besondere Rolle, da diese gleichzeitig Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind.

Kapitel XI

Angeregte Zustände des Heliumatoms

Inhalt

28	Angeregte Zustände des Heliumatoms	174
----	--	-----

28 Angeregte Zustände des Heliumatoms

Die angeregten elektronischen Zustände Ψ_k des Heliumatoms sind wie der Grundzustand die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (28.1)$$

mit dem in Kapitel 24 besprochenen elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (28.2)$$

des Heliumatoms. Wie bei der Behandlung des Grundzustandes in Kapitel 24 vernachlässigen wir in einem ersten Schritt die Elektron–Elektron–Wechselwirkung und betrachten den vereinfachten Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_2} \\ &= \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) \end{aligned} \quad (28.3)$$

mit

$$\hat{h}_0(i) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i}. \quad (28.4)$$

Wie in Kapitel 24 ausgeführt, sind die Eigenfunktionen von \hat{H}_0 Produkte von wasserstoffartigen Atomorbitalen $\phi_{nlm}(\vec{r})$.

In erster Näherung erhalten wir daher angeregte Zustände des Heliumatoms, wenn wir mindestens eines der Elektronen in ein Orbital mit $n \neq 1$ setzen, z.B.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{200}(\vec{r}_2). \quad (28.5)$$

Dies ist eine sogenannte (1s, 2s)–Konfiguration. Generell gibt eine Konfiguration an, welche Hauptquantenzahl n und welche Nebenquantenzahl l die Orbitale besitzen, die eine Vielelektronenwellenfunktion aufbauen und wie viele Orbitale mit den Quantenzahlen n und l zur Vielelektronenwellenfunktion beitragen. Beispiele für die Konfiguration wären (1s, 1s) = (1s²), (1s, 2s) = (1s¹, 2s¹), (1s, 2p) = (1s¹, 2p¹) oder (2p, 2p) = (2p²). Dabei wird die Anzahl der Orbitale zu einem Satz Quantenzahlen n und l , die zur Vielelektronenwellenfunktion beitragen, durch einen hochgestellten Index angegeben. Dieser wird, für den Fall, dass er gleich eins ist, auch oft weggelassen. Welche magnetische Drehimpulsquantenzahl m oder welche magnetischen Spinquantenzahlen m_s die beteiligten Orbitale haben, wird nicht angegeben.

Die Wellenfunktion $\Psi(1, 2)$ aus Gleichung (28.5) wäre Eigenfunktion von \hat{H} , wenn es keine Elektron–Elektron–Wechselwirkung gäbe, d.h. wenn der Term $\frac{1}{r_{12}}$ in \hat{H} nicht auftreten würde.

Für das Verständnis der angeregten Zustände des Heliumatoms sowie der Struktur aller komplexeren Atome ist die Berücksichtigung des Elektronenspins entscheidend. Ein Elektron mit Spin in einem wasserstoffartigen Orbital beschreiben wir durch die Spinorbitale

$$\phi_{nlm,\alpha}(\vec{r}_i) = \phi_{nlm}(\vec{r}_i) |\alpha(i)\rangle \quad (28.6)$$

oder

$$\phi_{nlm,\beta}(\vec{r}_i) = \phi_{nlm}(\vec{r}_i) |\beta(i)\rangle. \quad (28.7)$$

Dabei haben wir durch die Klammer (i) in den Spinfunktionen $|\alpha(i)\rangle$ und $|\beta(i)\rangle$ angegeben, auf welches Elektron, hier das i -te Elektron, sich die Spinfunktion bezieht.

Alternativ können wir die beiden Spinorbitale auch durch Spinoren

$$\phi_{nlm,\alpha}(\vec{r}_i) = \begin{pmatrix} \phi_{nlm}(\vec{r}_i) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (28.8)$$

und

$$\phi_{nlm,\beta}(\vec{r}_i) = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_{nlm}(\vec{r}_i) \end{pmatrix} \quad (28.9)$$

darstellen. Wenn wir speziell den räumlichen Anteil $\phi_{nlm}(\vec{r})$ eines Spinorbitals ansprechen wollen, nennen wir diesen manchmal Raumorbital.

Für eine Wellenfunktion $\Psi(1, 2)$ des Heliumatoms zur Konfiguration $(nl, n'l')$ machen wir zunächst den Ansatz

$$\Psi(1, 2) = \phi_{nlm}(\vec{r}_1) |\sigma(1)\rangle \phi_{n'l'm'}(\vec{r}_2) |\sigma'(2)\rangle \quad (28.10)$$

mit $|\sigma(1)\rangle = |\alpha(1)\rangle$ oder $|\sigma(1)\rangle = |\beta(1)\rangle$ und $|\sigma'(2)\rangle = |\alpha(2)\rangle$ oder $|\sigma'(2)\rangle = |\beta(2)\rangle$. Bei zwei Elektronen gibt es vier Kombinationsmöglichkeiten für die Spins:

$$\Psi(1, 2) = \phi_{nlm}(\vec{r}_1) \phi_{n'l'm'}(\vec{r}_2) \begin{cases} |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle & \uparrow\uparrow \\ |\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle & \uparrow\downarrow \\ |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle & \downarrow\uparrow \\ |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle & \downarrow\downarrow \end{cases} \quad (28.11)$$

Als nächstes sei das Verhalten des Spinanteils bei Vertauschung des Elektronenkoordinaten betrachtet. Bei einer Vertauschung der Koordinaten sind die Produkte $\alpha(1)\alpha(2)$ und $\beta(1)\beta(2)$ symmetrisch, die gemischten Produkte aber sind weder symmetrisch, noch antisymmetrisch. Wir bilden daher Linearkombinationen aus den gemischten Produkten, die definierte Symmetrie bei Koordinatenvertauschung aufweisen:

$$|\chi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle + |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle], \quad (28.12)$$

$$|\chi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle - |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle]. \quad (28.13)$$

Offensichtlich ist $|\chi_+\rangle$ symmetrisch und $|\chi_-\rangle$ antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Elektronenkoordinaten. Wir modifizieren unseren Ansatz für $\Psi(1, 2)$ daher zu

$$\Psi(1, 2) = \phi_{nlm}(\vec{r}_1)\phi_{n'l'm'}(\vec{r}_2) \begin{cases} |\chi_-\rangle \\ |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \\ |\chi_+\rangle \\ |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \end{cases} \quad (28.14)$$

Schließlich betrachten wir noch das Verhalten des Raumanteils der Wellenfunktion $\Psi(1, 2)$ bei der Vertauschung der Elektronenkoordinaten. Zur Vereinfachung der Notation setzen wir $a = (nlm)$, $a' = (n'l'm')$. Die Produkte

$$\phi_a(\vec{r}_1)\phi_{a'}(\vec{r}_2) \quad (28.15)$$

und

$$\phi_{a'}(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) \quad (28.16)$$

haben identische Energie. Sie haben aber für den allgemeinen Fall $a \neq a'$ keine definierte Symmetrie bezüglich der Koordinatenvertauschung. Wir definieren daher für $a \neq a'$ die Funktionen $\Psi_+(1, 2)$ und $\Psi_-(1, 2)$, die ausschließlich einen Raumanteil beschreiben

$$\Psi_{\pm}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_{a'}(\vec{r}_2) \pm \phi_{a'}(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]. \quad (28.17)$$

Offensichtlich ist $\Psi_+(1, 2)$ symmetrisch und $\Psi_-(1, 2)$ antisymmetrisch bei Koordinatenvertauschung.

Die gesamte Vielfalt von Wellenfunktionen mit definiertem Symmetrieverhalten bei Koordinatenvertauschung für zwei Elektronen ist also

$$\Psi(1, 2) = \begin{cases} \Psi_+(1, 2) \\ \Psi_-(1, 2) \end{cases} \begin{cases} |\chi_-\rangle \\ |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \\ |\chi_+\rangle \\ |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \end{cases}. \quad (28.18)$$

Nach dem PAULI-Prinzip muss die Gesamtwellenfunktion $\Psi(1, 2)$ bei Vertauschung der Koordinaten der beiden Elektronen antisymmetrisch sein. Daher sind nur folgende Wellenfunktionen zulässig

$$\Psi(1, 2) = \begin{cases} \Psi_+(1, 2) & |\chi_-\rangle \\ \Psi_-(1, 2) & \begin{cases} |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle \\ |\chi_+\rangle \\ |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \end{cases} \end{cases}. \quad (28.19)$$

Eine *symmetrische* Raumfunktion $\Psi_+(1, 2)$ impliziert also eine *antisymmetrische* Spinfunktion $|\chi_-\rangle$ und umgekehrt.

Gleichung (28.19) hat weitreichende Konsequenzen. Betrachten wir zwei Elektronen mit gleichem Spin, d.h. $|\alpha(1)\rangle|\alpha(2)\rangle$ oder $|\beta(1)\rangle|\beta(2)\rangle$. Dann ist nur die Raumwellenfunktion

$$\Psi_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_{a'}(\vec{r}_2) - \phi_{a'}(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)] \quad (28.20)$$

zulässig. Für $a = a'$, d.h. $n = n', l = l', m = m'$, ist dann aber $\Psi_- \equiv 0$ und damit

$$\Psi \equiv 0, \quad (28.21)$$

d.h. dieser Zustand existiert nicht. Mit anderen Worten, haben zwei Elektronen gleichen Spin, können sie nicht im gleichen Raumorbital sein, sondern zwei verschiedene Raumorbitale müssen die Wellenfunktion aufbauen. Umgekehrt folgt aus Gleichung (28.17) für den Fall $a = a'$, dass der Raumanteil von $\Psi(1, 2)$ durch $\phi_a(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)$ gegeben ist, d.h. das gleiche Raumorbital ist mit zwei Elektronen besetzt. In diesem Fall muss die Spinfunktion $|\chi_- \rangle$ sein, d.h. dass an den Spinfunktionen eine α -Spineigenfunktion und eine β -Spineigenfunktion beteiligt sein muss. Man sagt dann, dass die beiden Elektronen unterschiedlichen Spin haben müssen.

Dies ist das *Paulische Ausschließungsprinzip*: *Jedes Spinorbital kann nur von einem Elektron besetzt werden. Oder wenn zwei Elektronen dasselbe Raumorbital besetzen, muss ihr Spin „antiparallel“ sein.*

Die Spinfunktionen in Gleichungen (28.12) und (28.13), die gemäß ihrer Permutationssymmetrie konstruiert wurden, sind identisch mit den Gesamtspineigenfunktionen für zwei Elektronen, die wir in Kapitel 24 diskutiert haben. Im Falle von zwei Elektronen sind also Eigenfunktionen des Gesamtspins (\hat{S}^2, \hat{S}_Z) und Eigenfunktionen des Permutationsoperators (\hat{P}_{12}) identisch. Dies gilt im Allgemeinen, d.h. für Wellenfunktionen mit mehr als zwei Elektronen, **nicht**.

Wir merken uns:

Der Spin-Singulett-Zustand ($S = 0, M_s = 0$) hat die Spinfunktion

$$|\chi_- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle - |\beta(1)\rangle|\alpha(2)\rangle\} \quad (28.22)$$

und ist antisymmetrisch bzgl. Permutation.

Der Spin-Triplett-Zustand ($S = 1, M_s = 0, \pm 1$) hat die drei Komponenten

$$|\beta(1)\rangle|\beta(2)\rangle \quad (28.23)$$

$$|\chi_+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle + |\beta(1)\rangle|\alpha(2)\rangle\} \quad (28.24)$$

$$|\alpha(1)\rangle|\alpha(2)\rangle \quad (28.25)$$

und ist symmetrisch bzgl. Permutation.

Um diese Überlegungen auf mehr als zwei Elektronen zu erweitern, ist folgende Schreibweise äußerst nützlich. Im Falle von zwei Elektronen führen wir Wellenfunktionen als

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{a\sigma}(1) & \phi_{a\sigma}(2) \\ \phi_{a'\sigma'}(1) & \phi_{a'\sigma'}(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{a\sigma}(1)\phi_{a'\sigma'}(2) - \phi_{a'\sigma'}(1)\phi_{a\sigma}(2)] \quad (28.26)$$

ein, wobei $\phi_{a\sigma}(1) = \phi_{nlm}(\vec{r}_1) |\sigma(1)\rangle$ ein Spinorbital ist. Eine Wellenfunktion in der Form von Gleichung (28.26) heißt *Slaterdeterminante*.

Eine Vertauschung der Elektronenkoordinaten in $\Psi(1, 2)$ entspricht einer Vertauschung der Zeilen der Determinante und führt daher zu einer Änderung des Vorzeichens von $\Psi(1, 2)$, führt also $\Psi(1, 2)$ in $-\Psi(2, 1)$ über. Damit ist $\Psi(1, 2)$ antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Elektronenkoordinaten. Eine Slaterdeterminante beschreibt also per Konstruktion eine *antisymmetrisierte Wellenfunktion*. Wenn wir $a = a'$, $\sigma = \sigma'$ setzen, d.h. wenn zwei Elektronen im gleichen Spinorbital sind, dann ist

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{a\sigma}(1) & \phi_{a\sigma}(2) \\ \phi_{a\sigma}(2) & \phi_{a\sigma}(1) \end{vmatrix} \equiv 0, \quad (28.27)$$

da die Determinante verschwindet, wenn zwei Spalten gleich sind. Das Ausschließungsprinzip ist also garantiert.

Slaterdeterminanten beschreiben grundsätzlich antisymmetrische Wellenfunktionen. Slaterdeterminanten sind aber im Allgemeinen keine Eigenfunktionen von \hat{S}^2 . Von den Wellenfunktionen $\Psi(1, 2)$ in Gleichung (28.19) sind $\Psi_-(1, 2) |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle$ und $\Psi_-(1, 2) |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle$ Slaterdeterminanten, während $\Psi_-(1, 2) |\chi_+\rangle$ und $\Psi_+(1, 2) |\chi_-\rangle$ Linearkombinationen aus zwei Slaterdeterminanten sind. Die Definition in Gleichung (28.26) einer Slaterdeterminante kann direkt für den Fall von mehr als zwei Elektronen verallgemeinert werden.

Für den Grundzustand des Heliumatoms 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 in Kapitel 24 durch den Spin nicht betroffen. Dies ist anders für die angeregten Zustände des Heliumatoms, 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 Heliumatoms in 1. Ordnung *Störungstheorie*. Es sei ein Elektron im Orbital $a = (n, l, m)$ und das zweite Elektron im Orbital $a' = (n', l', m')$ mit $a \neq a'$. In nullter Ordnung, d.h. beim Vernachlässigen von $\frac{1}{r_{12}}$, ist die Energie einfach die Summe der Orbitalenergien eines wasserstoffartigen Atoms.

$$E^{(0)} = -\frac{1}{2}Z^2 \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right) \quad (28.28)$$

Wir zeigen dieses am Beispiel der Wellenfunktion $\Psi(1, 2) = \Psi_+(1, 2) |\chi_- \rangle$. Die Energie ist dann der Erwartungswert

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_+ \chi_- | \hat{H}_0 | \Psi_+ \chi_- \rangle &= \langle \Psi_+ | \hat{H}_0 | \Psi_+ \rangle \langle \chi_- | \chi_- \rangle \\
 &= \langle \Psi_+ | \hat{H}_0 | \Psi_+ \rangle \\
 &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi_+^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) [\hat{h}(1) + \hat{h}(2)] \Psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\
 &= \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \{ \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_{a'}^*(\vec{r}_2) + \phi_a^*(\vec{r}_2) \phi_{a'}^*(\vec{r}_1) \} \\
 &\quad [\hat{h}(1) + \hat{h}(2)] \{ \phi_a(\vec{r}_1) \phi_{a'}(\vec{r}_2) + \phi_a(\vec{r}_2) \phi_{a'}(\vec{r}_1) \} \\
 &= \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle + \langle \phi_{a'} | \hat{h} | \phi_{a'} \rangle
 \end{aligned} \tag{28.29}$$

Dabei haben wir verwendet, dass der Hamiltonoperator \hat{H}_0 den Spin nicht enthält und nicht auf den Spin wirkt. Daher faktorisiert die räumliche Integration und die Spinintegration im Energieerwartungswert in Gleichung (28.29). Des weiteren wurde die Normierung der Spinfunktion, $\langle \chi_- | \chi_- \rangle = 1$ und die Orthonormalität der Orbitale $\langle \phi_a | \phi_a \rangle = 1$, $\langle \phi_a | \phi_{a'} \rangle = 0$ und $\langle \phi_{a'} | \phi_{a'} \rangle = 1$ verwendet. Die Energie bis einschließlich 1. Ordnung ist

$$E \approx E^{(0)} + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \tag{28.30}$$

Wir betrachten die Auswertung des Integrals in Gleichung (28.30) für den Fall $\Psi(1, 2) = \Psi_+(1, 2) |\chi_- \rangle$ genauer:

$$\begin{aligned}
 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle \\
 &= \left\langle \Psi_+ \chi_- \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_+ \chi_- \right\rangle \\
 &= \left\langle \Psi_+ \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_+ \right\rangle \langle \chi_- | \chi_- \rangle \\
 &= \left\langle \Psi_+ \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_+ \right\rangle \\
 &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi_+^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2).
 \end{aligned} \tag{28.31}$$

Im Schritt von der zweiten zur dritten Zeile haben wir wieder verwendet, dass der Operator $\frac{1}{r_{12}}$ den Spin nicht enthält und die Integration über räumliche Koordinaten und über Spinkoordinaten daher faktorisieren. Die Integration über die Spinorbitale ergibt wegen der Normierung der Spinfunktion χ_- lediglich einen Faktor von eins, d.h. $\langle \chi_- | \chi_- \rangle = 1$. Auch für die anderen Wellenfunktionen in Gleichung (28.19) liefert die Spinintegration nur einen Faktor von eins und das Integral in Gleichung (28.30) reduziert sich auf ein räumliches Integral für den räumlichen Anteil $\Psi_+(1, 2)$ oder $\Psi_-(1, 2)$ der Wellenfunktion $\Psi(1, 2)$. Damit haben die drei

Triplett-Komponenten notwendigerweise die gleiche Energie. Mit den Gleichungen (28.19), (28.30) und (28.31) gilt für die Energie $E_S^{(1)}$ des Singlett-Zustands in erster Ordnung

$$E_S^{(1)} = E^{(0)} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi_+^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (28.32)$$

und für die entsprechende Energie $E_T^{(1)}$ der Triplet-Zustände

$$E_T^{(1)} = E^{(0)} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi_-^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (28.33)$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi_{\pm}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 [\phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_{a'}^*(\vec{r}_2) \pm \phi_{a'}^*(\vec{r}_1) \phi_a^*(\vec{r}_2)] \frac{1}{r_{12}} [\phi_a(\vec{r}_1) \phi_{a'}(\vec{r}_2) \pm \phi_{a'}(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2)] \\ &= \frac{1}{2} [2J \pm 2K] \\ &= J \pm K \end{aligned} \quad (28.34)$$

mit

$$J = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_{a'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(\vec{r}_1) \phi_{a'}(\vec{r}_2) \quad (28.35)$$

und

$$K = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_{a'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(\vec{r}_2) \phi_{a'}(\vec{r}_1). \quad (28.36)$$

Das Integral K ist das sogenannte "*Austauschintegral*". Es ergibt sich aus dem *Coulombintegral* J , indem man \vec{r}_1 und \vec{r}_2 auf der rechten Seite des Integranden vertauscht. J und K spielen eine zentrale Rolle in der Theorie der Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen. Während das Coulombintegral J die elektrostatische Abstoßung der durch $\phi_a^*(1)\phi_a(1)$ und $\phi_{a'}^*(2)\phi_{a'}(2)$ gebildeten Ladungswolken beschreibt hat das Austauschintegral K keine klassische Interpretation.

Zusammenfassend haben wir also die Energien

$$E_S^{(1)} = E^{(0)} + J + K \quad (28.37)$$

$$E_T^{(1)} = E^{(0)} + J - K \quad (28.38)$$

vorliegen. Anmerkung: Diese Rechnung gilt nur für $a \neq a'$, da die Wellenfunktion in Gleichung (28.19) für $a = a'$ nicht auf 1 normiert ist. Für $a = a'$ (z.B. beim Grundzustand von Helium) verschwindet der Triplet-Zustand und es gibt nur noch den Singlett-Zustand mit $E_S^{(1)} = E^{(0)} + J$, siehe Kapitel 24.

Singlett- und Triplett-Zustände unterscheiden sich also um die Energie $2K$ (die von a und a' abhängt). Dabei ist K im Allgemeinen nicht klein, sondern typischerweise mehrere eV. Da $K > 0$ gilt, folgt $E_S > E_T$: Der *Triplett-Zustand liegt energetisch unter dem Singlett-Zustand*. Dies gilt im Allgemeinen auch für angeregte elektronische Zustände von Molekülen.

Es ist zu beachten, dass der Energieunterschied von Singlett-Zustand ($S = 0$) und Triplett-Zustand ($S=1$) nichts mit Spin-Spin-Wechselwirkungen zu tun hat, sondern *allein eine Konsequenz des Pauli-Prinzips und der Elektronenabstoßung* ist. Im Triplett-Zustand ist die Spinwellenfunktion symmetrisch und die Ortswellenfunktion $\Psi_-(1, 2)$ antisymmetrisch und verschwindet für $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$. Daher können sich die Elektronen nicht beliebig nahe kommen. Im Singulett-Zustand ist die Spinwellenfunktion antisymmetrisch und die Ortswellenfunktion $\Psi_+(1, 2)$ symmetrisch. Somit können sich die Elektronen beliebig nahe kommen. Daher liegt im Singulett-Zustand eine stärkere Wirkung der Elektronenabstoßung vor, die die Energie erhöht.

