

## Die Schrödingergleichung

Mit dem **Hamiltonoperator**  $\hat{H}$

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

lässt sich Gleichung (4.39) kompakter schreiben:

$$\hat{H}\Psi(x, y, z, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) .$$

## Mathematische Hilfsmittel: Rechnen mit Operatoren

$$\hat{O}f(x_1, \dots, x_n) = g(x_1, \dots, x_n)$$

mit dem Operator  $\hat{O}$ . Einfache Beispiele für Operatoren sind etwa  $\hat{O}_1 = 3 \cos$  oder  $\hat{O}_2 = x \frac{d}{dx}$ . Angewendet auf eine Funktion  $f(x) = x^2 - 1$  ergibt sich daraus im ersten Fall  $g_1(x) = \hat{O}_1 f(x) = 3 \cos(x^2 - 1)$  und im zweiten Fall  $g_2(x) = \hat{O}_2 f(x) = x \frac{d}{dx}(x^2 - 1) = 2x^2$ .

Enthält ein Operator Ableitungen nach einer oder mehreren Variablen, wie beispielsweise der in Gleichung (4.40) definierte Hamiltonoperator, dann spricht man von einem **Differenzialoperator**.

## Mathematische Hilfsmittel: Rechnen mit Operatoren

$$\hat{O}f(x_1, \dots, x_n) = g(x_1, \dots, x_n)$$

- Addition und Subtraktion zweier Operatoren

$$\hat{O} \pm \hat{P} : \quad (\hat{O} \pm \hat{P}) f(x_1, \dots, x_n) = \hat{O}f(x_1, \dots, x_n) \pm \hat{P}f(x_1, \dots, x_n) ,$$

- Multiplikation eines Operators mit einer (komplexen) Zahl  $c$

$$c\hat{O} : \quad (c\hat{O}) f(x_1, \dots, x_n) = c \left( \hat{O}f(x_1, \dots, x_n) \right) ,$$

- Multiplikation zweier Operatoren

$$\hat{O}\hat{P} : \quad (\hat{O}\hat{P}) f(x_1, \dots, x_n) = \hat{O} \left( \hat{P}f(x_1, \dots, x_n) \right) .$$

## Mathematische Hilfsmittel: Rechnen mit Operatoren

Multiplikation ist assoziativ  $\hat{O} (\hat{P}\hat{Q}) = (\hat{O}\hat{P}) \hat{Q}$ , aber nicht immer kommutativ  $\hat{O}\hat{P} \neq \hat{P}\hat{O}$

Beispiel: 
$$(\hat{O}\hat{P}) f(x) = \hat{O} (\hat{P}f(x)) = x \frac{d}{dx} \left( \frac{d}{dx} f(x) \right) = \underbrace{x \frac{d^2}{dx^2} f(x)}_{=(\hat{O}\hat{P})}$$

$$(\hat{P}\hat{O}) f(x) = \hat{P} (\hat{O}f(x)) = \frac{d}{dx} \left( x \frac{d}{dx} f(x) \right) .$$

$$(\hat{P}\hat{O}) f(x) = \frac{d}{dx} f(x) + x \frac{d^2}{dx^2} f(x) = \underbrace{\left( \frac{d}{dx} + x \frac{d^2}{dx^2} \right)}_{=(\hat{P}\hat{O})} f(x)$$

Es gilt also:

$$\hat{O}\hat{P} = x \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{P}\hat{O} = \frac{d}{dx} + x \frac{d^2}{dx^2} \neq \hat{O}\hat{P} .$$

## Mathematische Hilfsmittel: Rechnen mit Operatoren

Ob zwei Operatoren kommutieren oder nicht, spielt in der Quantenmechanik eine sehr wichtige Rolle. Deshalb definiert man den **Kommutator**  $[\hat{O}, \hat{P}]$  von  $\hat{O}$  und  $\hat{P}$ :

$$[\hat{O}, \hat{P}] = \hat{O}\hat{P} - \hat{P}\hat{O}.$$

Kommutieren die beiden Operatoren, dann muss  $\hat{O}\hat{P} = \hat{P}\hat{O}$  respektive  $\hat{O}\hat{P} - \hat{P}\hat{O} = 0$  und somit  $[\hat{O}, \hat{P}] = 0$  gelten.