Kapitel XII

Einfachste zweiatomige Systeme

Inhalt

29	Das H_2^+ -Molekülion	183
30	Das H_2 -Molekül	199

Wir wollen in diesem Abschnitt das H₂⁺-Molekülion und das Wasserstoffmolekül als die einfachsten molekularen Systeme genauer betrachten. Das H₂⁺-Molekül existiert in der Realität, d.h. es ist gebunden, und stellt damit das einfachste Beispiel einer *Einelektronenbindung* dar. Das Wasserstoffmolekül H₂ ist der Prototyp einer *Elektronenpaarbindung*.

29 Das H₂⁺-Molekülion

29.1 Hamiltonoperator und Symmetrieeigenschaften

Der Gesamthamiltonoperator des H₂⁺-Moleküls bezüglich der beiden Kerne und des Elektrons lautet in atomaren Einheiten:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_p}\vec{\nabla}_A^2 - \frac{1}{2m_p}\vec{\nabla}_B^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}. \quad (29.1)$$

Dabei steht m_p für die Protonenmasse in Einheiten der Elektronenmasse, $\vec{\nabla}_A$ und $\vec{\nabla}_B$ stehen für die Nablaoperatoren bezüglich der Koordinaten \vec{R}_A und \vec{R}_B der beiden Wasserstoffatome, $\vec{\nabla}$ steht für den Nablaoperator der Elektronenkoordinate, $r_A = |\vec{r} - \vec{R}_A|$ und $r_B = |\vec{r} - \vec{R}_B|$ stehen für die Abstände des Elektrons von den Kernen A und B und $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ steht für den Abstand der Kerne, siehe Skizze.

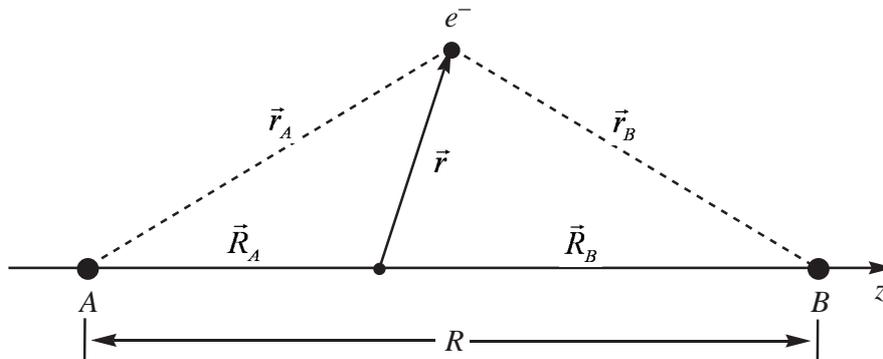


Abb. XII.1: Abstände im H₂⁺-Molekül

Das H₂⁺-Molekül ist ein *3-Körper-Coulomb-Problem* wie das Heliumatom, nur Massen und Ladungen sind verschieden. Die Schrödingergleichung ist ebenfalls nicht exakt lösbar. Wir führen eine einfache und extrem wichtige Näherung, die *Näherung fixierter Atomkerne*, ein. Wir sehen, dass im Hamiltonoperator in Gleichung (29.1) 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. den Grenzwert $m_p \rightarrow \infty$

annehmen und nur die Bewegung des Elektrons um die fixierten Kerne betrachten. In der Quantenchemie im engeren Sinne, d.h. bei der Behandlung der Elektronen, macht man grundsätzlich diese Idealisierung. Der Hamiltonoperator wird damit zu

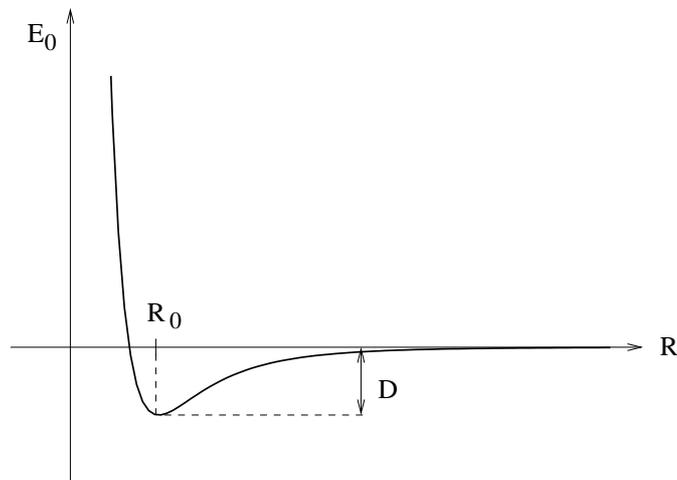
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}. \quad (29.2)$$

Der Hamiltonoperator in Gleichung (29.2) beschreibt nur die Bewegung des Elektrons in dem 2-Zentren-Feld der beiden Wasserstoffkerne. Der Term $\frac{1}{R}$ stellt lediglich eine additive Konstante zur Energie dar.

Bei der Behandlung von zweiatomigen Molekülen wie dem H_2^+ - oder dem H_2 -Molekül begegnen uns einige neue Begriffe und Eigenarten dieser Systeme, die vorab besprochen werden sollen.

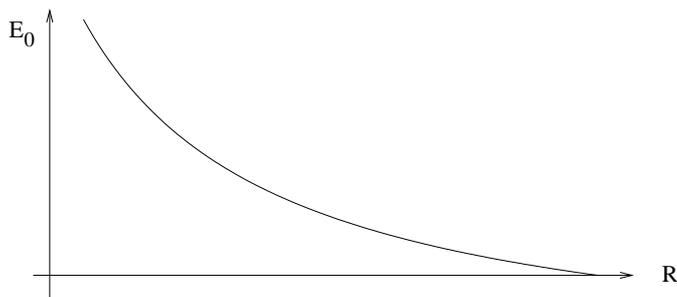
Der Hamiltonoperator in Gleichung (29.2) enthält den Kernabstand R als Parameter. Die Energieeigenwerte E_i und die zugehörigen elektronischen Eigenfunktionen hängen daher von R ab, sind also Funktionen $E_i(R)$ von R , d.h. der Energieeigenwert der elektronischen Zustände enthält den mit der Kern-Kern-Abstoßung verbundenen Energiebeitrag. Im Augenblick interessiert uns vor allem der energetisch niedrigste Eigenwert $E_0(R)$, der zum elektronischen Grundzustand gehört. 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 Gesamtsystems aus Kernen und Elektronen. Die *Kraft* auf die Atome ist daher

$$K = -\frac{dE_0}{dR}. \quad (29.3)$$

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*. Betrachtet man nur das Elektron, so hängt seine potentielle Energie im Hamiltonoperator \hat{H} aus Gleichung (29.2)

$$\hat{V}(\vec{r}) = -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \quad (29.4)$$

nicht vom Azimutwinkel φ um die z -Achse ab, wenn das Molekül, wie in Abbildung XII.1 gezeigt, entlang der z -Achse orientiert wird. Daher kommutiert die z -Komponente des Drehimpulsoperators

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (29.5)$$

mit \hat{H} , wenn wir berücksichtigen, dass \hat{l}_z auch mit $-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2$ kommutiert, d.h.

$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0. \quad (29.6)$$

Die Eigenfunktionen $\phi(r, \vartheta, \varphi)$ von \hat{H} sind daher auch Eigenfunktionen von \hat{l}_z . Daraus folgt, dass ihre Abhängigkeit vom Azimutwinkel φ durch

$$\phi(r, \vartheta, \varphi) = u(r, \vartheta) e^{im\varphi} \quad (29.7)$$

mit

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (29.8)$$

gegeben ist. Die Quantenzahl m repräsentiert die Projektion des elektronischen Drehimpulses auf die z -Achse, also auf die Molekülachse.

Analog zur s,p,d,f-Nomenklatur von Atomorbitalen verwenden wir folgende *Nomenklatur für Molekülorbitale* in linearen Molekülen

Orbitalbezeichnung	
$m = 0$	σ
$m = \pm 1$	π_{\pm}
$m = \pm 2$	δ_{\pm}
\vdots	\vdots

Die Energie hängt nicht vom Vorzeichen von m ab, d.h. π_- , δ_- , ... Orbitale sind *zweifach entartet*.

Analog zu den Atomorbitalen können wir aus den komplexwertigen Molekülorbitalen aus Gleichung (29.7) reellwertige Molekülorbitale durch Linearkombinationen bilden, z.B.

$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_+ + \pi_-), \quad (29.9)$$

$$\pi_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\pi_+ - \pi_-). \quad (29.10)$$

Analog zur Situation bei Atomorbitalen ist das π_x bzw. das π_y -Orbital längs der x - bzw. y -Achse ausgerichtet bzw. liegt in der xz - bzw. yz -Ebene. Entsprechend können auch aus δ -Orbitalen bzw. aus allen Orbitalen mit $m \geq 0$ reellwertige Linearkombinationen gebildet werden.

In homonuklearen zweiatomigen Molekülen (H₂⁺, H₂, Li₂, etc.) gibt es eine weitere Symmetrieoperation: das Potential V ist invariant bezüglich Inversion $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. D.h., alle Molekülorbitale sind entweder

$$\text{gerade (g) : } \phi_g(-\vec{r}) = \phi_g(\vec{r}) \quad (29.11)$$

oder

$$\text{ungerade (u) : } \phi_u(-\vec{r}) = -\phi_u(\vec{r}). \quad (29.12)$$

Die Orbitale lassen sich dann wie folgt bezüglich der Symmetrie klassifizieren

σ_g, σ_u	$(m = 0)$
π_g, π_u	$(m = \pm 1)$
δ_g, δ_u	$(m = \pm 2)$
etc.	

Wir können den Index g, u analog zu m als zusätzliche "Quantenzahl" auffassen.

29.2 Die LCAO-Näherung

Die Schrödingergleichung für den elektronischen Hamiltonoperator in Gleichung (29.2) ist im Gegensatz zu derjenigen für den Gesamthamiltonoperator in Gleichung (29.1) *exakt lösbar*, d.h. die Eigenfunktionen 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*). Die LCAO-Näherung ist eine lineare Variationsmethode, siehe Kapitel 22.2. Der allgemeine Ansatz für ein Molekülorbital $\phi(\vec{r})$ ist

$$\phi(\vec{r}) = \sum_i c_i \chi_i(\vec{r}). \quad (29.13)$$

Die $\chi_i(\vec{r})$ sind Funktionen, die an den einzelnen Atomen zentriert sind. Eine Möglichkeit ist es, die Funktionen $\chi_i(\vec{r})$ als wasserstoffartige Atomorbitale zu wählen. Daher der Name der Methode.

Im Unterschied zur Annahme, die wir bei der Einführung des linearen Variationsprinzips in Kapitel 22.2 gemacht haben, sind die Basisfunktionen $\chi_i(\vec{r})$ im Allgemeinen nicht orthogonal.

Im Fall des H₂⁺-Moleküls ist der einfachste Ansatz

$$\phi(\vec{r}) = c_A \chi_A(\vec{r}) + c_B \chi_B(\vec{r}) \quad (29.14)$$

wobei $\chi_A(\vec{r})$ bzw. $\chi_B(\vec{r})$ Wasserstoff-1s-Orbitale sind, die am Atom A bzw. B lokalisiert sind. Die Koeffizienten c_A und c_B bestimmen wir über das *lineare Variationsverfahren*

Anmerkung: Am Beispiel des Heliumatoms haben wir eine Variationsrechnung für ein Zweielektronensystem durchgeführt. Es ist zu beachten, dass wir hier nun eine Variationsrechnung für ein Einelektronensystem mit komplizierter Geometrie durchführen. Im Gegensatz zu unserem Ansatz beim Heliumatom führt der Ansatz in Gleichung (29.14) auf einen linearen Variationsansatz.

Wie im Kapitel 22.2 besprochen, bestimmen wir die Koeffizienten eines linearen Ansatzes der Form von Gleichung (29.13) für ein Molekülorbital des H₂⁺-Moleküls, indem wir die zugehörige Energie unter der Nebenbedingung minimieren, dass das Molekülorbital normiert ist. Der Energieerwartungswert $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ eines durch den Ansatz in Gleichung (29.13) gegebenen Molekülorbitals mit dem Hamiltonoperator \hat{H} aus Gleichung (29.1) ergibt sich genau wie in Kapitel 22.2 besprochen zu

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_i \sum_j H_{ij} c_i c_j \quad (29.15)$$

mit

$$H_{ij} = \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle. \quad (29.16)$$

Wie in Kapitel 22.2 haben wir angenommen, dass die Orbitale $\phi(\vec{r})$ und die Basisfunktionen $\chi_i(\vec{r})$ reellwertig sind. Dies ist zumindest für den Grundzustand des H₂⁺-Moleküls gerechtfertigt, da er σ -Symmetrie aufweist.

Die Normierungsbedingung liefert

$$\begin{aligned}
 1 &= \langle \phi | \phi \rangle \\
 &= \left\langle \sum_i c_i \chi_i \left| \sum_j c_j \chi_j \right. \right\rangle \\
 &= \sum_i \sum_j c_i \langle \chi_i | \chi_j \rangle c_j \\
 &= \sum_i \sum_j S_{ij} c_i c_j
 \end{aligned} \tag{29.17}$$

mit

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \tag{29.18}$$

Die Normierungsbedingung unterscheidet sich von derjenigen in Kapitel 22.2, d.h. von Gleichung (22.15), da die Basisfunktionen nicht orthogonal sind.

Als LAGRANGE-Funktion ergibt sich

$$L(c_1, c_2, \dots, \tilde{E}) = \sum_i \sum_j H_{ij} c_i c_j - \tilde{E} \left[\left(\sum_i \sum_j S_{ij} c_i c_j \right) - 1 \right], \tag{29.19}$$

wobei \tilde{E} wieder den Lagrangeparameter darstellt. Die Ableitungen der Lagrange-funktion L nach den Koeffizienten ergeben die Gleichungen.

$$\frac{\partial L}{\partial c_n} = 2 \sum_j H_{nj} c_j - 2\tilde{E} \sum_j S_{nj} c_j = 0 \quad \text{für } n = 1, 2, \dots \tag{29.20}$$

bzw.

$$\sum_j H_{nj} c_j = \tilde{E} \sum_j S_{nj} c_j \quad \text{für } n = 1, 2, \dots \tag{29.21}$$

Schreiben wir die Gleichung für jedes $n = 1, 2, \dots$ untereinander, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 H_{11}c_1 + H_{12}c_2 + \dots &= \tilde{E} (S_{11}c_1 + S_{12}c_2 + \dots) \\
 H_{21}c_1 + H_{22}c_2 + \dots &= \tilde{E} (S_{21}c_1 + S_{22}c_2 + \dots) \\
 H_{31}c_1 + H_{32}c_2 + \dots &= \tilde{E} (S_{31}c_1 + S_{32}c_2 + \dots) \\
 \vdots + \quad \quad \quad \quad &= \tilde{E} (\quad)
 \end{aligned} \tag{29.22}$$

oder in Matrixschreibweise

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \tilde{E}\mathbf{S}\mathbf{c}, \tag{29.23}$$

wobei die Matrizen \mathbf{H} und \mathbf{S} durch die Matrixelemente H_{ij} und S_{ij} gebildet werden und der Vektor \mathbf{c} die Koeffizienten c_i enthält. Gleichung (29.23) stellt ein verallgemeinertes Eigenwertproblem dar, das mit den Methoden der linearen Algebra routinemäßig gelöst werden kann.

Machen wir den einfachen Ansatz aus Gleichung (29.14) für das Molekülorbital $\phi(\vec{r})$ des H₂⁺-Moleküls, so hat das verallgemeinerte Eigenwertproblem nur die Dimension 2. Mit

$$\alpha = H_{11} = H_{22}, \quad (29.24)$$

$$\beta = H_{12} = H_{21}, \quad (29.25)$$

$$1 = S_{11} = S_{22}, \quad (29.26)$$

$$S = S_{12} = S_{21}, \quad (29.27)$$

$$c_A = c_1, \quad (29.28)$$

und

$$c_B = c_2 \quad (29.29)$$

geht Gleichung (29.23) in

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \tilde{E} \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \quad (29.30)$$

über. Dabei gilt $H_{12} = H_{21}$ wegen der Hermitizität des Hamiltonoperators \hat{H} und $H_{11} = H_{22}$, weil die beiden Kerne im H₂⁺-Molekül identisch sind, d.h. weil es sich beide Male um Wasserstoffkerne, sprich Protonen, handelt. Da die Basisfunktionen $\chi_A(\vec{r})$ und $\chi_B(\vec{r})$ Wasserstoff-1s-Orbitale sind, gilt $S_{11} = S_{22} = 1$. Schreiben wir Gleichung (29.30) als

$$\begin{pmatrix} \alpha - \tilde{E} & \beta - S\tilde{E} \\ \beta - S\tilde{E} & \alpha - \tilde{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (29.31)$$

so sehen wir, dass eine Lösung nur möglich ist, wenn die Determinante der Matrix in Gleichung (29.31) verschwindet, d.h. wenn

$$\begin{vmatrix} \alpha - \tilde{E} & \beta - S\tilde{E} \\ \beta - S\tilde{E} & \alpha - \tilde{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (29.32)$$

oder ausgeschrieben

$$(\alpha - \tilde{E})^2 - (\beta - S\tilde{E})^2 = 0, \quad (29.33)$$

bzw. wenn

$$\alpha - \tilde{E} = \pm(\beta - S\tilde{E}). \quad (29.34)$$

Dies liefert zum einen

$$\alpha - E_- = \beta - SE_- \quad (29.35)$$

$$\alpha - \beta = (1 - S)E_- \quad (29.36)$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (29.37)$$

und zum anderen

$$\alpha - E_+ = -(\beta - SE_+) \quad (29.38)$$

$$\alpha + \beta = (1 + S)E_+ \quad (29.39)$$

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad (29.40)$$

d.h. die zwei Energien E_- und E_+ . Setzen wir E_- und E_+ in Gleichung (29.31) ein, so erhalten wir zu E_+

$$c_A = c_B \quad (29.41)$$

und zu E_-

$$c_A = -c_B. \quad (29.42)$$

Setzen wir jeweils die beiden Gleichungen (29.41) und (29.42) in die Normierungsbedingung aus Gleichung (29.17) ein, so erhalten wir für E_+

$$c_A = c_B = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} \quad (29.43)$$

und für E_-

$$c_A = -c_B = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}. \quad (29.44)$$

Damit ergeben sich die zwei Wellenfunktionen $\phi_+(\vec{r})$ und $\phi_-(\vec{r})$ zu den Energien E_+ und E_- als

$$\phi_+(\vec{r}) = (2 + 2S)^{-\frac{1}{2}} (\chi_A(\vec{r}) + \chi_B(\vec{r})) \quad E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad (29.45)$$

$$\phi_-(\vec{r}) = (2 - 2S)^{-\frac{1}{2}} (\chi_A(\vec{r}) - \chi_B(\vec{r})) \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}. \quad (29.46)$$

Einsetzen des Hamiltonoperators \hat{H} in die Definition von α

$$\alpha = H_{11} = \langle \chi_A | \hat{H} | \chi_A \rangle = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_A \rangle \quad (29.47)$$

und β

$$\beta = H_{12} = \langle \chi_A | \hat{H} | \chi_B \rangle = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_B \rangle, \quad (29.48)$$

wobei $1s_a$ und $1s_b$ für die Wasserstoff-1s-Orbitale auf Kern A und Kern B stehen, liefert nach einfachen Umformungen

$$\alpha = E_{1s} + \frac{1}{R} - j' \quad (29.49)$$

$$\beta = \left(E_{1s} + \frac{1}{R} \right) S - k' \quad (29.50)$$

mit der Grundzustandsenergie E_{1s} des Wasserstoffatoms und mit den positiven Integralen

$$j' = \int d\vec{r} \chi_A^2(\vec{r}) \frac{1}{r_B} = \int d\vec{r} 1s_A^2(\vec{r}) \frac{1}{r_B} = \int d\vec{r} 1s_B^2(\vec{r}) \frac{1}{r_A}, \quad (29.51)$$

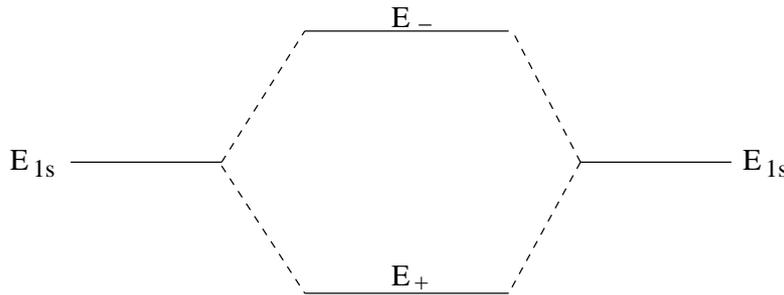
$$k' = \int d\vec{r} \chi_A(\vec{r}) \frac{1}{r_A} \chi_B(\vec{r}) = \int d\vec{r} 1s_A(\vec{r}) 1s_B(\vec{r}) \frac{1}{r_A} = \int d\vec{r} 1s_B(\vec{r}) 1s_A(\vec{r}) \frac{1}{r_B}. \quad (29.52)$$

Das Integral j' hat eine einfache Bedeutung. Es ist die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung $\chi_A^2(\vec{r}) = 1s_A^2(\vec{r})$ mit dem Proton B bzw. die Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung $\chi_B^2(\vec{r}) = 1s_B^2(\vec{r})$ mit dem Proton A . Das Integral k' hat keine einfache klassische Erklärung. Einsetzen der Gleichungen (29.51) und (29.52) in Gleichungen (29.45) und (29.46) ergibt

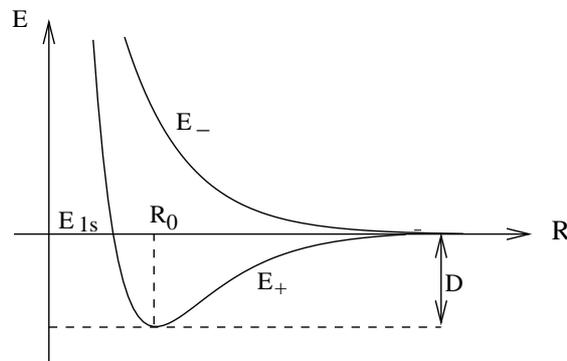
$$E_+ = \left(E_{1s} + \frac{1}{R} \right) - \frac{j' + k'}{1 + S}, \quad (29.53)$$

$$E_- = \left(E_{1s} + \frac{1}{R} \right) - \frac{j' - k'}{1 - S}. \quad (29.54)$$

Da $j', k' > 0$ und $k' > j'$, ist $E_+ < E_{1s} < E_-$ für nicht zu kleine R . Damit ergibt sich folgendes schematisches Bild der beteiligten Energien



Für $R \rightarrow \infty$ ist $E_+ = E_- = E_{1s}$. Für abnehmendes R wird E_+ abgesenkt, d.h. wir haben eine chemische Bindung in diesem Modell von H₂⁺:



Die Auswertung der Integrale liefert für R_0 und die Dissoziationsenergie D :

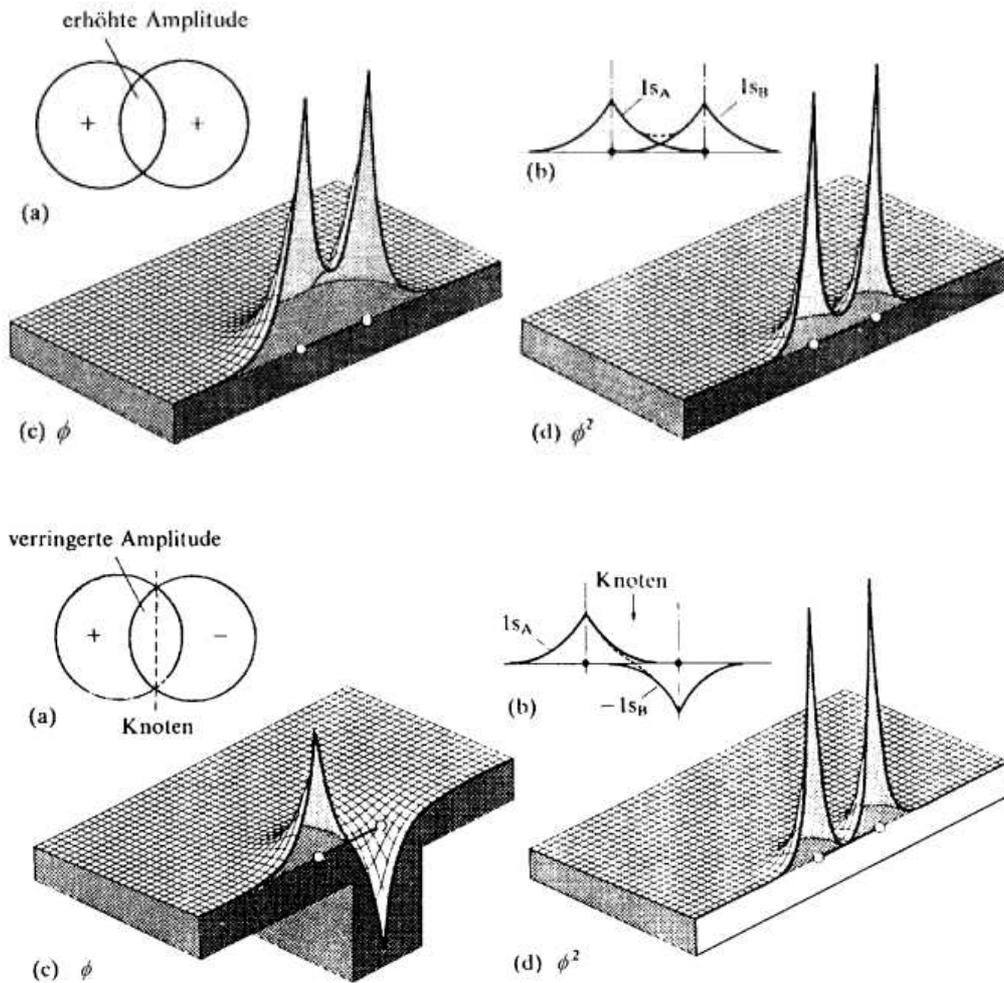


Abb. XII.2: Wellenfunktion (links) und Elektronendichte (rechts) für das bindende (oben) und antibindende (unten) Molekülorbital von H_2 .

	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 aus Gleichung (29.14)!

Abbildung XII.2 zeigt qualitativ die Molekülorbitale $\phi_+(\vec{r})$ und $\phi_-(\vec{r})$, sowie deren Quadrate. Es ist

$$\phi_+^2(\vec{r}) \sim \chi_A^2(\vec{r}) + \chi_B^2(\vec{r}) + 2\chi_A(\vec{r})\chi_B(\vec{r}), \quad (29.55)$$

$$\phi_-^2(\vec{r}) \sim \chi_A^2(\vec{r}) + \chi_B^2(\vec{r}) - 2\chi_A(\vec{r})\chi_B(\vec{r}). \quad (29.56)$$

Auf der "Mittellebene" des Moleküls ist $\chi_A(\vec{r}) = \chi_B(\vec{r})$ und damit $\phi_-(\vec{r}) = 0$. Man sagt $\phi_-(\vec{r})$ habe eine Knotenfläche.

Im Orbital $\phi_+(\vec{r})$ liegt eine "*konstruktive Interferenz*" der Atomorbitale $\chi_A(\vec{r}) = 1s_A(\vec{r})$ und $\chi_B = 1s_B$ zwischen den Kernen vor. Im Orbital $\phi_-(\vec{r})$ liegt eine "*destruktive Interferenz*" der Amplituden $\chi_A(\vec{r}) = 1s_A(\vec{r})$ und $\chi_B(\vec{r}) = 1s_B(\vec{r})$ zwischen den Kernen vor. Das Orbital $\phi_+(\vec{r})$ wird *bindendes Orbital*, das Orbital $\phi_-(\vec{r})$ wird *antibindendes Orbital* genannt. Dieses Konzept ist sehr wichtig, da es sich allgemein auf Molekülorbitale von zweiatomigen Molekülen anwenden lässt. Das Orbital $\phi_+(\vec{r})$ ist das energetisch niedrigste der Symmetrie σ_g und wird daher auch $1\sigma_g$ -Orbital genannt, das Orbital $\phi_-(\vec{r})$ dagegen weist σ_u -Symmetrie auf und wird daher auch $1\sigma_u$ -Orbital genannt.

29.3 Diskussion der chemischen Bindung im H₂⁺-Molekül

Da das $1\sigma_g$ -Orbital im H₂⁺-Molekül 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.

Wir haben gesehen, dass der LCAO-Ansatz mit je einem $1s$ -Atomorbital, d.h. mit einer sogenannten *Minimal-Basis*, die chemische Bindung in H₂⁺-Molekül 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 einer *Absenkung der kinetischen Energie* führt. Man kann auch argumentieren, dass die Akkumulation von Elektronendichte zwischen den Kernen im $1\sigma_g$ -Orbital aufgrund der konstruktiven Interferenz zwischen den beteiligten $1s_A$ - und $1s_B$ -Atomorbitalen zu einer *Absenkung der potentiellen Energie* führt. Beides wird in Lehrbüchern häufig zur Erklärung der chemischen Bindung im H₂⁺-Molekül herangezogen, wie z.B. im "ATKINS". Welche Erklärung ist richtig?

Abbildung XII.3 zeigt die Zerlegung der Energie, die sich in der Minimalbasis-LCAO-Näherung ergibt, in kinetischen und potentiellen Anteil als Funktion des Bindungsabstandes R . Man sieht, dass bei Abständen R in der Gegend des Energieminimums von $E = E_+$ die kinetische Energie T gegenüber sehr großen Abständen R abgesenkt ist, während die potentielle Energie V größer ist als für die separierten Atome. Man könnte daraus schließen, dass die Absenkung der kinetischen Energie für die Bindung verantwortlich ist. Dieser Schluss ist aber *falsch*. Das Resultat in Abbildung XII.3 ist eine Konsequenz der Unzulänglichkeit des Näherungsansatzes. Es spiegelt nicht die wirklichen Verhältnisse in H₂⁺-Molekül wieder.

Worin liegt die Schwäche des LCAO-Ansatzes von Kapitel 29.2?

Für $R \rightarrow \infty$ hat unsere Näherungsfunktion die richtigen Eigenschaften, d.h. sie

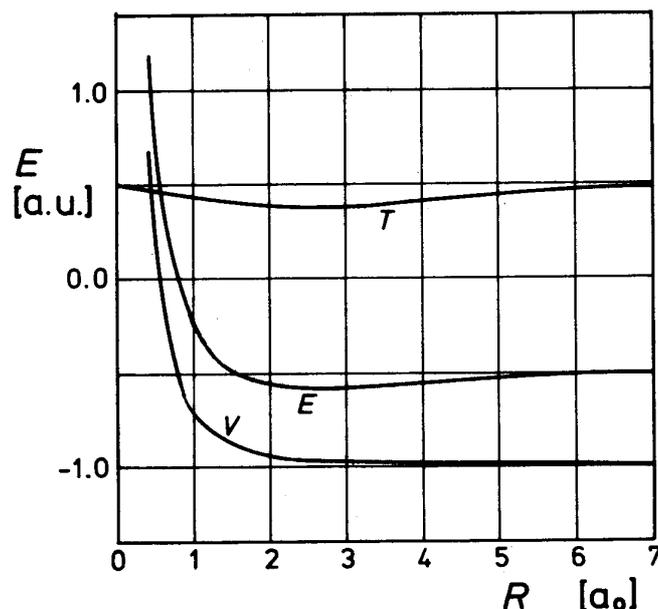


Abb. XII.3: Beiträge der kinetischen Energie (T) und der potentiellen Energie (V) zur Gesamtenergie (E) für $H_2^+(1\sigma_g)$ in LCAO-Näherung.

geht in Wasserstoff-1s-Orbitale über. Auch die berechnete Energie geht für $R \rightarrow \infty$ korrekt in die Wasserstoff-1s-Energie (-0.5 a.u.) über.

Für $R \rightarrow 0$ bzw. $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$, d.h. den Grenzfall der vereinigten Atome ist dies anders. Wir betrachten

$$\lim_{R \rightarrow 0} \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}) = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_a(\vec{r}) + \chi_b(\vec{r})). \quad (29.57)$$

Für $R \rightarrow 0$ wird $S = 1$ und $\chi_a(\vec{r}) = \chi_b(\vec{r})$ und damit gilt

$$\lim_{R \rightarrow 0} \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}) = 1s(\vec{r}). \quad (29.58)$$

Der Hamiltonoperator für $R \rightarrow 0$ ist aber der des vereinigten Atoms, d.h. des He^+ -Ions. Die tatsächliche Eigenfunktion für $R = 0$ ist daher

$$\phi = N' e^{-\frac{2r}{a_0}}, \quad (29.59)$$

d.h. das 1s-Orbital zur Kernladungszahl $Z = 2$ statt des 1s-Orbitals zur Kernladungszahl $Z = 1$

$$\phi = N e^{-\frac{r}{a_0}}. \quad (29.60)$$

Diese Beobachtung legt sofort einen verbesserten Variationsansatz nahe, nämlich

$$\tilde{\phi}_{1\sigma_g}(\vec{r}) = N_+ (\tilde{\chi}_A(\vec{r}) + \tilde{\chi}_B(\vec{r})) \quad (29.61)$$

mit

$$\tilde{\chi}_i(\vec{r}) = \tilde{N} e^{-\frac{\eta|\vec{r}-\vec{R}_i|}{a_0}} \quad \eta = \eta(R), \quad (29.62)$$

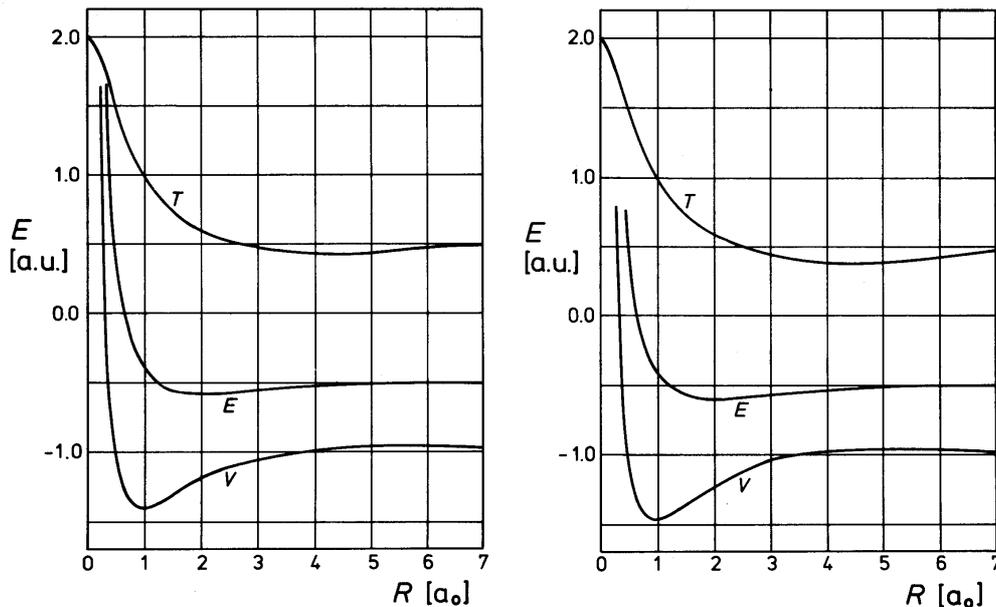


Abb. XII.4: Beiträge der kinetischen Energie (T) und der potentiellen Energie (V) zur Gesamtenergie E . Links: LCAO-Näherung mit optimalem η . Rechts: exakte Rechnung.

wobei N_+ und \tilde{N} Normierungsfaktoren sind und η ein Variationsparameter ist. Wenn der Exponent η für jedes R optimiert wird, kann sich die radiale Ausdehnung des Molekülorbitals optimal einstellen, d.h. es ergibt sich

$$\begin{aligned} \eta &\rightarrow 1 && \text{für} && R \rightarrow \infty, \\ \eta &\rightarrow 2 && \text{für} && R \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Der Ansatz mit den Gleichungen (29.61) und (29.62) liefert eine wesentlich verbesserte Beschreibung der $1\sigma_g$ -Wellenfunktion des H₂⁺-Moleküls. Es ergibt sich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment

experiment:	
$R_0 = 1.06 \text{ \AA}$	$R_0 = 1.060 \text{ \AA}$
$D = 2.25 \text{ eV}$	$D = 2.79 \text{ eV}$

Abbildung XII.4 zeigt für diese verbesserte Wellenfunktion die Zerlegung der Energie in kinetische und potentielle Anteile, im Vergleich mit einer völlig exakten Rechnung. Man sieht, dass am Gleichgewichtsabstand R_0 , d.h. am Minimum der Energie E ,

$$T(R_0) > T(R = \infty) \quad (29.63)$$

$$V(R_0) < V(R = \infty) \quad (29.64)$$

ist, umgekehrt als in Abbildung XII.3. Die kinetische Energie des Elektrons in H₂⁺-Molekül ist also *größer* als die kinetische Energie im Wasserstoffatom. *Der Energiegewinn beruht auf potentieller Energie.*

Abschließend wollen wir den Zusammenhang mit einem allgemeinen Theorem, dem sogenannten *Virialsatz*, diskutieren.

Für ein *Atom* in einem stationären Zustand $|\Psi\rangle$ lautet der Virialsatz (siehe z.B. LEVINE, §14)

$$2\langle T\rangle = -\langle V\rangle \quad (29.65)$$

mit

$$\langle T\rangle = \langle\Psi|T|\Psi\rangle. \quad (29.66)$$

Dabei ist $\langle T\rangle$ der Erwartungswert der kinetischen Energie. Mit $\langle V\rangle$ wird der Erwartungswert der potentiellen Energie bezeichnet, der durch $\langle V\rangle = \langle H\rangle - \langle T\rangle$ gegeben ist, wobei $\langle H\rangle$ der Erwartungswert des Hamiltonoperators, d.h. die Gesamtenergie darstellt. Der Erwartungswert der kinetischen Energie ist gerade die Hälfte des Erwartungswertes der potentiellen Energie. Damit gilt

$$\begin{aligned} E = \langle H\rangle &= \langle T + V\rangle \\ &= \langle T\rangle + \langle V\rangle \\ &= \langle T\rangle - 2\langle T\rangle \\ &= -\langle T\rangle \end{aligned} \quad (29.67)$$

Für *Moleküle* im stationären elektronischen Zuständen bei festgehalten Kernen (d.h. R ist Parameter) gilt der *verallgemeinerte Virialsatz*:

$$2\langle T\rangle + \langle V\rangle + R\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial R} = 0. \quad (29.68)$$

Am Gleichgewichtsabstand hat die Energie $\langle H\rangle$ ein Minimum, d.h. $\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial R} = 0$, und damit gilt wie in Atomen

$$E = \langle H\rangle = -\langle T\rangle. \quad (29.69)$$

Da bei Vorliegen einer chemischen Bindung $E(R_0) < E(R = \infty)$ sein muss, muss notwendigerweise

$$\langle T\rangle_{R_0} > \langle T\rangle_{R=\infty} \quad (29.70)$$

sein. D.h. *die kinetische Energie der Elektronen ist im Molekül größer als in den getrennten Atomen, d.h. sie muss bei einer chemischer Bindung zunehmen!*

Es ist zu beachten, dass der Virialsatz streng nur für die *exakte* Wellenfunktion gilt, nicht notwendigerweise für Näherungslösungen. Die Minimalbasis-LCAO-Näherung mit $\eta \equiv 1$ ist eine grobe Näherung, und daher ist der Virialsatz verletzt, wie in Abbildung XII.3 gezeigt. Die LCAO-Näherung mit optimiertem $\eta(R)$ erfüllt dagegen den Virialsatz.

Man kann das Verhalten der kinetischen Energie im H₂⁺-Molekül noch genauer analysieren, indem man getrennt die Erwartungswerte von T_x, T_y, T_z berechnet, d.h.

$$\langle T_x \rangle = \left\langle -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\rangle, \text{ etc.} \quad (29.71)$$

betrachtet. Man findet, siehe z.B. KUTZELNIGG, dass $\langle T_x \rangle$ und $\langle T_y \rangle$ relativ zum Wasserstoffatom zunehmen, während $\langle T_z \rangle$ abnimmt. Längs der Bindungsachse findet also tatsächlich eine Erniedrigung statt, die durch das Anwachsen der kinetischen Energie senkrecht zur Bindungsachse überkompensiert wird. Grund hierfür ist die Kontraktion der Wellenfunktion durch Vergrößerung von η .

29.4 Angeregte Zustände des H₂⁺-Moleküls

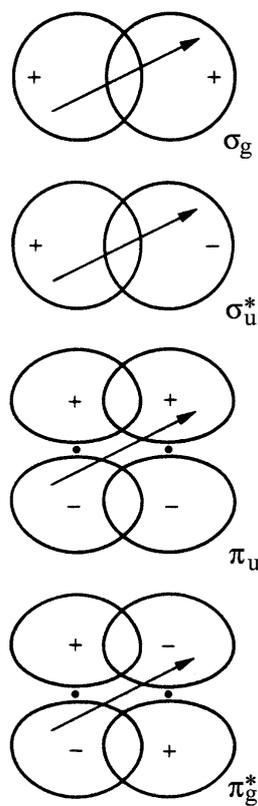
Wir haben bisher Molekülorbitale des H₂⁺-Moleküls betrachtet, die Linearkombinationen Wasserstoff-1s-Orbitale waren. Weitere Molekülorbitale des H₂⁺-Moleküls können durch Linearkombination von anderen Wasserstofforbitalen erhalten werden. Innerhalb der LCAO-Näherung ist es zweckmäßig, die Atomorbitale, aus denen die Molekülorbitale entstehen, mit anzugeben, wie in Abbildung XII.5 zur Illustration der g, u -Symmetrie geschehen. Unter Berücksichtigung der Symmetrie werden die resultierenden Molekülorbitale folgendermaßen bezeichnet:

Atomorbitale	Molekülorbitale	
$1s_A + 1s_B$ $1s_A - 1s_B$	$1s\sigma_g$ $1s\sigma_u^*$	2MO's aus 2AO's
$2s_A + 2s_B$ $2s_a - 2s_b$	$2s\sigma_g$ $2s\sigma_u^*$	2MO's aus 2AO's
$2p_{z,A} - 2p_{z,B}$ $2p_{z,A} + 2p_{z,B}$ $2p_{x,A} + 2p_{x,B}$ $2p_{y,A} + 2p_{y,B}$ $2p_{x,A} - 2p_{x,B}$ $2p_{y,A} - 2p_{y,B}$	$2p\sigma_g$ $2p\sigma_u^*$ $2p\pi_u$ $2p\pi_g^*$	6MO's aus 6AO's

Die Orbitale sind *bindend* bei konstruktiver Interferenz zwischen den Kernen (σ_g, π_u) bzw. *antibindend* bei destruktiver Interferenz (σ_u, π_g). Die antibindenden Orbitale werden oft mit einem Stern * gekennzeichnet.