## Lineare und nicht-lineare Operatoren

Als **lineare Operatoren** bezeichnet man solche mit den folgenden Eigenschaften:

$$\begin{aligned}\hat{L}(f_1(x_1, \dots, x_n) \pm f_2(x_1, \dots, x_n)) &= \hat{L}f_1(x_1, \dots, x_n) \pm \hat{L}f_2(x_1, \dots, x_n) \\ \hat{L}(cf_1(x_1, \dots, x_n)) &= c\hat{L}f_1(x_1, \dots, x_n)\end{aligned}$$

Der durch  $\hat{R}f(x_1, \dots, x_n) = f^2(x_1, \dots, x_n)$

definierte Operator  $\hat{R}$ , welcher eine Funktion, auf die er angewendet wird, quadriert, ist hingegen ein Beispiel für einen nicht linearen Operator, denn es gilt:

$$\begin{aligned}\hat{R}(f_1(x) \pm f_2(x)) &= (f_1(x) \pm f_2(x))^2 = f_1^2(x) \pm 2f_1(x)f_2(x) + f_2^2(x) \\ &\neq \hat{R}f_1(x) \pm \hat{R}f_2(x) = f_1^2(x) \pm f_2^2(x) \\ \hat{R}(cf_1(x)) &= (cf_1(x))^2 = c^2 f_1^2(x) \neq c\hat{R}f_1(x) = cf_1^2(x)\end{aligned}$$

## Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Falls  $V$  und somit auch  $\hat{H}$  nicht von der Zeit  $t$  abhängen

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

mit

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

Durch die Einführung des **Laplaceoperators**  $\Delta$  <sup>xiv</sup>

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

erhält man

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta}_{\text{kinetische}} + \underbrace{V(x, y, z)}_{\text{potentielle Energie}}$$

kinetische      potentielle Energie

## Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

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

ist eine “Eigenwertgleichung”.

E ist der Eigenwert, in der QM eine skalare, messbare Grösse (hier die Energie).

Die Lösung der Schrödingergleichung liefert in der Regel mehrere, diskrete Lösungen, die durch eine oder mehrere Quantenzahlen charakterisiert werden.



## Schrödingergleichung für Systeme mehrerer Teilchen

$$\hat{H}\psi \left( \underbrace{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N}_{\text{Atomkerne}}, \underbrace{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n}_{\text{Elektronen}} \right) = E\psi \left( \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right)$$

Dabei ist  $\vec{R}_N = \begin{pmatrix} X_N \\ Y_N \\ Z_N \end{pmatrix}$  der Ortsvektor des  $N$ -ten Atomkerns

$\vec{r}_n = \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix}$  der Ortsvektor des  $n$ -ten Elektrons.

Beiträge zur potentiellen Energie  $V$ :

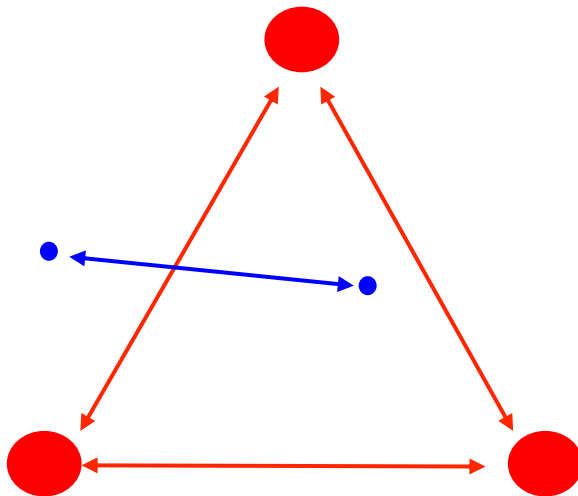
1. Abstossung zwischen zwei Atomkernen  $K$  und  $L$ :  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}$ ,