Mit Hilfe dieser Orbitale können wir die angeregten Zustände komplexerer zweiatomiger Moleküle ähnlich diskutieren wie wir die angeregten Zustände des Heliumatoms diskutiert haben. Für heteronukleare Moleküle entfällt der g, u -Index.

Abb. XII.5: σ und π Orbitale
des homonuklearen zweiato-
migen Moleküls.



30 Das H₂-Molekül

Das Wasserstoffmolekül (H₂) ist das einfachste neutrale Molekül und daher grundlegend für das Verständnis der chemischen Bindung. Im Wasserstoffmolekül haben wir insbesondere erstmals die Bindung durch ein Elektronenpaar (*Elektronenpaar-Bindung, kovalente Bindung*).

30.1 Die Molekülorbital-Beschreibung des H₂-Moleküls

Wir beginnen wie üblich damit, den zugehörigen Hamiltonoperator in atomaren Einheiten zu betrachten. Wir beschränken uns von vornherein auf die Näherung fixierter Kerne. Damit ergibt sich für den elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (30.1)$$

Dabei stehen r_{A1} , r_{A2} , r_{B1} und r_{B2} für die Abstände der Elektronen 1 und 2 zu den Kernen A und B , r_{12} gibt den Abstand der beiden Elektronen an. Wie beim Heliumatom betrachten wir zunächst einen vereinfachten Hamiltonoperator \hat{H}_0 , in dem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, d.h. der Term $\frac{1}{r_{12}}$, vernachlässigt wird:

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{R} \quad (30.2)$$

$$= \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) - \frac{1}{R} \quad (30.3)$$

mit

$$\hat{h}_0(i) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{r_{Ai}} - \frac{1}{r_{Bi}} + \frac{1}{R} \quad (30.4)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H}_0 beschreibt nicht wechselwirkende Elektronen. Er ist bis auf den Term $-\frac{1}{R}$ eine Summe zweier Terme $\hat{h}_0(1)$ und $\hat{h}_0(2)$ von denen einer nur auf das Elektron 1 und der andere nur auf das Elektron 2 wirkt. Der Term $-\frac{1}{R}$ stellt lediglich eine Konstante dar, die keinen Einfluss auf die Eigenfunktionen von \hat{H}_0 hat. Damit sind, wie in Kapitel 24 gezeigt, die Eigenfunktionen von \hat{H}_0 , wenn wir zunächst Spin und Permutationssymmetrie außer Acht lassen, einfach Produkte der Eigenfunktionen von \hat{h}_0 . Letztere kennen wir, es sind die Orbitale des H₂⁺-Moleküls. Das energetisch niedrigste Orbital des H₂⁺-Moleküls war das $\phi_{1\sigma_g}$ -Orbital. Die energetisch niedrigste Eigenfunktion $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ von \hat{H}_0 ist also ein Produkt aus zwei $\phi_{1\sigma_g}$ -Orbitalen. Betrachten wir Spin und Permutationssymmetrie, so wissen wir von der Behandlung des Heliumatoms, dass Elektronen mit unterschiedlichem Spin an $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ beteiligt sein müssen, da $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ zwei gleiche Orbitale enthält. Damit ist $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ durch

$$\Psi_0^{(0)}(1, 2) = \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1)\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\{|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle - |\beta(1)\rangle|\alpha(2)\rangle\} \quad (30.5)$$

analog zum Grundzustand des Heliumatoms gegeben. Im folgenden nehmen wir an, dass $\phi_{1\sigma_g}$ die *exakte* Grundzustandswellenfunktion des H₂⁺-Problems ist und nicht die primitive LCAO-Näherung vom vorangegangenen Kapitel, um nicht die Fehler verschiedener Näherungen zu überlagern.

Die zu $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ und \hat{H}_0 gehörende Energie $E_0^{(0)}$ ist durch zweimal die Energie $E_0(\text{H}_2^+)$ minus $\frac{1}{R}$ gegeben, d.h.

$$E_0^{(0)} = 2E_0(\text{H}_2^+) - \frac{1}{R}. \quad (30.6)$$

Dabei hängt $E_0(\text{H}_2^+)$ von R ab, siehe Kapitel 29.

Es sei nochmals betont, dass die "Paarung der Spins" in Gleichung (30.5) nicht eine Folge der Wechselwirkung der Spins ist, sondern eine Konsequenz des PAULI-Prinzips. Eine antisymmetrische Singlett-Spinfunktion ist die einzige Möglichkeit, um beide Elektronen in das energetisch günstigste $1\sigma_g$ -Orbital zu bekommen.

Die einfachste Abschätzung des Effekts der Elektron-Elektron-Wechselwirkung gelingt wie beim Heliumatom durch *Störungstheorie*. Die Grundzustandsenergie in 1. Ordnung Störungstheorie ist

$$E_0 \approx 2E_0(\text{H}_2^+) - \frac{1}{R} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi_0^{(0)*}(1, 2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_0^{(0)}(1, 2) \quad (30.7)$$

Wenn man die Energie gemäß Gleichung (30.7) berechnet und ihr Minimum als Funktion von R bestimmt, so erhält man als Bindungsabstand R_0 und als Dissoziationsenergie D

$$R_0 = 0.850 \text{ \AA} \quad D = 2.681 \text{ eV}. \quad (30.8)$$

Die tatsächlich Werte für das H₂-Molekül sind

$$R_0 = 0.740 \text{ \AA} \quad D = 4.75 \text{ eV}. \quad (30.9)$$

Wie erwartet sind die Zahlenwerte insbesondere die Dissoziationsenergie D nicht genau, da der Term $\frac{1}{r_{12}}$ keine kleine Störung ist und Störungstheorie 1. Ordnung daher nicht ausreichend ist. Dennoch wird die chemische Bindung in H₂ wenigstens im Prinzip erklärt.

Der Ansatz aus Gleichung (30.5) für $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ und der störungstheoretische Energieausdruck in Gleichung (30.7) sind von pädagogischem Interesse, weil wir auf einfachste Weise eine Vorstellung von der Struktur der H₂-Wellenfunktion bekommen. Für die praktische Anwendung hat die Störungstheorie nach $\frac{1}{r_{ij}}$ keine Bedeutung. Stattdessen benutzt man die *Variationsmethode* zur Konstruktion approximativer Mehrelektronenwellenfunktionen.

Die Wellenfunktion $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ in Gleichung (30.5) ist noch nicht die bestmögliche Grundzustandswellenfunktion der Form wie in Gleichung (30.5). Wir hatten ja $\phi_{1\sigma_g}(\vec{r})$ fest als Orbitale des H₂⁺-Moleküls vorgegeben. Wenn wir die Form (30.5)

als *Variationsansatz* betrachten, dann können wir $\phi_{1\sigma_g}(\vec{r})$ so optimieren, dass sich bei festen R die tiefste Energie von H₂ ergibt.

Im Falle von Molekülen benutzt man zweckmäßig einen LCAO-Ansatz für die Molekülorbitale und variiert die Koeffizienten der Linearkombination, d.h. man führt ein lineares Variationsverfahren für die Molekülorbitale durch. Das resultierende Verfahren heißt *Hartree-Fock-Verfahren* und soll im folgenden am Beispiel des H₂-Moleküls näher betrachtet werden.

Wir setzen das Molekülorbital $\phi_{1\sigma_g}(\vec{r})$ in der Wellenfunktion aus Gleichung (30.5) als Linearkombination

$$\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^M c_k \chi_k(\vec{r}) \quad (30.10)$$

an. Die Basisfunktionen sind in der Praxis meistens entweder sogenannte SLATER-Basisfunktionen

$$\chi_{A,\xi_i,l,m}(\vec{r}) = N_{\xi_i} e^{-\xi_i|\vec{r}-\vec{R}_A|} r^l Y_{lm}(\vec{r}-\vec{R}_A). \quad (30.11)$$

oder GAUSS-Basisfunktionen

$$\chi_{A,\alpha_i,l,m}(\vec{r}) = N_{\alpha_i} e^{-\alpha_i(\vec{r}-\vec{R}_A)^2} r^l Y_{lm}(\vec{r}-\vec{R}_A) \quad (30.12)$$

In den Gleichungen (30.11) und (30.12) steht $\vec{r}-\vec{R}_A$ für den Polar- und Azimutalwinkel des Vektors $\vec{r}-\vec{R}_A$.

SLATER- wie GAUSS-Basisfunktionen sind Basisfunktionen, die jeweils auf einem Atom des Moleküls lokalisiert sind. In den Gleichungen (30.11) und (30.12) ist das Atom durch den Index A spezifiziert und \vec{R}_A ist der Ortsvektor des Atoms A . Mit ξ_i und α_i wird der Exponent bezeichnet, der festlegt in welcher Umgebung um den Kern A die Basisfunktion deutlich von Null verschieden ist und damit zum Molekülorbital beiträgt. Je kleiner ξ_i bzw. α_i ist, umso diffuser, d.h. weiter ausgedehnt ist die Basisfunktion. Umgekehrt, je größer ξ_i bzw. α_i ist, umso enger ist die Basisfunktion um den Kern A lokalisiert. Der Index k in der Linearkombination aus Gleichung (30.10) ist eine Abkürzung für die Indizes A , i , l und m in den Gleichungen (30.11) und (30.12). In der Praxis läuft der Index A über alle Atome des Moleküls. Die Quantenzahl l läuft mindestens über alle Quantenzahlen, zu denen es im beteiligten Atom besetzte Orbitale gibt, d.h. in Wasserstoff über $l=0$, in Kohlenstoff über $l=0,1$ in Brom über $l=0,1,2$. In den meisten Fällen werden allerdings auch noch Basisfunktionen mit höheren l -Wert in die Basis aufgenommen. Die m -Quantenzahl läuft jeweils immer von $-l$ bis $+l$. Dabei werden normalerweise statt der Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ die in Kapitel 19 reellwertigen Linearkombinationen von Kugelflächenfunktionen verwendet. Dann stellt m lediglich einen Index zur Nummerierung, aber keine Quantenzahl mehr dar. Die Basisfunktionen sind in diesem Fall reellwertig. Der Index i , der die verschiedenen Exponenten durchzählt, kann je nach Qualität der Basis zwischen eins und einigen Dutzend liegen. Mit N_{ξ_i} und N_{α_i} werden Normierungskonstanten bezeichnet.

Berechnen wir für die Wellenfunktion aus Gleichung (30.5) den Energieerwartungswert mit dem Hamiltonoperator \hat{H} und schreiben wir diesen als

$$\hat{H} = \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}, \quad (30.13)$$

so erhalten wir unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das $1\sigma_g$ -Orbital reellwertig gewählt werden kann

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1) \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) \hat{H} \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1) \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) \\ &\quad \times \frac{1}{2} \langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \rangle \\ &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1) \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) \left[\hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right] \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1) \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) \\ &= 2 \int d\vec{r} \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}) \hat{h}_0 \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}) - \frac{1}{R} \\ &\quad + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1) \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1) \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2). \end{aligned} \quad (30.14)$$

Dabei haben wir die Orthonormalität der Spinfunktionen und die Tatsache, dass \hat{H} nicht auf den Spin wirkt ausgenutzt. Des weiteren haben wir verwendet, dass $\hat{h}_0(1)$ nur auf $\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1)$ und $\hat{h}_0(2)$ nur auf $\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2)$ wirkt und dass $\phi_{1\sigma_g}(\vec{r})$ normiert ist. Schließlich haben wir noch verwendet, dass $-\frac{1}{R}$ lediglich eine Konstante ist und Wellenfunktionen der Form wie in Gleichung (30.5) normiert sind. Setzen wir die Linearkombination aus Gleichung (30.5) in Gleichung (30.14) für die Energie ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &= 2 \int d\vec{r} \left(\sum_{k=1}^M c_k \chi_k(\vec{r}) \right) \hat{h}_0 \left(\sum_{l=1}^M c_l \chi_l(\vec{r}) \right) - \frac{1}{R} \\ &\quad + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left(\sum_{k=1}^M c_k \chi_k(\vec{r}_1) \right) \left(\sum_{i=1}^M c_i \chi_i(\vec{r}_2) \right) \frac{1}{r_{12}} \left(\sum_{l=1}^M c_l \chi_l(\vec{r}_1) \right) \left(\sum_{j=1}^M c_j \chi_j(\vec{r}_2) \right) \\ &= 2 \sum_{k,l} c_k c_l H_{kl} + \sum_{k,l,i,j} c_k c_l c_i c_j (kl|ij) - \frac{1}{R} \end{aligned} \quad (30.15)$$

mit

$$H_{kl} = \langle \chi_k | \hat{h}_0 | \chi_l \rangle \quad (30.16)$$

$$(kl|ij) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_k(\vec{r}_1) \chi_l(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{r}_2) \chi_j(\vec{r}_2). \quad (30.17)$$

Wir müssen in Variationsverfahren diejenigen Koeffizienten der Linearkombination in Gleichung (30.10) finden, für die die Energie \tilde{E}_0 minimal wird und dabei die Nebenbedingung, dass $\phi_{1\sigma_g}(\vec{r})$ normiert ist, beachten. Diese Nebenbedingung liefert

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \phi_{1\sigma_g} | \phi_{1\sigma_g} \rangle = \left\langle \sum_k c_k \chi_k \left| \sum_l c_l \chi_l \right. \right\rangle \\ &= \sum_{k,l} c_k c_l S_{kl} \end{aligned} \quad (30.18)$$

mit

$$S_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l \rangle. \quad (30.19)$$

Die zugehörige LAGRANGE-Funktion L lautet damit

$$L(c_1, c_2, \dots, c_M, \epsilon) = 2 \sum_{k,l} c_k c_l H_{kl} + \sum_{k,l,i,j} c_k c_l c_i c_j (kl|ij) - \frac{1}{R} - \epsilon \left[2 \left(\sum_{k,l} c_k c_l S_{kl} \right) - 2 \right]. \quad (30.20)$$

Dabei haben wir die Nebenbedingung mit 2 multipliziert, um die Formel später besser vereinfachen zu können. Differenzieren der Lagrangefunktion nach c_n mit $n = 1, 2, \dots, M$ liefert

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial L}{\partial c_n} &= 2 \sum_{l=1}^M H_{nl} c_l + 2 \sum_{k=1}^M H_{kn} c_k \\ &+ \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_l c_i c_j (nl|ij) + \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_k c_i c_j (kn|ij) \\ &+ \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M c_k c_l c_j (kl|nj) + \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^M c_k c_l c_i (kl|in) \\ &- 2\epsilon \sum_{l=1}^M S_{nl} c_l - 2\epsilon \sum_{k=1}^M S_{kn} c_k \\ &= 4 \sum_{l=1}^M H_{nl} c_l + 4 \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_i c_j (nl|ij) c_l - 4\epsilon \sum_{l=1}^M S_{nl} c_l \\ &= 4 \sum_l (H_{nl} + G_{nl}) c_l - 4\epsilon \sum_l S_{nl} c_l \\ &= 4 \sum_l F_{nl} c_l - 4\epsilon \sum_l S_{nl} c_l \end{aligned} \quad (30.21)$$

mit

$$G_{nl} = \sum_i \sum_j c_i c_j (nl|ij) \quad (30.22)$$

und

$$F_{nl} = H_{nl} + G_{nl}. \quad (30.23)$$

Damit ergibt sich für jedes $n = 1, 2, \dots, M$ je eine Gleichung

$$\sum_l F_{nl} c_l = \epsilon \sum_l S_{nl} c_l \quad (30.24)$$

bzw. ausgeschrieben

$$F_{11}c_1 + F_{12}c_2 + F_{13}c_3 + \dots + = \epsilon [S_{11}c_1 + S_{12}c_2 + S_{13}c_3 + \dots] \quad (30.25)$$

$$F_{21}c_1 + F_{22}c_2 + F_{23}c_3 + \dots + = \epsilon [S_{21}c_1 + S_{22}c_2 + S_{23}c_3 + \dots] \quad (30.26)$$

⋮

oder in kompakter Form

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{c}, \quad (30.27)$$

wobei die Matrizen \mathbf{F} bzw. \mathbf{S} die Elemente F_{nl} bzw. S_{nl} enthalten und der Vektor \mathbf{c} die Elemente c_l enthält. Gleichung (30.27) stellt ein verallgemeinertes Eigenwertproblem dar, das routinemäßig mit Methoden der linearen Algebra gelöst werden kann.

Es stellt sich aber noch folgendes Problem: Die Matrix \mathbf{F} hängt über die Elemente G_{nl} , siehe Gleichung (30.22), von den Koeffizienten c_i ab. D.h. um die Gleichung (30.27) zur Bestimmung der Koeffizienten c_i bzw. c_l aufzustellen brauchen wir diese schon. Gleichung (30.27) ist daher in Wirklichkeit kein lineares Gleichungssystem, sondern ein nichtlineares. In der Praxis löst man dieses Problem durch ein iteratives Lösungsverfahren mit folgenden Schritten

1. Berechne die H_{kl} , S_{kl} und $(kl|ij)$.
2. Rate Startwerte für die c_l , im einfachsten Fall setze $c_l = 0$, $l = 1, \dots, M$.
3. Berechne nach Gleichung (30.22) die G_{nl} und damit die F_{nl} .
4. Löse das verallgemeinerte Eigenwertproblem aus Gleichung (30.27).
5. Überprüfe, ob die neu berechneten c_l nahe genug an den im vorherigen Zyklus berechneten alten c_l liegen.

Die Schritte 3. bis 5. werden solange wiederholt, bis die Bedingung im Schritt 5. erfüllt ist, d.h. bis Selbstkonsistenz erreicht ist. Ein solches Verfahren wird in der englischsprachigen Literatur "Self-Consistent-Field"-Methode (SCF-Methode) genannt. Neben der HARTREE-FOCK-Methode kommen in der Quantenchemie auch noch andere Methoden vor, die auf ein "Self-Consistent-Field"-Verfahren führen, z.B. sogenannte Dichtefunktionalmethoden.

Für das Wasserstoffmolekül liefert der Molekülorbitalvariationsansatz einen guten Wert für R_0 . Allerdings beschreibt der Molekülorbitalvariationsansatz das Dissoziationsverhalten ($R \rightarrow \infty$) falsch.

30.2 Die Heitler-London-Näherung

Es ist instruktiv, die Molekülorbital-Wellenfunktion aus Gleichung (30.5) etwas genauer zu analysieren. Wir benutzen dabei die simple LCAO-Näherung aus Gleichung (29.45) für das H₂⁺-Orbital

$$\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\chi_A(\vec{r}) + \chi_B(\vec{r})), \quad (30.28)$$

wobei $\chi_A(\vec{r})$ und $\chi_B(\vec{r})$ Wasserstoff-1s-Orbitale auf den Kernen A und B darstellen. Der Raumanteil von $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ wird damit

$$\begin{aligned}\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1)\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) &= \frac{1}{2+2S} [\chi_A(1) + \chi_B(1)] [\chi_A(2) + \chi_B(2)] \\ &= \frac{1}{2+2S} \{ \chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2) + \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_A(2)\chi_B(1) \}.\end{aligned}\quad (30.29)$$

Interpretation:

$\chi_A(1)\chi_A(2)$: beide Elektronen am Kern A : H⁻H⁺

$\chi_B(1)\chi_B(2)$: beide Elektronen am Kern B : H⁺H⁻

$\chi_A(1)\chi_B(2)$ und $\chi_A(2)\chi_B(1)$: je ein Elektron an jedem Kern : HH

Die zu "H⁻H⁺" bzw. "H⁺H⁻" gehörenden Terme werden *ionische Terme* genannt und die zu "HH" gehörenden Terme werden *kovalente Terme* genannt.

Die Wellenfunktion $\Psi_0^{(0)}(1, 2)$ enthält also ionische Terme und kovalente Terme mit *gleichem Gewicht*. Die ionischen Terme haben aber eine hohe Energie: die Ionisierungsenergie eines Wasserstoffatoms (13.6 eV) ist wesentlich größer als die Elektronenaffinität eines Wasserstoffatoms (0.75 eV), d.h 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:

$$N \{ \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_A(2)\chi_B(1) \}.\quad (30.30)$$

Dies liefert die HEITLER-LONDON-Wellenfunktion des Wasserstoffmoleküls, wobei N eine Normierungskonstante darstellt. Der Spinanteil ist weiterhin die antisymmetrische Singlett-Funktion, da Gleichung (30.30) symmetrisch bezüglich der Permutation der Elektronen 1 und 2 ist:

$$\Psi_{\text{HL}} = N \{ \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_A(2)\chi_B(1) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle - |\alpha(2)\rangle |\beta(1)\rangle \}.\quad (30.31)$$

Die Berechnung der Energie

$$E_0^{(\text{HL})} = \langle \Psi_{\text{HL}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HL}} \rangle\quad (30.32)$$

und das Aufsuchen des Minimums bezüglich des Bindungsabstandes 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 Molekülorbitalwellenfunktion $\Psi_0^{(0)}(\vec{r})$ mit dem primitiven LCAO-Ansatz aus Gleichung (30.28). Die HEITLER-LONDON-Wellenfunktion liefert immerhin 70% der

Dissoziationsenergie. $E_0^{(HL)}$ beschreibt auch das Dissoziationsverhalten, $R \rightarrow \infty$, korrekt.

Die ionischen Terme ganz zu unterdrücken ist jedoch eine Übertreibung. Ein noch besserer Ansatz ist es, die ionischen Terme mit einem Faktor λ zu optimieren, wobei λ den Variationsparameter darstellt. Eine optimierte Beimischung der ionischen Terme zu den kovalenten Terme führt dann zu noch besseren Werten für R_0 und D .

Obwohl die Näherung in Gleichung (30.5) für die Wellenfunktion in Verbindung mit dem LCAO-Ansatz bei H₂ schlechter aussieht als die des HEITLER-LONDON-Ansatzes, zumindest für den primitiven LCAO-Ansatz aus Gleichung (29.45), ist sie von größerer allgemeiner Bedeutung. Das Konzept lässt sich logisch klar und praktisch problemlos auf allgemeine Moleküle anwenden. Korrekturen dazu können systematisch z.B. durch Störungstheorie bezüglich Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder durch Konfigurationswechselwirkung berechnet werden.

Die Verallgemeinerung des HEITLER-LONDON-Ansatzes heißt *Valenz-Bond-Methode* (VB-Methode). Sie soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Kapitel XIII

Mehratomige Moleküle

Inhalt

31	Mehratomige Moleküle	208
----	--------------------------------	-----

31 Mehratomige Moleküle

In diesem Kapitel verschaffen wir uns einen groben Überblick über die quantenmechanische Behandlung der Elektronenstruktur von Molekülen mit mehr als zwei Atomen. Der elektronische Hamiltonoperator, d.h. der Hamiltonoperator des Moleküls unter der Näherung fixierter Atomkerne, ist in atomaren Einheiten durch

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (31.1)$$

gegeben. Der erste Term des Hamiltonoperators (31.1) beschreibt die kinetische Energie der Elektronen und ist eine Summe der kinetischen Energieoperatoren $\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2$ der einzelnen Elektronen. Die Summe über i läuft über alle Elektronen des Moleküls.

Der zweite Term des Hamiltonoperators (31.1) beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen, kurz Kerne, wobei

$$r_{Ai} = \left| \vec{R}_A - \vec{r}_i \right| \quad (31.2)$$

den Abstand des i -ten Elektrons vom A -ten Kern angibt, \vec{R}_A und \vec{r}_i stellen dabei die Ortsvektoren des Kernes A und des Elektrons i dar. Die Summe über A läuft über alle Kerne.

Der dritte Term des Hamiltonoperators (31.1) beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, wobei

$$r_{ij} = \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right| \quad (31.3)$$

den Abstand der Elektronen i und j angibt. Die zweite Summe über den Index j läuft über alle Elektronen außer dem jeweiligen Elektron i , da ein Elektron natürlich nicht mit sich selbst wechselwirkt. Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor der Doppelsumme verhindert eine Doppelzählung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, da jedes Paar von Elektronen nur einmal zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung beiträgt.

Der vierte Term des Hamiltonoperators (31.1) beschreibt schließlich die Kern-Kern-Wechselwirkung, wobei

$$R_{AB} = \left| \vec{R}_A - \vec{R}_B \right| \quad (31.4)$$

den Abstand der Kerne A und B angibt. Die Doppelsumme einschließlich des Faktors $\frac{1}{2}$ läuft wieder über alle Paare von Kernen. Dieser vierte Term des Hamiltonoperators stellt lediglich einen additiven Term zur Energie dar. Wir können ihn zunächst unberücksichtigt lassen und seinen Beitrag nach der Behandlung des elektronischen Problems mit den ersten drei Termen des Hamiltonoperators (31.1) zu den sich ergebenden Energieeigenwerten addieren.

Wir machen zunächst wieder die Näherung, dass wir die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, d.h. den dritten der verbleibenden Terme, vernachlässigen. Damit nimmt der Hamiltonoperator die Form

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \sum_i \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right] \\ &= \sum_i \hat{h}_0(i)\end{aligned}\quad (31.5)$$

mit dem Eielektronen-Hamilton-Operator,

$$\hat{h}_0(i) = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (31.6)$$

an. Der Hamiltonoperator \hat{H}_0 besteht aus einer Summe von Eielektronen-Termen $\hat{h}_0(i)$, die identisch sind, wenn man davon absieht, dass sie jeweils auf ein anderes Elektron wirken. Wie schon früher, beispielsweise bei der Behandlung des Heliumatoms, erhalten wir durch Trennung der Variablen die Eigenzustände des Hamiltonoperators \hat{H}_0 als Produkte von Orbitalen, sogenannte *Hartree-Produkte*,

$$\Psi^{\text{Hartree}} = \phi_n(\vec{r}_1) \sigma_n(1) \phi_m(\vec{r}_2) \sigma_m(2) \phi_p(\vec{r}_3) \sigma_p(3) \cdots \quad (31.7)$$

wobei die Orbitale $\phi_q(\vec{r}_i)$ mit $q = n, m, p, \dots$ Eigenfunktionen zu den jeweiligen Eielektronen-Hamiltonoperator $\hat{h}_0(i)$ sind, d.h.

$$\hat{h}_0 \phi_q(\vec{r}_i) = \varepsilon_q \phi_q(\vec{r}_i). \quad (31.8)$$

Den räumlichen Orbitalen ϕ_q haben wir dabei jeweils noch eine Spinfunktion $\sigma_q(i)$ zugeordnet, wobei $\sigma_q(i) = \alpha(i)$ oder $\sigma_q(i) = \beta(i)$ gilt. Der Energieeigenwert E^{Hartree} des Produktes Ψ^{Hartree} ist einfach die Summe der Orbitaleigenwerte ε_q (siehe Kapitel IX), d.h.

$$E^{\text{Hartree}} = \varepsilon_n + \varepsilon_m + \varepsilon_p + \cdots \quad (31.9)$$

Das Hartreeprodukt Ψ^{Hartree} ist zwar eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators \hat{H}_0 , kann aber keine physikalisch sinnvolle Wellenfunktion der Elektronen des Moleküls darstellen, da die Elektronen in Ψ^{Hartree} nicht ununterscheidbar sind. Jedem Elektron kann ein bestimmtes Orbital zugeordnet werden, dass von dem Orbital eines anderen Elektrons verschieden sein kann. In Gl. (31.7) befindet sich beispielsweise Elektron 1 im Orbital ϕ_n mit Spinfunktion σ_n , während sich Elektron 2 im Orbital ϕ_m mit Spinfunktion σ_m befindet. Des weiteren ist die Wellenfunktion Ψ^{Hartree} nicht antisymmetrisch, d.h. sie wechselt im Allgemeinen bei Vertauschung der Koordinaten von zwei Elektronen nicht das Vorzeichen.

Um mögliche Wellenfunktionen der Elektronen des Moleküls zu konstruieren, erzeugen wir aus dem Hartree-Produkt (31.7) äquivalente Hartree-Produkte indem wir die Orbitale $\phi_q \sigma_q$ anders auf die Elektronen verteilen. So können wir durch die Vertauschung der Orbitale $\phi_n \sigma_n$ und $\phi_m \sigma_m$ das Hartree-Produkt

$$\tilde{\Psi}^{\text{Hartree}} = \phi_m(\vec{r}_1) \sigma_m(1) \phi_n(\vec{r}_2) \sigma_n(2) \phi_p(\vec{r}_3) \sigma_p(3) \cdots \quad (31.10)$$

erzeugen. Durch fortgesetzte Vertauschung von Orbitalen können wir weitere äquivalente Hartree-Produkte erzeugen. Da wir im Fall von N Elektronen insgesamt N Orbitale auf N Elektronen verteilen müssen ergeben sich insgesamt $N!$ äquivalente Hartree-Produkte. Aus allen diesen bilden wir jetzt eine Linearkombination, wobei solche Hartree-Produkte, die durch eine gerade Anzahl von Orbitalvertauschungen aus dem Referenz-Hartree-Produkt in Gl. (31.7) hervorgegangen sind, einen Linearkombinationskoeffizienten von $+1$ erhalten, solche Hartree-Produkte, die durch eine ungerade Anzahl von Orbitalvertauschungen erzeugt wurden, einen Linearkombinationskoeffizienten von -1 erhalten. Dabei ist zu beachten, dass ein bestimmtes Hartree-Produkt zwar durch unterschiedliche Abfolgen von Vertauschungen erzeugt werden kann, die aber alle entweder aus einer ungeraden oder geraden Anzahl von Vertauschungen bestehen. Die Linearkombination multiplizieren wir noch mit der Normierungskonstante $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. Die entstehende Wellenfunktion wird die aus den Orbitalen $\phi_n\sigma_n, \phi_m\sigma_m, \phi_p\sigma, \dots$ gebildete *Slaterdeterminante* Ψ genannt:

$$\begin{aligned} \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [& \phi_n(\vec{r}_1)\sigma_n(1)\phi_m(\vec{r}_2)\sigma_m(2)\phi_p(\vec{r}_3)\sigma_p(3)\cdots \\ & - \phi_m(\vec{r}_1)\sigma_m(1)\phi_n(\vec{r}_2)\sigma_n(2)\phi_p(\vec{r}_3)\sigma_p(3)\cdots \\ & + \phi_m(\vec{r}_1)\sigma_m(1)\phi_p(\vec{r}_2)\sigma_p(2)\phi_n(\vec{r}_3)\sigma_n(3)\cdots \\ & - \cdots]. \end{aligned} \quad (31.11)$$

In der Slaterdeterminante sind alle Elektronen äquivalent, jedem Elektron sind alle Orbitale in gleicher Weise zugeordnet. Werden zwei Elektronenkoordinaten gleichzeitig in den räumlichen Orbitalen ϕ_p , wie in den zugehörigen Spinfunktionen σ_p vertauscht, so ändert sich des weiteren das Vorzeichen von Ψ . Letzteres sieht man besonders einfach, wenn die Slaterdeterminante in Form einer Determinante geschrieben wird,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_n(\vec{r}_1)\sigma_n(1) & \phi_n(\vec{r}_2)\sigma_n(2) & \phi_n(\vec{r}_3)\sigma_n(3) & \cdots \\ \phi_m(\vec{r}_1)\sigma_m(1) & \phi_m(\vec{r}_2)\sigma_m(2) & \phi_m(\vec{r}_3)\sigma_m(3) & \cdots \\ \phi_p(\vec{r}_1)\sigma_p(1) & \phi_p(\vec{r}_2)\sigma_p(2) & \phi_p(\vec{r}_3)\sigma_p(3) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (31.12)$$

Werden die Koordinaten zweier Elektronen in der Determinante sowohl in den Orbitalen ϕ_p wie in den Spinfunktionen σ_p vertauscht, so werden zwei Spalten in der Determinante, die die Wellenfunktion Ψ darstellt, vertauscht. Beim Vertauschen zweier Spalten einer Determinante wechselt diese das Vorzeichen und damit das Vorzeichen der Wellenfunktion Ψ . Die Slaterdeterminante Ψ ist ebenso wie die sie aufbauenden Hartree-Produkte eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators \hat{H}_0 zum Eigenwert

$$E^{\text{Slater}} = \varepsilon_n + \varepsilon_m + \varepsilon_p + \cdots \quad (31.13)$$

(siehe Kapitel XI). Im Gegensatz zu den Hartree-Produkten erfüllt sie aber die Bedingungen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen und der Antisymmetrie. Damit stellt die Slaterdeterminante eine erste Näherung an eine Eigenfunktion zum elektronischen Hamiltonoperator (31.1) dar. Die hier besprochenen Slaterdeterminanten sind die direkte Verallgemeinerung der im Zusammenhang mit dem

Heliumatom und dem Wasserstoffmolekül behandelten Slaterdeterminanten für zwei Elektronen.

Die Energieeigenwerte werden aber sehr schlechte Näherungen an die wirklichen Eigenwerte des elektronischen Hamiltonoperators (31.1) sein, da die Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine zu drastische Näherung darstellt, wie wir schon beim Heliumatom gesehen haben. Wir können genauere Energien E_0 erhalten, indem wir zum Energieeigenwert E^{Slater} noch die Energiekorrektur in erster Ordnung Störungstheorie addieren

$$\begin{aligned}
 E_0 &= E^{\text{Slater}} + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{elec}} | \Psi \rangle
 \end{aligned} \tag{31.14}$$

mit

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} \tag{31.15}$$

und

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{1}{r_{ij}}. \tag{31.16}$$

Wir sind in erster Linie daran interessiert, die Grundzustandsenergie der Elektronen des Moleküls zu berechnen. Dazu bauen wir die Slaterdeterminante aus den Orbitalen ϕ_p mit den niedrigsten Energieeigenwerten ε_p auf. Es kann allerdings jedes räumliche Orbital ϕ_p nur einmal in Kombination mit der Spinfunktion α und einmal in Kombination mit der Spinfunktion β in der Slaterdeterminante enthalten sein. Würde ein Produkt $\phi_p \sigma_p$ zweimal in der Slaterdeterminante enthalten sein, so wären zwei Spalten der Matrix, deren Determinante Ψ ergibt, identisch, und die Determinante wäre gleich Null. Das heißt, dass jedes Orbital maximal zweimal zur Slaterdeterminante beitragen kann, einmal mit α - einmal mit β -Spin; man sagt auch, dass jedes Orbital maximal doppelt besetzt sein kann. Um eine Slaterdeterminante zu erhalten, die den elektronischen Grundzustand eines Moleküls mit N Elektronen beschreibt, bauen wir eine Slaterdeterminante aus den N energetisch niedrigsten Spinorbitalen $\phi_p \sigma_p$ auf, die wir aus den $\frac{N}{2}$ energetisch niedrigsten räumlichen Orbitalen durch Multiplikation mit einmal einer α -Spinfunktion und einmal einer β -Spinfunktion erhalten. Das heißt, wir besetzen die $\frac{N}{2}$ energetisch niedrigsten räumlichen Orbitale ϕ_p doppelt. Dabei haben wir den in der Praxis sehr häufig vorliegenden Fall einer geraden Elektronenanzahl angenommen. An dieser Stelle begegnet uns wieder das Pauli'sche Ausschlussprinzip und das damit verbundene Aufbauprinzip.

Die Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei der Berechnung der Slaterdeterminante Ψ^{Slater} war eine zu starke Näherung, um Resultate zu erhalten, die von praktischem Interesse sind. Auf der anderen Seite ist eine volle Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu rechenaufwändig. Genauere, aber einer Berechnung noch zugängliche Ansätze zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, stellen sogenannte „Mean-Field“-Methoden dar. Dabei nimmt man an, dass sich jedes Elektron im gemittelten Feld der anderen Elektronen bewegt, bzw. noch etwas stärker genähert, dass sich alle Elektronen in einem mittleren von ihnen erzeugten Feld, genauer dem zugehörigen „Mean-Field“-Potential \hat{v}^{MF} bewegen. Damit müssen wir zu den Einelektronen-Hamiltonoperatoren \hat{h}_0 den Term \hat{v}^{MF} addieren und erhalten

$$\hat{h}_0(i) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \hat{v}^{\text{MF}}. \quad (31.17)$$

Die Orbitale ϕ_p werden dann als Eigenfunktionen des Einelektronen-Hamiltonoperators (31.17) erhalten. Eine zum elektronischen Grundzustand des Moleküls gehörende Slaterdeterminante erhalten wir wieder aus den N energetisch niedrigsten Spin-Orbitalen, d.h. im Fall einer geraden Elektronenzahl durch doppeltes Besetzen der $\frac{N}{2}$ energetisch niedrigsten räumlichen Orbitale. Die Summe der niedrigsten Orbitaleigenwerte ε_p ist auch in diesem Fall keine gute Näherung für die elektronische Grundzustandsenergie E_0 . Eine bessere Abschätzung der Grundzustandsenergie ist durch Gleichung (31.14) gegeben, wenn dort eine Slaterdeterminante für Ψ eingesetzt wird, deren Orbitale mit dem „Mean-Field“-Hamiltonoperator (31.17) bestimmt wurden. Es gibt aber auch noch andere Methoden, die elektronische Grundzustandsenergie zu berechnen, die hier allerdings nicht besprochen werden sollen und von der eingesetzten „Mean-Field“-Methode abhängen.

Eine zentrale Frage, die sich hier stellt, ist, wie das „Mean-Field“-Potential \hat{v}^{MF} aufgebaut wird. Dies hängt von der verwendeten Methode ab. Man kann zwei Familien von „Mean-Field“-Methoden unterscheiden, die Hartree-Fock-Methoden und die Dichtefunktional-Methoden. Das „Mean-Field“-Potential erhält in beiden Fällen unterschiedliche Beiträge. Ein Beitrag allerdings trägt in beiden Fällen zum „Mean-Field“-Potential bei, das sogenannte Hartree-Potential \hat{v}_{H} . Das Hartree-Potential ist das klassische elektrostatische Potential, das durch die Elektronendichte ρ des elektronischen Grundzustands des Moleküls erzeugt wird:

$$\hat{v}_{\text{H}}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (31.18)$$

Dabei ist die Elektronendichte des elektronischen Grundzustands im Rahmen der „Mean-Field“-Näherung für ein Molekül mit gerader Elektronenzahl durch

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (31.19)$$

gegeben, d.h. durch die Summe der Wahrscheinlichkeitsdichten der besetzten Orbitale. Der Faktor 2 berücksichtigt dabei, dass jedes der $\frac{N}{2}$ energetisch niedrigsten

Orbitale doppelt besetzt ist. Gleichung (31.19) macht Sinn, wenn man berücksichtigt, dass jedes zur Slaterdeterminante beitragende Orbital mit einem Elektron besetzt ist, wenn auch nicht mit einem spezifischen Elektron, sondern mit gleichen Beiträgen aller Elektronen, die in Summe genau einem Elektron entsprechen. Neben diesem klassisch zu erklärenden Hartree-Potential tragen je nach „Mean-Field“-Methode auch noch andere Beiträge zum „Mean-Field“-Potential bei, das Austauschpotential, das seinen Ursprung in der Antisymmetrie elektronischer Wellenfunktionen hat, und das Korrelationspotential, das berücksichtigt, dass die Bewegung der Elektronen korreliert ist, da sie sich gegenseitig abstoßen. Diese Beiträge sollen hier nicht weiter besprochen werden.

Wir wollen jetzt noch betrachten, wie die räumlichen Orbitale ϕ_p in der Praxis berechnet werden. Die Orbitale ϕ_p sind Eigenfunktionen der Einelektronen-Schrödingergleichung (31.8) mit dem Hamiltonoperator \hat{h}_0 aus Gl. (31.17). Wie im H_2^+ - und im H_2 -Molekül machen wir einen LCAO-Ansatz für die Orbitale ϕ_p ,

$$\phi_p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M c_{ip} \chi_i(\vec{r}). \quad (31.20)$$

Die M Basisfunktionen sind wieder atomzentriert. Die Orbitale ϕ_p werden bezüglich der Basis $\{\chi_i\}$ durch Vektoren \mathbf{c}_p , die die Linearkombinationskoeffizienten c_{ip} enthalten, dargestellt. Wie im Fall des H_2^+ - und des H_2 -Moleküls führt der LCAO-Ansatz auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_p = \varepsilon_p \mathbf{S}\mathbf{c}_p \quad (31.21)$$

für die Vektoren \mathbf{c}_p mit Matrizen \mathbf{H} und \mathbf{S} , die durch die Matrixelemente

$$H_{ij} = \langle \chi_i | \hat{h}_0 | \chi_j \rangle \quad (31.22)$$

und

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad (31.23)$$

definiert sind. Wie im H_2 -Molekül stellt sich das Problem, dass die Matrixelemente H_{ij} von den besetzten Orbitalen ϕ_p abhängen, da das im Hamiltonoperator \hat{h}_0 enthaltene „Mean-Field“-Potential \hat{v}^{MF} von den besetzten Orbitalen ϕ_p abhängt. Wir müssen die Orbitale daher wieder in einem „Self-Consistent-Field“-Verfahren bestimmen, d.h. wir wählen ein Startpotential \hat{v}^{MF} , dann führen wir die folgenden Schritte immer wieder durch, bis die Orbitale ϕ_p konvergiert sind, d.h. sich von Zyklus zu Zyklus nicht mehr ändern:

- i) Aufbau des verallgemeinerten Eigenwertproblems, d.h. berechnen der Matrixelemente H_{ij} und S_{ij} . Dabei muss nur der Beitrag $\langle \chi_i | \hat{v}^{\text{MF}} | \chi_i \rangle$ zu den Matrixelementen H_{ij} in jedem Zyklus neu berechnet werden. Die anderen Beiträge zu den Matrixelementen H_{ij} sind wie die Überlappungsintegrale S_{ij} unabhängig von den Orbitalen ϕ_p und können daher einmal zu Anfang des SCF-Prozesses berechnet werden.