2. Abstossung zwischen zwei Elektronen  $k$  und  $l$ :  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|}$ ,

3. Anziehung zwischen einem Atomkern  $K$  und einem Elektron  $k$ :  $\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_k|}$

## Schrödingergleichung für Systeme mehrerer Teilchen

$$V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \overbrace{\sum_{L=2}^N \sum_{K=1}^{L-1} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}}^{\text{Atomkerne}} + \overbrace{\sum_{l=2}^n \sum_{k=1}^{l-1} \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|}}^{\text{Elektronen}} \right. \\ \left. \ominus \underbrace{\sum_{K=1}^N \sum_{k=1}^n \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_k|}}_{\text{Anziehung zwischen Atomkernen und Elektronen}} \right), \quad (4.45)$$

Bsp:  $\text{H}_3^+$ 

## Schrödingergleichung für Systeme mehrerer Teilchen

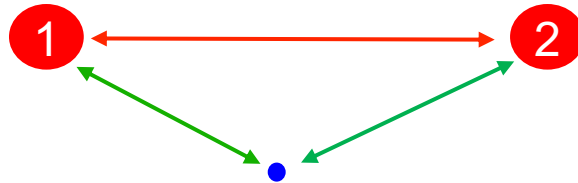
$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_K} \Delta_K}_{\text{Atomkerne}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^n \Delta_{e,k}}_{\text{Elektronen}} + V \left( \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right)$$

mit

$$\Delta_K = \frac{\partial^2}{\partial X_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_K^2},$$

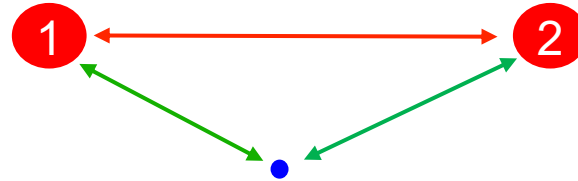
$$\Delta_{e,k} = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$$

und  $V \left( \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right)$  gemäss (4.45).

Schrödingergleichung für das einfachste Molekül  $\text{H}_2^+$ 

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1)}_{\text{potentielle Energie}}$$

Ortskoordinaten:  $\vec{R}_1 = \begin{pmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{pmatrix}$ ,  $\vec{R}_2 = \begin{pmatrix} X_2 \\ Y_2 \\ Z_2 \end{pmatrix}$ ,  $\vec{r}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$

Schrödingergleichung für das einfachste Molekül  $\text{H}_2^+$ 

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1)$$

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1) = V(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, x_1, y_1, z_1)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{|\vec{R}_2 - \vec{r}_1|} \right)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\sqrt{(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 + (Z_1 - Z_2)^2}} \right.$$

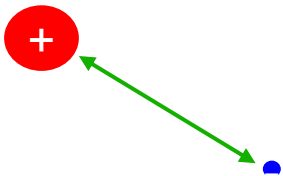
$$- \frac{1}{\sqrt{(X_1 - x_1)^2 + (Y_1 - y_1)^2 + (Z_1 - z_1)^2}}$$

$$\left. - \frac{1}{\sqrt{(X_2 - x_1)^2 + (Y_2 - y_1)^2 + (Z_2 - z_1)^2}} \right)$$

## Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

$$V(\vec{R}_1, \vec{r}_1) = V(X_1, Y_1, Z_1, x_1, y_1, z_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_1|}$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{(X_1 - x_1)^2 + (Y_1 - y_1)^2 + (Z_1 - z_1)^2}}$$