- ii) Lösen des verallgemeinerten Eigenwertproblems mit Standardmethoden der linearen Algebra.
- iii) Berechnen des „Mean-Field“-Potentials, das zu den durch die Eigenvektoren \mathbf{c}_p gegebenen besetzten Orbitalen ϕ_p gehört. Dazu muss unter anderen die Grundzustandselektronendichte gemäß Gl. (31.19) berechnet werden und daraus das zugehörige Hartree-Potential gemäß Gl. (31.18) berechnet werden, bzw. direkt die Matrixelemente $\langle \chi_i | \hat{v}_H | \chi_j \rangle$ berechnet werden.

Wir betrachten jetzt einige typische Resultate, die mit „Mean-Field“-Verfahren erhalten werden. Zunächst noch nicht für ein Molekül sondern für das Neonatom.

Das Neonatom enthält 10 Elektronen. Würden wir das „Mean-Field“-Potential vernachlässigen, könnten wir die Orbitale ϕ_p exakt berechnen, d.h. ohne LCAO-Ansatz und ohne SCF-Prozedur. Die Orbitale wären einfach wasserstoffartige Orbitale für die Kernladungszahl $Z = 10$. Wir würden die 5 energetisch niedrigsten Orbitale, das 1s- und das 2s-Orbital sowie die drei 2p-Orbitale doppelt besetzen.

Berücksichtigen wir das „Mean-Field“-Potential \hat{v}^{MF} , so machen wir einen LCAO-Ansatz für die Orbitale ϕ_p und müssen sie in einem SCF-Prozess bestimmen. Die resultierenden Orbitale sind qualitativ ähnlich zu denen, die sich ohne Berücksichtigung des „Mean-Field“-Potentials ergeben und werden daher wieder als 1s-, 2s-, 2p-Orbitale bezeichnet. Die unter Berücksichtigung von \hat{v}^{MF} erhaltenen Orbitale haben aber etwas andere Energieeigenwerte ε_p und sind etwas diffuser als die wasserstoffartigen Orbitale. Insbesondere haben die 2p-Orbitale nicht mehr den gleichen Energieeigenwert wie die 2s-Orbitale sondern einen höheren, siehe Abbildung XIII.1.

In Abb. XIII.2 sind Konturflächen von wasserstoffartigen und von „Mean-Field“-Orbitalen des Neonatoms im Vergleich gezeigt. Die „Mean-Field“-Orbitale des Neons, insbesondere die Valenzorbitale, d.h. die 2s- und 2p-Orbitale, sind diffuser und haben höhere Energieeigenwerte als die entsprechenden wasserstoffartigen Orbitale, da die Elektronen mit dem Hartree-Potential ein abstoßendes Potential erzeugen, das die Kernladung teilweise abschirmt.

Die am Neonatom gemachten Beobachtungen sind in entsprechender Form auch für andere Atome gültig und erklären den Aufbau des Periodensystems der Elemente. In Tabelle XIII.1 sind die elektronischen Konfigurationen, d.h. die besetzten Orbitale, für die ersten Reihen des Periodensystems in der Form $1s^k, 2s^l, 2p^m, \dots$ angegeben. Dabei geben die Zahlen k, l, m, \dots an mit wievielen Elektronen das jeweilige Energieniveau besetzt ist. Da s-Niveaus aus einem Orbital, p-Niveaus aus drei Orbitalen und d-Niveaus aus fünf Orbitalen bestehen, sind die maximalen Besetzungszahlen 2, 6 und 10. Wegen des Aufbauprinzips werden die Niveaus gemäß der Abfolge ihrer Energie besetzt. Dabei ist zu beachten, dass das 3d-Niveau in den meisten Fällen energetisch höher als das 4s-Niveau liegt.

Element	Elektronenkonfiguration	Periode
H	$1s^1$	1. Periode
He	$1s^2$	
Li	$1s^2 2s^1$	2. Periode
Be	$1s^2 2s^2$	
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	3. Periode
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	
P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	
Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	4. Periode
Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	
Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	
Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	
V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	
Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	
Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	
Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	
Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$	
Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	
Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	
Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	
Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$	
Ge	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$	
As	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$	
Se	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$	
Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	
I	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	

Tabelle XIII.1: Elektronenkonfigurationen der Atome der ersten vier Perioden des Periodensystems der Elemente (PSE).

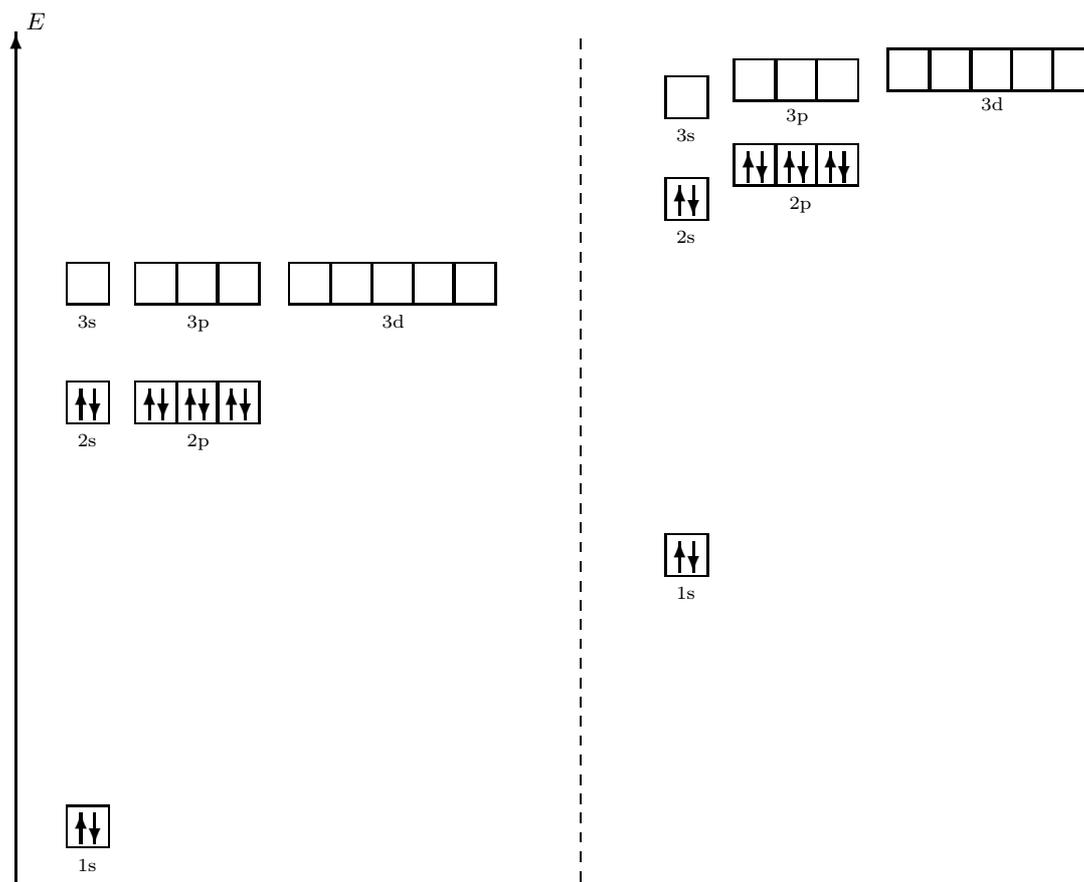


Abb. XIII.1: Qualitatives Energieniveauschema des Neonatoms: Links für den Fall des Hamiltonoperators \hat{H}_0 aus (31.5), bei dem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vollständig vernachlässigt wurde. Rechts: Bei Verwendung eines „Mean-Field“-Verfahrens steigen die Orbitalenergien deutlich an (je kleiner n , umso stärker), und die Entartung der Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl n , aber unterschiedlichem l , wird aufgehoben. Die hier gemachten Beobachtungen gelten auch für die anderen Atome im Periodensystem der Elemente (PSE).

Als ein einfaches Beispiel für ein Molekül betrachten wir Methan CH_4 , ein tetraedisches Molekül, in dessen Mitte ein Kohlenstoffatom sitzt während die Wasserstoffatome an den Tetraederecken sitzen, siehe Abb. XIII.3.

Das Methan-Molekül enthält 10 Elektronen; in Abb. XIII.3 sind die fünf doppelt besetzten, energetisch niedrigsten Molekülorbitale sowie die vier ersten unbesetzten Molekülorbitale dargestellt.

Bei der Berechnung von Molekülorbitalen ist es vorteilhaft, möglichst viele Basisfunktionen zu verwenden, da die Qualität des LCAO-Ansatzes mit steigender Größe der Basis besser wird. Allerdings bedeutet eine größere Basis auch einen höheren Rechenaufwand. Bei der Interpretation der Molekülorbitale beschreibt man diese allerdings so, als seien sie mit einer Minimalbasis gebildet worden. Letzterer ist ein Basissatz, der aus den relevanten Atomorbitalen gebildet worden ist. Im Fall des Methans bestünde der Minimalbasissatz aus den vier $1s$ -Orbitalen

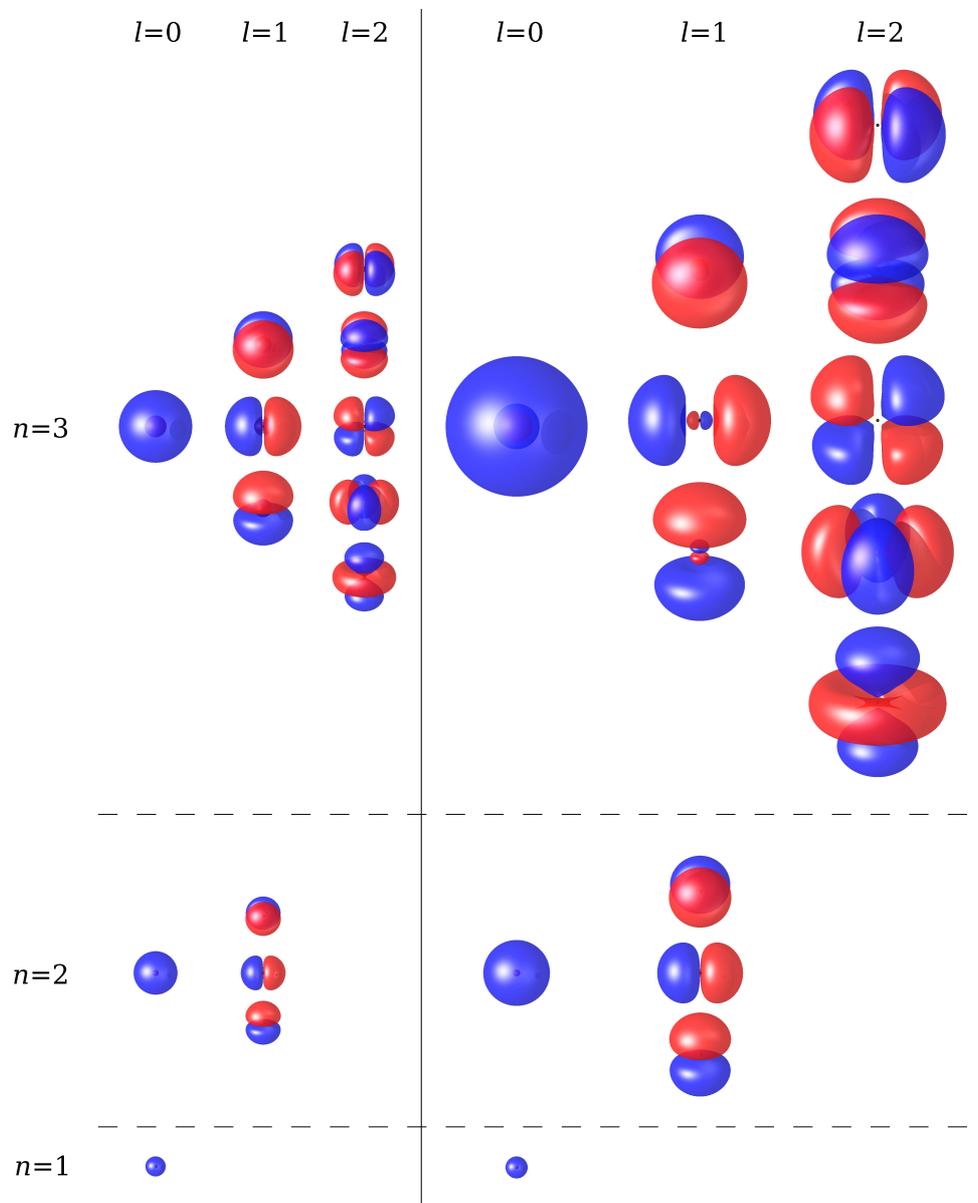


Abb. XIII.2: Orbitale des Neonatoms. Links: Orbitale, die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \hat{H}_0 aus (31.5) sind, bei deren Berechnung die Elektron-Elektron-Wechselwirkung also vollständig vernachlässigt wurde. Rechts: Orbitale, die mittels eines „Mean-Field“-Verfahrens („Localized Hartree-Fock“-Methode, aug-cc-pV6Z-Basissatz) erhalten wurden. In allen Fällen sind Konturflächen zum Wert 0.03 a.u. gezeigt.

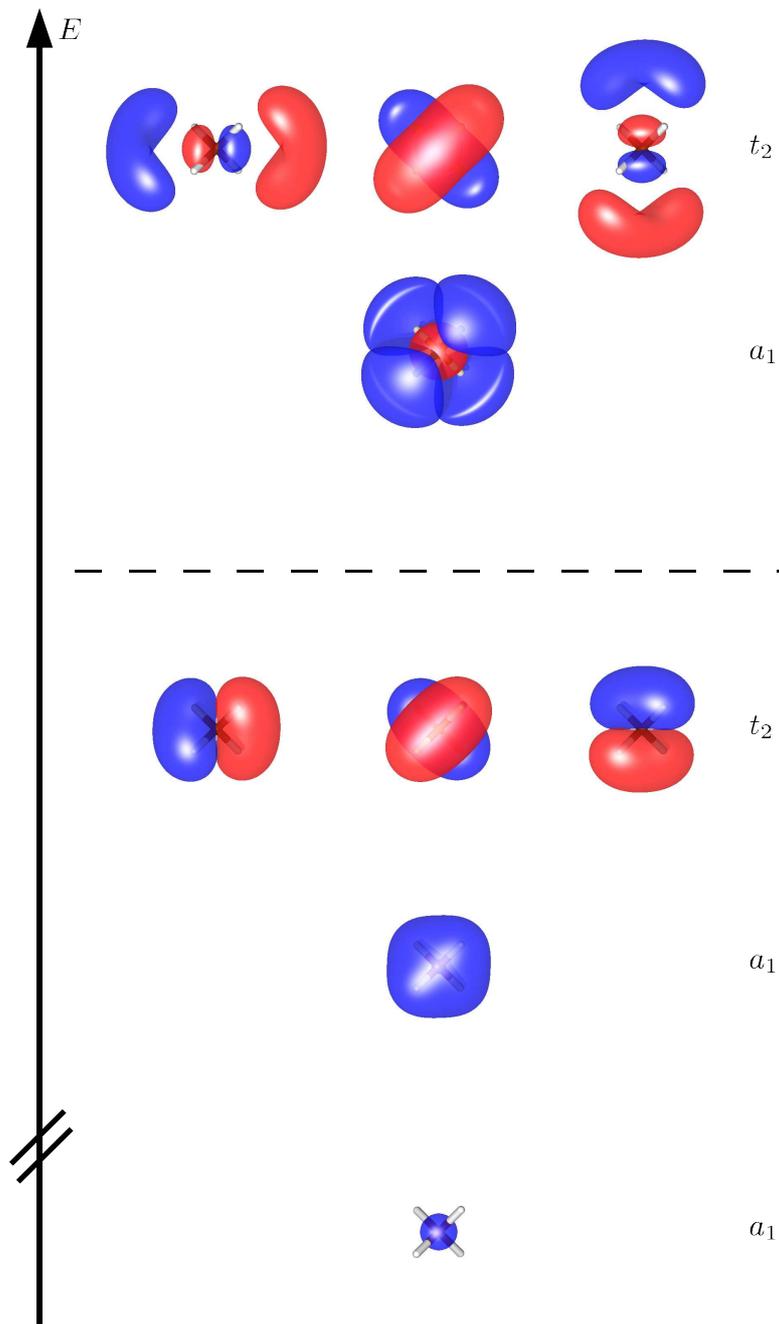


Abb. XIII.3: „Mean-Field“-Orbitale des Methanmoleküls CH₄ („Localized Hartree-Fock“-Methode, aug-cc-pV6Z-Basissatz) und deren qualitative Energiereihenfolge. Die Bezeichnungen a_1 und t_2 spezifizieren die Symmetrie der Orbitale. In allen Fällen sind Konturflächen zum Wert 0.035 a.u. gezeigt. Die Positionen der Atome ist ebenfalls angedeutet. Orbitale unterhalb der gestrichelten Linie sind doppelt besetzt.

der vier Wasserstoffatome, sowie aus den $1s$ -, dem $2s$ - und den drei $2p$ -Orbitalen des Kohlenstoffatoms. Während die kernnahen Orbitale, hier das Kohlenstoff $1s$ -Orbital, weitgehend unverändert als Molekülorbitale wiederzufinden sind, werden aus den atomaren Valenzorbitalen, d.h. den restlichen Atomorbitalen, bindende und antibindende Molekülorbitale gebildet. Dabei sind bindende Molekülorbitale solche Linearkombinationen von Atomorbitalen, die keine oder wenige Knotenflächen aufweisen, während antibindende Molekülorbitale Knotenflächen zwischen den Atomen aufweisen.

Im Fall des Methans sehen wir, dass das energetisch niedrigste Molekülorbital praktisch dem $1s$ -Orbital des Kohlenstoffatoms entspricht. Das nächste Molekülorbital wird durch das Kohlenstoff $2s$ -Orbital und kleine Anteile der Wasserstoff $1s$ -Orbitale gebildet. Die nächsten drei Molekülorbitale sind energetisch entartet und sind bindende Linearkombinationen der Kohlenstoff $2p$ -Orbitale und der Wasserstoff $1s$ -Orbitale. Das erste unbesetzte Molekülorbital ist wieder aus Wasserstoff $1s$ - und Kohlenstoff $2s$ -Orbitalen aufgebaut. Allerdings handelt es sich jetzt um eine antibindende Linearkombination, die eine Knotenfläche zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Wasserstoffatom aufweist. Die folgenden drei unbesetzten Molekülorbitale sind wieder energetisch entartet und stellen antibindende Linearkombinationen von Kohlenstoff $2p$ -Orbitalen und Wasserstoff $1s$ -Orbitalen dar.

Schließlich betrachten wir noch das Benzolmolekül C_6H_6 , in dem die sechs Kohlenstoffatome in einem regelmäßigen Sechseck angeordnet sind und je ein Wasserstoffatom binden. Das planare Molekül soll in der xy -Ebene eines Koordinatensystems angeordnet sein.

Das Molekül enthält 42 Elektronen, d.h. es gibt 21 besetzte Molekülorbitale. Die sechs energetisch niedrigsten Orbitale werden aus den Kohlenstoff $1s$ -Orbitale gebildet. Zwölf weitere besetzte Molekülorbitale sind Linearkombinationen der Kohlenstoff $2s$ -Orbitale, der Kohlenstoff $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale sowie der Wasserstoff $1s$ -Orbitale.

Sechs Molekülorbitale sind Linearkombination der Kohlenstoff $2p_z$ -Orbitale. Diese Orbitale sind in Abb. XIII.4 gezeigt. Die drei energetisch niedrigsten dieser sogenannten π -Orbitale sind besetzt. In Abb. XIII.4 sieht man wie die Zahl der Knoten mit steigender Energie, d.h. größerem Energieeigenwert, einhergeht.

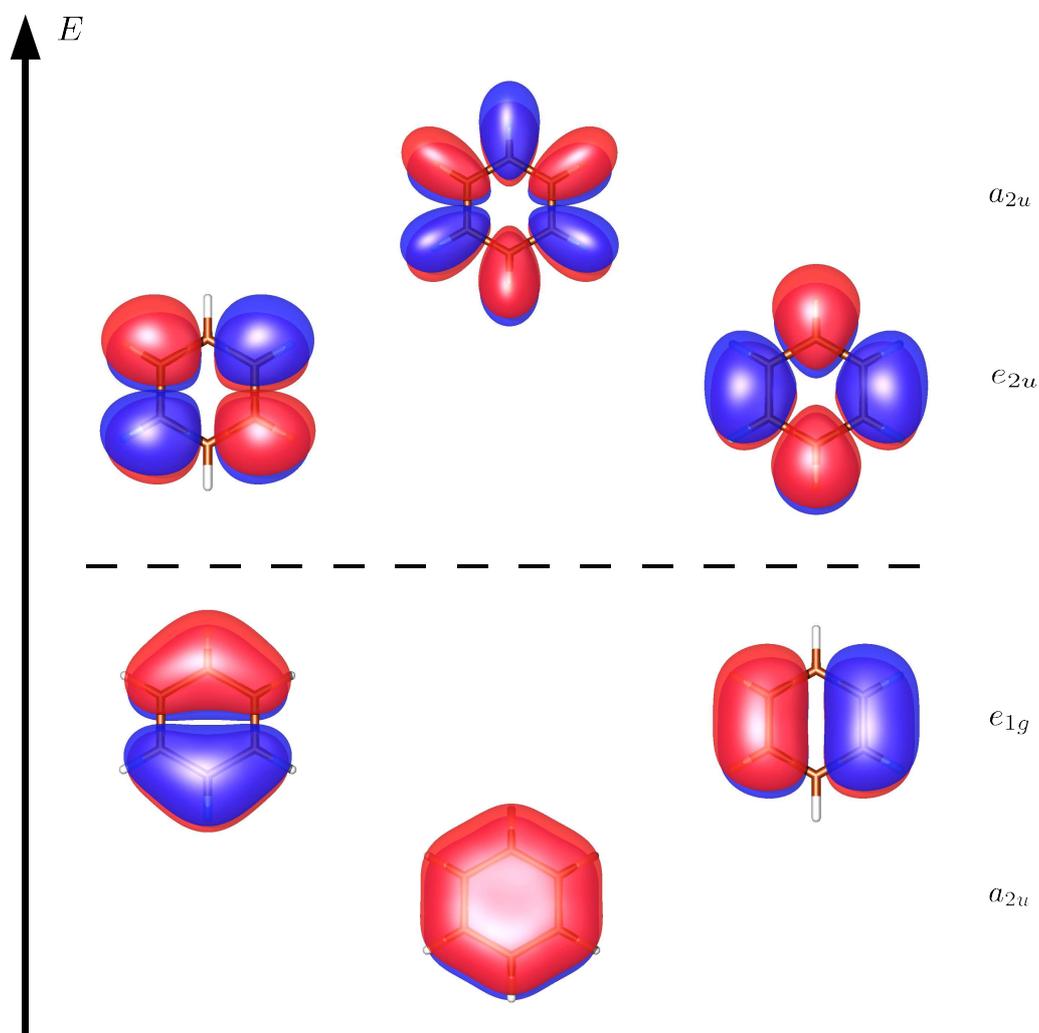


Abb. XIII.4: „Mean-Field“- π -Orbitale im Benzolmolekül C_6H_6 („Localized Hartree-Fock“-Methode, aug-cc-pV6Z-Basissatz) und deren qualitative Energiereihenfolge. Die Bezeichnungen spezifizieren die Symmetrie der Orbitale. In allen Fällen sind Konturflächen zum Wert 0.02 a.u. gezeigt. Die Positionen der Atome sind ebenfalls angedeutet. Orbitale unterhalb der gestrichelten Linie sind doppelt besetzt.

Kapitel XIV

Anwendungen

Inhalt

32	Chemische Bindung	222
33	Rastertunnelelektronenmikroskopie	230

32 Konzepte zum Verständnis der chemischen Bindung

Einer der zentralen Erfolge der Quantenmechanik besteht darin, dass ihre Anwendung auf Atome und Moleküle ein tiefgehendes Verständnis des Periodensystems und der chemischen Bindung ermöglicht. Für das Periodensystem und Aspekte der chemischen Bindungen wurde dies an einfachen Systemen bereits im Detail aufgezeigt. Für die kovalente Bindung, insbesondere für die chemische Bindung zwischen gleichartigen Atomen, haben wir die Bedeutung von Molekülorbitalen kennengelernt. Am Beispiel des H_2^+ -Molekülions haben wir in Kapitel 29 die Konstruktion bindender und anti-bindender Molekülorbitale durch ein einfaches Energiediagramm illustriert. Dieses Schema läßt sich auf andere Moleküle übertragen und bietet somit allgemein eine Veranschaulichung kovalent gebundener Moleküle. Natürlich hat diese einfache Darstellung Grenzen und kann sich nicht mit der hohen quantitativen Genauigkeit moderner quantenchemischer Rechnungen messen.

Für das H_2^+ -Molekül haben wir die 1s-Orbitale der beiden Wasserstoffatome zu einem konstruktiv überlappenden Molekülorbital (bindend, σ_g vgl. Abb. XII.5) und einem antibindenden Molekülorbital σ_u bzw. σ^* zusammengesetzt (siehe auch Gleichungen (29.45) und (29.46)). Die Energieniveaus der beiden Molekülorbitale sind grundsätzlich abhängig vom Abstand der beteiligten Atomkerne. Im folgenden Molekülorbital-Schema wollen wir uns aber auf die qualitative Aussage "energetisch günstig" bzw. "ungünstig" beschränken.

Die schematische Auftragung der Energieniveaus der Molekülorbitale und deren Besetzung durch Elektronen veranschaulicht den Energiegewinn durch die Ausbildung einer kovalenten Bindung im H_2^+ - und im H_2 -Molekül. Im Heliumdimer mit vier Elektronen werden sowohl das bindende σ - wie das antibindende σ^* -Orbital besetzt, siehe Abb. XIV.1. Damit liefert die Ausbildung und Besetzung der Molekülorbitale beim Zusammenbringen zweier Heliumatome keinen Energiegewinn, d.h. es bildet sich keine kovalente Bindung.

Tatsächlich liegen jedoch noch andere Wechselwirkungen vor, die durch das MO-Schema nicht erfasst werden können. Alle Atome, die Edelgase eingeschlossen, erfahren bei sehr nahen Abständen eine stark abstoßende Wechselwirkung, die sich i.A. aus zwei Anteilen zusammensetzt: zum einen die zunehmende Abstoßung der positiv geladenen Atomkerne, zum anderen kann die sogenannte "Pauliabstoßung" auftreten. Bringt man zwei gleiche Atome immer näher zusammen, so werden die ursprünglichen Atomorbitale im Grenzfall verschwindenden Abstands identisch. Waren wie im Fall des He_2 die beteiligten Atomorbitale voll besetzt, so zwingt das Pauli-Prinzip einen Teil der Elektronen auf andere, energetisch höhere Orbitale auszuweichen.

Neben dieser kurzreichweitigen abstoßenden Wechselwirkung erfahren alle Atome und Moleküle eine langreichweitige Anziehung durch die sogenannte London-

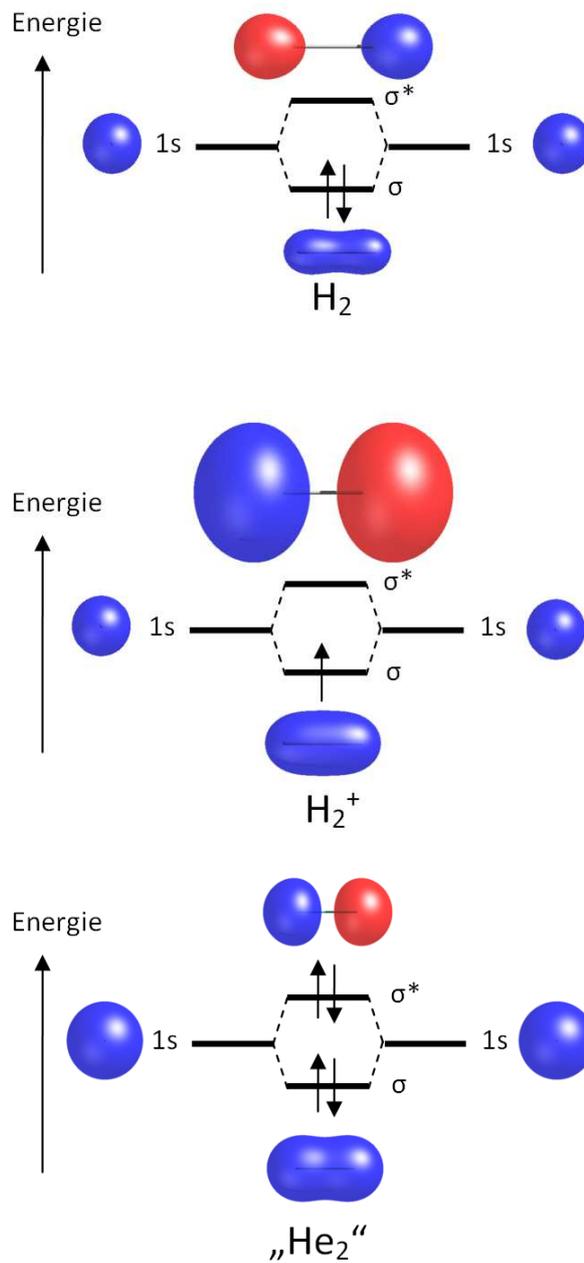


Abb. XIV.1: MO-Schema des H_2^+ , H_2 und des „ He_2 “ Moleküls. Aus dem MO-Schema wird deutlich, dass die kovalente Bindung zweier Heliumatome keinen Energiegewinn liefert. Allgemein gilt, dass die Edelgase keine kovalenten Bindungen miteinander eingehen und daher in atomarer Form vorliegen. (Konturflächen der beteiligten Orbitale: "Exact-Exchange"-Kohn-Sham-Rechnungen. Konturwerte: 1s-Orbitale und σ -Orbitale der H-Atome und von H_2 , H_2^+ : 0.33 a.u., σ^* -Orbitale: 0.13 a.u.; Orbitale für He_2 : 0.12 a.u.)

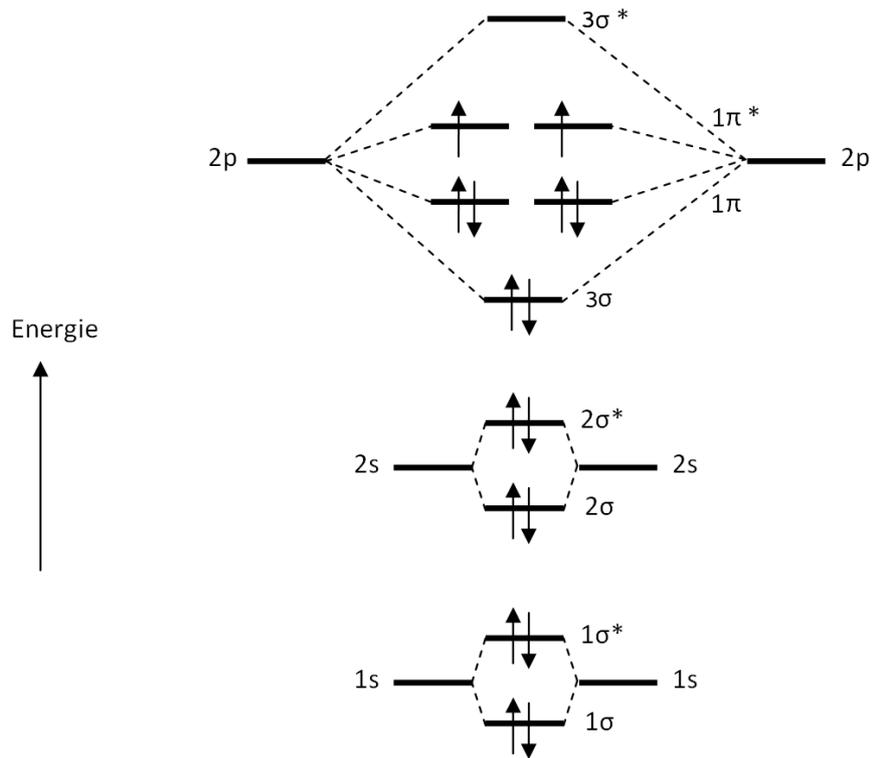
Wechselwirkung (auch Dispersions- oder Van-der-Waals-Wechselwirkung genannt). Diese kann durch elektrostatische Wechselwirkungen veranschaulicht werden. Durch Fluktuationen können auch an sich unpolare Atome einen elektrischen Dipol erzeugen. Das resultierende elektrische Feld induziert dann seinerseits wieder einen Dipol in benachbarten Atomen, wodurch es zu einer attraktiven induzierten Dipol-Dipol Wechselwirkung kommt. Die attraktive London-Wechselwirkung ist proportional zu R^{-6} , wobei R der Abstand der wechselwirkenden Objekte (Atome, Moleküle) ist. Für die oben betrachteten repulsiven Wechselwirkungen wird oft eine Abstandsabhängigkeit proportional zu R^{-12} angenommen, oder es wird ein exponentiell abklingender Verlauf angesetzt.

Am Beispiel des Sauerstoffmoleküls O_2 wollen wir einen weiteren Aspekt von MO-Diagrammen zeigen. Zur Bindung tragen hier nur die 2p-Atomorbitale bei, während die 1s- und 2s-Atomorbitale nicht zu einer kovalenten Bindung führen. Anschaulich kann dies so verstanden werden, dass die 1s- und 2s-Atomorbitale im "Inneren" der Atome liegen und nur die "äußeren" 2p-Atomorbitale eine Überlappung erfahren. Tatsächlich zeigt die strenge Anwendung des MO-Schemas, dass sowohl die 1σ - und 2σ -, als auch die $1\sigma^*$ - und $2\sigma^*$ -Molekülorbitale besetzt sind, also kein Energiegewinn erfolgt, und damit keine kovalente Bindung durch sie gebildet werden kann. Die kovalente Bindung kommt jeweils durch die höchsten noch besetzten bzw. die niedrigsten unbesetzten Atomorbitale zustande. Bei der Besetzung der Molekülorbitale mit insgesamt $2 \cdot 8 = 16$ Elektronen werden die beiden antibindenden $2\pi^*$ -Molekülorbitale mit zwei Elektronen besetzt. Es finden sich also 6 Elektronen in bindenden, 2 Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen. Damit liegen in Summe zwei bindende Elektronenpaare vor. Analog zur Diskussion der angeregten Zustände des Heliumatoms in Kapitel XI bildet sich auch hier wegen der zwei ungepaarten Elektronen im $2\pi^*$ -Orbital ein Triplettzustand aus: $S = 1$ und $M_z = -1, 0, 1$. Dies führt zu einem magnetischen Moment, welches den Paramagnetismus von Sauerstoffgas erklärt.

Ähnlich zur Beschreibung der kovalenten Bindung im O_2 -Molekül mithilfe der höchsten noch besetzten bzw. der niedrigsten unbesetzten Atomorbitale, können auch Reaktionen von Molekülen mithilfe der höchsten noch besetzten und der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale modelliert werden. Hier haben sich die Bezeichnungen HOMO für "highest occupied molecular orbital" und LUMO für "lowest unoccupied molecular orbital" etabliert.

Betrachten wir nun ein zweiatomiges Molekül aus verschiedenen Atomtypen. Am Beispiel des HCl-Moleküls lässt sich mit Hilfe des Energieschemas zwar die kovalente H-Cl Bindung veranschaulichen, nicht aber deren polarer Charakter. Dieser ergibt sich aus der Form der Molekülorbitale.

Die quantenchemische Berechnung der Elektronendichte des HCl Moleküls liefert ein asymmetrisches Bild, wodurch ein elektrischer Dipol entsteht. Das durch das Molekül erzeugte elektrostatische Potential V_{Coulomb} an einem beliebigen Ort \vec{r}_a ist

Abb. XIV.2: MO-Schema des O₂-Moleküls.

in atomaren Einheiten durch

$$V_{\text{Coulomb}}(\vec{r}_a) = \left\langle \Psi \left| \frac{-1}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} \right| \Psi \right\rangle + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_a|} \quad (32.1)$$

gegeben, wobei $|\Psi\rangle$ für die Gesamtwellenfunktion des Moleküls steht und der Index i über alle Atomkerne mit der Kernladungszahl Z_i läuft. Eine ungenauere, aber in der Praxis oft einfacher handzuhabende Beschreibung des elektrostatischen Potentials kann durch die Einführung von "Partialladungen" gewonnen werden. Dabei werden den Atomen eines Moleküls Punktladungen zugeordnet, die jeweils auf den Atomkernen lokalisiert sein sollen. Für das HCl Molekül ergibt dies einen Dipol, dessen Ladungen $\delta+$ und $\delta-$ jeweils der Position des H und des Cl Atoms zugeordnet sind. Allgemein wird die folgende Näherung angenommen:

$$V_{\text{Coulomb}}(\vec{r}_a) \approx \sum_i \frac{q_i^{\text{effektiv}}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_a|} \quad (32.2)$$

wobei sich die effektive Ladung am Atom i als Summe der Kernladung und der Elektronendichte in der Umgebung des Atoms interpretieren lässt. Dazu ist allerdings anzumerken, dass eine *wohldefinierte* Zuordnung von Ladungen zu Atomen eines Moleküls *nicht* möglich ist. Es gibt keinen Operator, der die Ladung eines Atoms in einem Molekül beschreibt. Damit sind die Partialladungen in einem Molekül keine Observablen, d.h. messbare Größen. Lediglich die Gesamtladung eines Moleküls und die Ladungsdichte als Funktion des Ortes sind Observable. Um aus

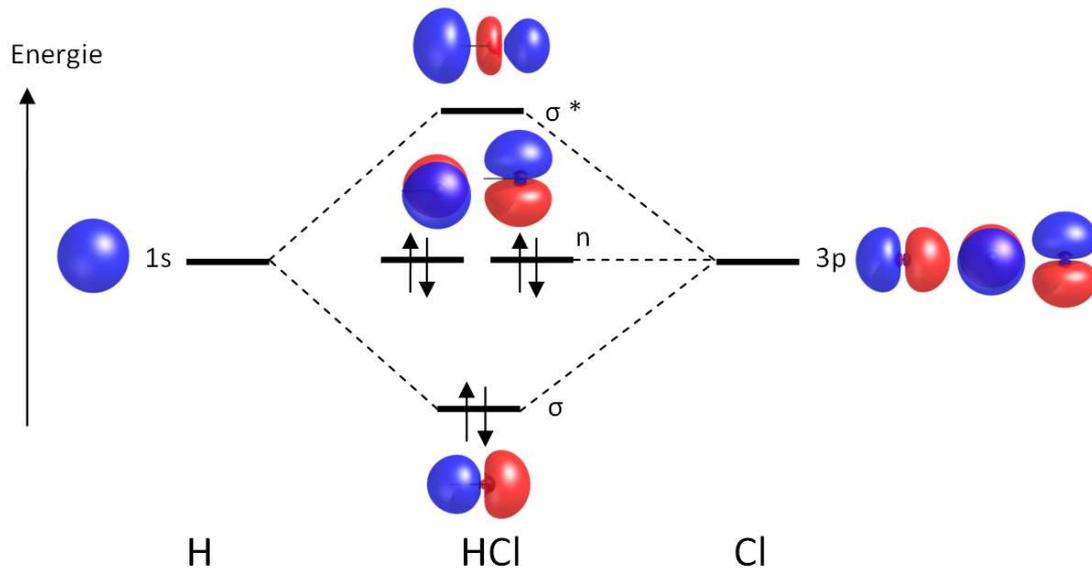


Abb. XIV.3: MO-Schema des HCl-Moleküls. Die 1s-, 2s-, 2p- und 3s-Atomorbitale des Cl Atoms tragen kaum zur Bindung bei und wurden hier nicht berücksichtigt. (Konturflächen der beteiligten Orbitale: "Exact-Exchange"-Kohn-Sham-Rechnungen. Konturwerte: Atomorbitale 1s von H bzw. 3p von Cl: 0.05 a.u.; Molekülorbitale von HCl: 0.12 a.u.)

der Ladungsdichte die Partialladung eines Atoms zu erhalten, muss die Ladungsdichte in der Umgebung eines Atoms aufintegriert werden. Das Problem dabei ist, dass nicht definiert ist, was die Umgebung eines Atoms ist. In der Praxis müssen dazu weitere Annahmen gemacht werden.

Während für das H_2 -Molekül $q(\text{H}) = 0$ gilt, ergibt sich für das HCl-Molekül eine effektive Ladung von $q(\text{H}) = +0.82$ und $q(\text{Cl}) = -0.82$. Demzufolge liegt das Salzsäuremolekül bereits sehr nahe am ionischen Zustand $\text{H}^+ \cdots \text{Cl}^-$ mit $q(\text{H}) = +1$ und $q(\text{Cl}) = -1$ vor. Die Stärke einer Säure, d.h. die Tendenz zur Abspaltung eines H^+ -Ions in wässriger Lösung, kann unter anderem mit der Polarität der entsprechenden kovalenten Bindung in Verbindung gebracht werden.

Mithilfe des Konzepts der Partialladungen können zudem nicht-bindende elektrostatische Wechselwirkungen veranschaulicht werden. Beispielsweise weist das Wassermolekül Partialladungen von $q(\text{H}) = +0.4$ und $q(\text{O}) = -0.8$ auf, wodurch benachbarte Wassermoleküle eine elektrostatische Anziehung erfahren. Eis und flüssiges Wasser wird durch diese Wechselwirkungen bestimmt; es liegen komplexe Netzwerke von $\text{HOH} \cdots \text{OH}_2$ Kontakten vor. Die sogenannten Wasserstoffbrücken ändern sich insbesondere im flüssigen Wasser sehr häufig. Auf Zeitskalen von 1 Pikosekunde werden dabei $\text{HOH} \cdots \text{OH}_2$ Kontakte aufgetrennt und durch neue ersetzt, sodass die mittlere Zahl der Wasserstoffbrücken konstant bei ungefähr vier pro Wassermolekül bleibt.

Die ionische Bindung, wie beispielsweise des Kochsalzkristalls, wird üblicherweise nicht im Rahmen des MO-Schemas erklärt. Hier sei stattdessen auf das in Tabelle XIII.1 und Abb. XIII.1 angesprochene Periodensystem der Elemente verwiesen. Das Natriumatom hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, während die Elektronenkonfiguration des Chloratoms $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ lautet.

Durch die sphärisch symmetrische Edelgaskonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6$ ist das $3s^1$ -Orbital des Natriumatoms nur schwach gebunden und kann leicht abgegeben werden. Dies spiegelt sich in dem höheren Energieniveau des $3s$ -Orbitals im Vergleich zum $2p$ -Orbital wider. Im Gegenzug kann in das $3p^5$ -Orbital des Chloratoms leicht ein weiteres Elektron aufgenommen werden. Dabei entsteht wieder eine Edelgaskonfiguration, d.h. $\text{Cl}^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Die weitere Aufnahme eines Elektrons, d.h. die Bildung eines Cl^{2-} -Ions ist hingegen sehr ungünstig, da dann ein $4s$ -Orbital besetzt werden müsste.

Im NaCl-Kristall werden näherungsweise Na^+ und Cl^- Ionen mit der Elektronenkonfiguration $\text{Na}^+: 1s^2 2s^2 2p^6$ bzw. $\text{Cl}^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ angenommen. Betrachtet man exakte quantenchemische Rechnungen, so bestätigen diese das ionische Bild nur teilweise. Tatsächlich liegen stets auch kovalente Bindungsanteile, wenn auch in geringer Form, vor.

Abschließend sei hier noch das Konzept der metallischen Bindung erwähnt, welches in der Festkörperphysik vertieft werden wird. Ausgehend vom ideal kovalent gebundenen Na_2 -Molekül betrachten wir sukzessiv größere Aggregate Na_3 , Na_4 , usw. Dies kann vereinfacht durch eine lineare Kette von Natriumatomen erfolgen. Mit wachsender Kettenlänge bilden sich zahlreiche mehr oder weniger bindende und antibindende Molekülorbitale aus, die sich nicht nur auf Paare von Na-Atomenn sondern über die gesamte Kette von Na-Atomen (bzw. im dreidimensionalen Fall über den gesamten Kristall) erstrecken. Diese energetisch nahe beieinander liegenden Molekülorbitale stellen eine enorme Vielzahl von möglichen Energieniveaus dar, die im Grenzfall des unendlich ausgedehnten Festkörpers zu einem kontinuierlichen Spektrum wird.

Die Charakterisierung eines Bindungstyps (ionisch/kovalent/metallisch) dient einerseits dem allgemeinen Verständnis. Darüber hinaus können – sozusagen als Erweiterung zu Gleichung (32.2) – einfache Näherungsterme zur Beschreibung der atomaren Wechselwirkungen aufgestellt werden. Die quantenmechanische (qm) Berechnung eines Energieeigenwertes E_{qm} wird dabei durch ein molekülmechanisches (mm) Modell V_{mm} approximiert. Dies ist natürlich ungenauer als die quantenchemische Rechnung, stellt aber eine enorme Ersparnis hinsichtlich der Rechenzeit dar.

Die Wechselwirkung *zwischen* Molekülen wird oftmals als Summe von Coulomb-

und van-der-Waals Termen angenommen.

$$E_{\text{qm}} \approx V_{\text{mm}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i,j}^N \frac{q_i^{\text{effektiv}} q_j^{\text{effektiv}}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,j}^N \frac{A_{i,j}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{12}} - \sum_{i,j}^N \frac{B_{i,j}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^6} \quad (32.3)$$

Dabei sind q_i^{effektiv} , A_{ij} und B_{ij} Parametersätze, die so gewählt werden, dass die quantenmechanische Rechnung möglichst gut genähert wird.

Für eine *kovalente Bindung*, wie sie beispielsweise zwischen H und Cl im HCl-Molekül vorliegt, kann oftmals ein einfaches harmonisches Federpotential angesetzt werden:

$$E_{\text{qm}} \approx V_{\text{mm}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = k_{\text{Feder}} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2 \quad (32.4)$$

Auch hier muss ein empirischer Parameter, k_{Feder} , durch Anpassen an die quantenmechanische Rechnung bestimmt werden.

Der zentrale Nutzen molekülmechanische Potentiale liegt in der Modellierung solcher Systeme, die zu groß sind, um quantenmechanisch behandelt zu werden. Als Beispiel sei hier ein ZnO-Nanopartikel gezeigt, welcher durch Polyacrylatmoleküle koordiniert wurde. Das gesamte Simulationssystem beinhaltet zudem eine wässrige Lösung, die Natriumionen enthält, und umfasst etwa 100.000 Atome.

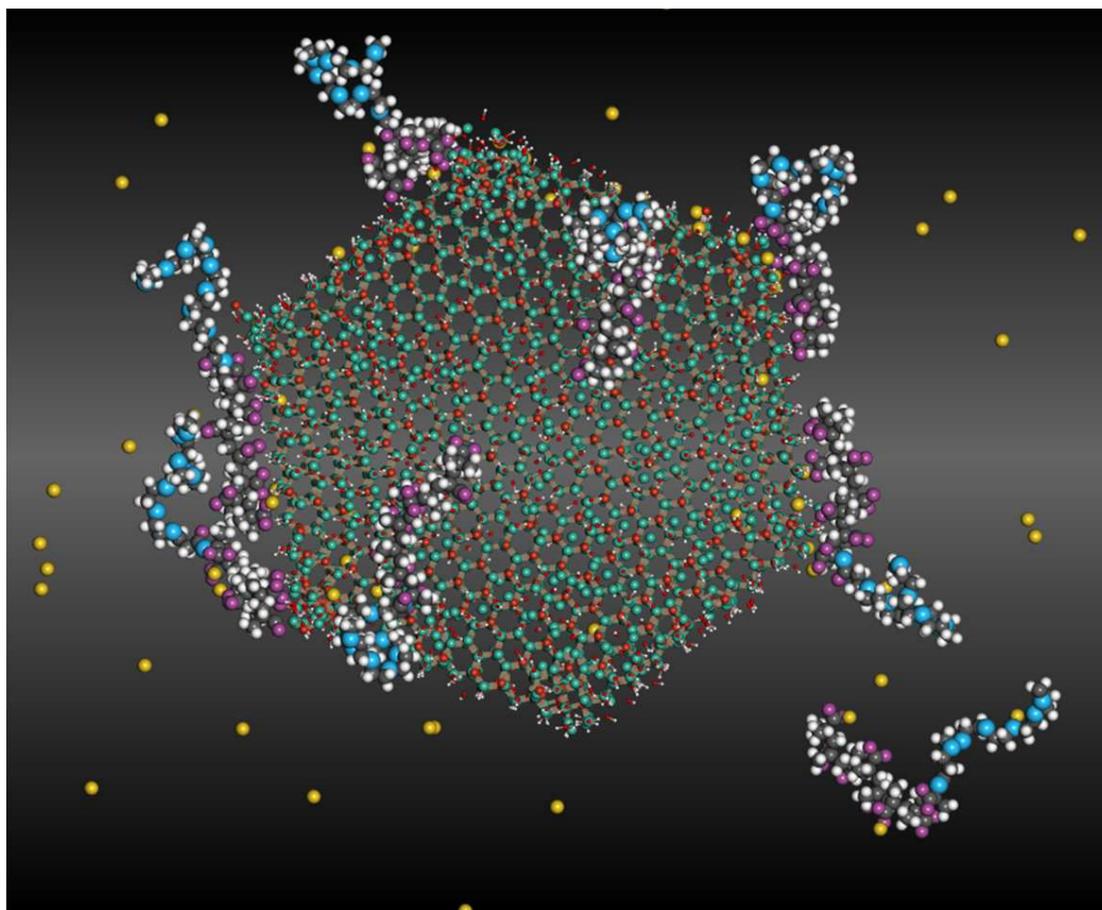


Abb. XIV.4: Molekülmechanische Simulation eines ZnO-Nanopartikels in wässriger Lösung (die Wassermoleküle sind hier der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt). In der Lösung liegen Na^+ - und Polyacrylat-Ionen (mehrfach negativ geladen) vor. Die Simulation zeigt die Assoziation der Polyacrylatmoleküle und die Ausbildung eines stabilen Komplexes, in dem das ZnO-Partikel nicht weiter wachsen kann.

33 Rastertunnelelektronenmikroskopie

Die Berechnung der elektronischen Struktur von Oberflächen und darauf adsorbierter Moleküle kann dabei helfen, Bilder, die bei der Rastertunnelelektronenmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy, STM) erhalten werden, zu interpretieren. Dabei können STM-Bilder im einfachsten Fall mit Dichten von Orbitalen identifiziert werden.

Bei einem STM-Experiment wird eine Oberfläche betrachtet, auf der sich gegebenenfalls auch Adsorbate befinden können. Oberhalb der Oberfläche wird eine sehr dünne Metallspitze bewegt, die in der vordersten Spitze nur noch ein Atom enthält. Zwischen Oberfläche (die Oberfläche bzw. das darunter liegende Substrat müssen eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen) und der Spitze wird eine Spannung angelegt, so dass ein messbarer Tunnelstrom zwischen Spitze und Oberfläche fließt, siehe Abb. XIV.5.

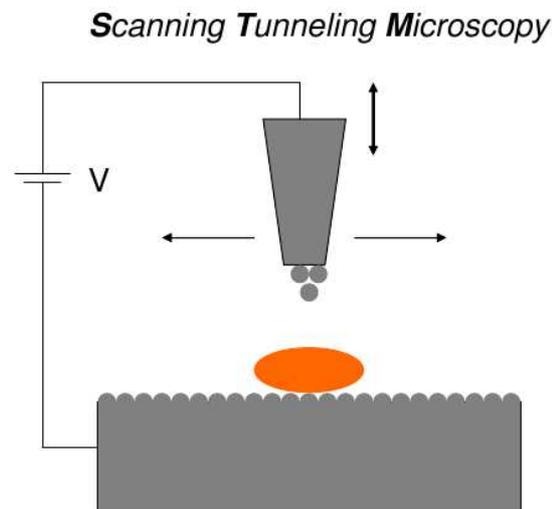


Abb. XIV.5: Schema eines Rastertunnelelektronenmikroskops. Die Abtastspitze kann sowohl vertikal als auch horizontal mit subatomarer Genauigkeit positioniert werden. Zwischen Spitze und Metallsubstrat liegt eine Spannung V an, durch die ein messbarer Tunnelstrom hervorgerufen wird. Ebenfalls dargestellt (orange) ist ein auf der Oberfläche adsorbiertes Molekül.

Im "constant height" Modus wird die Spitze in konstantem Abstand über die Oberfläche bewegt, so dass diese abgetastet bzw. gerastert wird. Dabei wird an jedem Punkt der Tunnelstrom gemessen. Im "constant current" Modus, der meistens verwendet wird und der hier betrachtet werden soll, wird der Abstand der Spitze zur Oberfläche an jedem Messpunkt (=Rasterpunkt) so einreguliert, dass der Tunnelstrom einen vorgewählten konstanten Wert annimmt. Als Resultat wird ein Höhenprofil gewonnen. Wegen der nur atomaren Ausdehnung der Spitze können unter idealen experimentellen Bedingungen Höhenprofile mit atomarer Auflösung

erhalten werden, d.h. einzelne Atome "gesehen" werden.

Ein einfaches Näherungsverfahren, STM-Bilder auf quantenmechanischer Basis zu berechnen, ist die Tersoff-Hamann-Methode. Obwohl sie drastische Näherungen beinhaltet, liefert sie häufig realistische STM-Bilder von ausreichender Qualität. Der Tersoff-Hamann-Methode entspricht das Bild, dass sich Elektronen in Orbitalen befinden, d.h. die Ununterscheidbarkeit und die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion des Systems wird nicht berücksichtigt. Es werden vielmehr Eielektronenwellenfunktionen, d.h. Orbitale betrachtet, die besetzt oder unbesetzt sein sollen.

Zwei Punkte sind im Tersoff-Hamann-Modell zentral. Einmal muss ein Elektron, wenn es aus einem der Oberflächenzustände (im Bereich der Oberfläche lokalisierte Orbitale), die auch die Molekülorbitale eines Adsorbats mit einschließen sollen, in die Spitze tunneln soll, beim Tunneln mindestens die Energie gewinnen, die es verliert, wenn es aus dem Oberflächenzustand entfernt wird. Die Differenzenergie bezüglich der die Spannung angelegt wird und bezüglich der die Energien der beteiligten Orbitale gemessen werden, sei die sogenannte Fermienergie E_F . Damit können Elektronen nur aus solchen Orbitalen in die Spitze tunneln, deren Energie nicht tiefer als die angelegte Spannung unterhalb die Fermienergie liegt, siehe Abb. XIV.6.

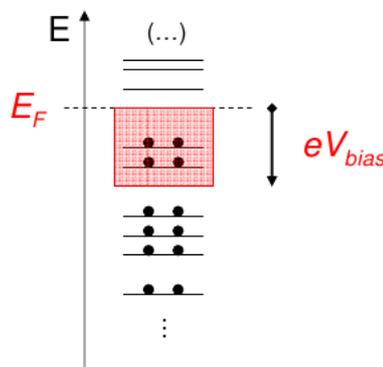


Abb. XIV.6: Orbitalschema zur Erklärung der Tersoff-Hamann-Methode: Unterhalb der Fermienergie E_F sind die (Raum-)Orbitale vollständig besetzt, oberhalb davon unbesetzt. Beim Anlegen einer Spannung V_{bias} , können nach dem Modell nur Elektronen aus Orbitalen in die Spitze tunneln, deren Energie nicht tiefer als das angelegte Potential eV_{bias} unterhalb die Fermienergie liegt (in der Skizze hervorgehoben).

Zum anderen muss ein Elektron sich überhaupt im Bereich der Spitze aufhalten, um in diese zu gelangen. Ein Elektron, von dem angenommen wird, es befindet sich in einem bestimmten Orbital ϕ_n , hat an einem vorgegebenen Ort eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die der Dichte des Orbitals $|\phi_n|^2$ an diesem Ort entspricht.

Damit wird der Tunnelstrom in eine Spitze am Ort \vec{R} als proportional der Summe der Elektronendichten derjenigen Orbitale berechnet, deren Energie ε_n höchstens um die angelegte Spannung V_{bias} unter der Fermienergie E_F liegt, vgl. Abb. XIV.6.

$$I(\vec{R}) \sim \sum_{E_F - eV_{\text{bias}} < \varepsilon_n < E_F} |\phi_n(\vec{R})|^2 \quad (33.1)$$

Das gemessene Höhenprofil eines "constant-current"-STM-Bildes, d.h. einer Fläche, auf der überall der gleiche Tunnelstrom fließt, entspricht also einer Isokonturfläche dieser Summe von Elektronendichten, also einer Fläche, bei der diese Summe von Elektronendichten einen konstanten Wert aufweist. Wir haben hier den Fall des Tunnelns aus der Oberfläche in die Spitze betrachtet, der umgekehrte Fall des Tunnelns aus der Spitze in die Oberfläche kann in analoger Weise beschrieben werden.

Im Folgenden sollen gemessene und berechnete STM-Bilder von auf einer Silberoberfläche (Ag(111)-Oberfläche) adsorbierten Metalloporphyrinen (Metallo-Tetra-phenylporphyrin, M-TPP) betrachtet werden, siehe Abb. XIV.7. Dabei sind drei verschiedene Porphyrine beteiligt, eines mit Eisen als Zentralatom, Fe-TPP, eines mit Cobalt als Zentralatom, Co-TPP, und eines, bei dem statt eines zentralen Metallatoms zwei Wasserstoffatome, 2H-TPP, vorliegen.

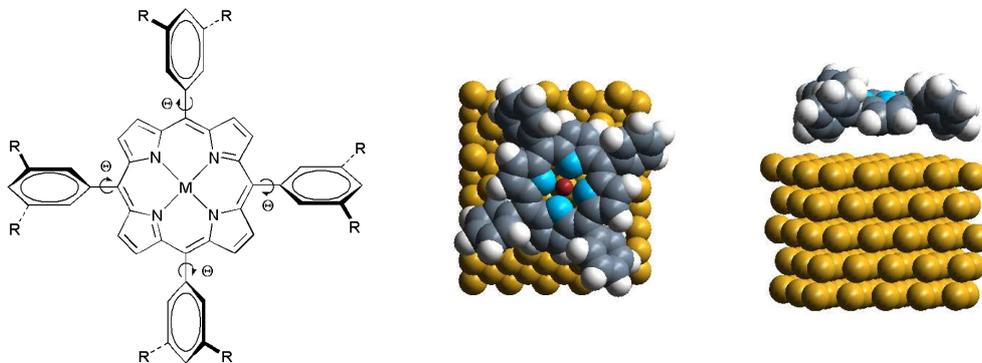


Abb. XIV.7: Strukturformel von M-TPP und Kalottenmodell eines auf einer Ag(111)-Oberfläche adsorbierten M-TPP-Moleküls (Ansicht von oben bzw. seitlich).

In Abb. XIV.8 rechts unten (a) und (c) sind experimentelle STM-Bilder für zwei verschiedene abgelegte Potentiale (240 meV und 810 meV) gezeigt. In den Vergrößerungen (b) und (d) ist für die beiden Spannungen jeweils ein Ausschnitt gezeigt, der nebeneinander gerade die drei Adsorbatmoleküle 2H-TPP, Co-TPP und Fe-TPP enthält. Dabei symbolisiert stärkere Helligkeit größere Höhe der Spitze. Links ist der Ausschnitt bei zwei geringfügig anderen Spannungen als Höhenprofil dargestellt, wobei neben den gemessenen STM-Bildern auch STM-Bilder gezeigt

sind, die mit der Tersoff-Hamann-Methode berechnet wurden, und die eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen.

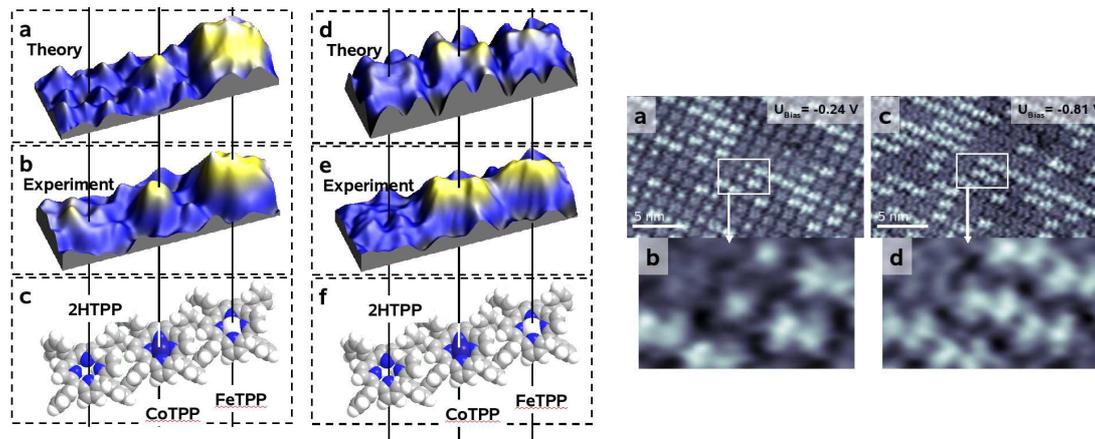


Abb. XIV.8: Berechnete und experimentelle STM-Bilder von nebeneinander liegenden 2H-TPP, Co-TPP und Fe-TPP auf Ag(111). Links: Darstellung als Höhenprofil bei Potentialen von -200 meV bzw. -1000 meV; rechts: zweidimensionale Darstellung der STM-Bilder. Weitere Erläuterungen: siehe Text.

Die STM-Bilder werden manchmal nur von einem Orbital dominiert. In diesem Fall zeigt das STM-Bild die Elektronendichte eines individuellen Orbitals, d.h. es können in gewisser Weise Orbitale bzw. ihre Dichte "gesehen" werden. Bei einer Spannung von 360 meV stellt das STM-Bild von Co-TPP beispielsweise im wesentlichen eine Konturfläche des energetisch höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des Co-TPP dar, vgl. Abb. XIV.9.¹

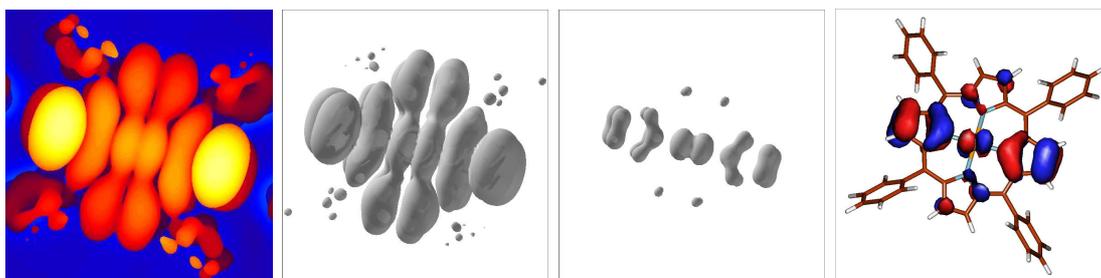


Abb. XIV.9: Von links nach rechts: 1) berechnetes STM-Bild für $V = 360$ mV, das experimentelle Bild sieht sehr ähnlich aus; die Höhe der STM-Spitze wird durch die Farbe wiedergegeben (gelb $\hat{=}$ hoch, blau $\hat{=}$ tief); 2) Konturfläche der Dichte bei einem niedrigeren Konturwert; 3) Konturfläche der Dichte des HOMOs für einen höheren Konturwert, wie er üblicherweise bei der Darstellung von Orbitalen verwendet wird; 4) Kerngerüst mit Konturflächen des Orbitals.

¹Im Gegensatz zur Dichte, die als Betragsquadrat des Orbitals immer positiv ist, kann das Orbital selber positive wie negative Werte annehmen. Gezeigt sind zwei Konturflächen, deren Konturwerte den gleichen Absolutbetrag haben, aber einmal positiv und einmal negativ sind (im Bild blau und rot unterschieden).