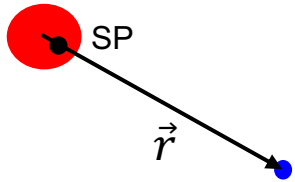


$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{e,1} + V(X_1, Y_1, Z_1, x_1, y_1, z_1)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left( \frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right)$$

$$+ V(X_1, Y_1, Z_1, x_1, y_1, z_1).$$

## Koordinatentransformation



Schwerpunktskoordinaten

$$X_{\text{SP}} = \frac{1}{m_1 + m_e} (m_1 X_1 + m_e x_1),$$

$$Y_{\text{SP}} = \frac{1}{m_1 + m_e} (m_1 Y_1 + m_e y_1),$$

$$Z_{\text{SP}} = \frac{1}{m_1 + m_e} (m_1 Z_1 + m_e z_1),$$

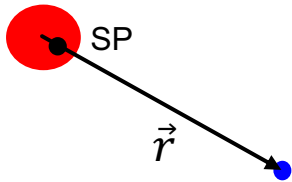
Interne Koordinaten

$$x_r = x_1 - X_1,$$

$$y_r = y_1 - Y_1,$$

$$z_r = z_1 - Z_1.$$

## Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\text{SP}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}})$$

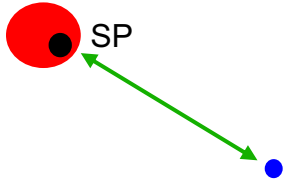
$$m = m_1 + m_e$$

$$\Delta_{\text{SP}} = \frac{\partial^2}{\partial X_{\text{SP}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{\text{SP}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{\text{SP}}^2}$$

$$\Delta_{\text{r}} = \frac{\partial^2}{\partial x_{\text{r}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\text{r}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\text{r}}^2}$$



## Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom



$$\hat{H}\psi(X_{SP}, Y_{SP}, Z_{SP}, x_r, y_r, z_r) = E\psi(X_{SP}, Y_{SP}, Z_{SP}, x_r, y_r, z_r)$$

Der Ansatz:

$$\psi(X_{SP}, Y_{SP}, Z_{SP}, x_r, y_r, z_r) = \psi_{SP}(X_{SP}, Y_{SP}, Z_{SP})\psi_r(x_r, y_r, z_r)$$

ermöglicht eine Separation der Schrödingergleichung.

## Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Einsetzen des Produktansatzes in die Schrödingergleichung ergibt:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}} &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\text{SP}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) \right) \psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_{\text{r}}\Delta_{\text{SP}}\psi_{\text{SP}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\psi_{\text{SP}}\Delta_{\text{r}}\psi_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}})\psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}} = E\psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}}\end{aligned}$$

Nach Division durch  $\psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}}$  nimmt die Gleichung die Form

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m\psi_{\text{SP}}}\Delta_{\text{SP}}\psi_{\text{SP}}}_{\substack{E_{\text{SP}} \\ \text{nur von } X_{\text{SP}}, \\ Y_{\text{SP}} \\ \text{und } Z_{\text{SP}} \\ \text{abhängig}}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu\psi_{\text{r}}}\Delta_{\text{r}}\psi_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}})}_{\substack{E_{\text{r}} \\ \text{nur von } x_{\text{r}}, y_{\text{r}} \text{ und } z_{\text{r}} \\ \text{abhängig}}} = E \quad (4.49)$$

Da die beiden Terme auf der linken Seite von Gleichung (4.49) unabhängig voneinander sind, kann diese nur dann für beliebige Werte der sechs Variablen erfüllt werden, wenn jeder der beiden Terme für sich genommen konstant ist.

## Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Bezeichnet man die neu eingeführten Konstanten mit  $E_{\text{SP}}$  und  $E_{\text{r}}$ , dann muss also

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\text{SP}} \psi_{\text{SP}}(X_{\text{SP}}, Y_{\text{SP}}, Z_{\text{SP}}) = E_{\text{SP}} \psi_{\text{SP}}(X_{\text{SP}}, Y_{\text{SP}}, Z_{\text{SP}}) , \quad (4.50)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) \right) \psi_{\text{r}}(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) = E_{\text{r}} \psi_{\text{r}}(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) , \quad (4.51)$$

$$E = E_{\text{SP}} + E_{\text{r}}$$

gelten.

## 4.7. Die Interpretation der Wellenfunktion nach Born

Max Born schlug 1926 eine heute allgemein akzeptierte Interpretation für das Betragsquadrat  $|\psi(x, y, z)|^2$  einer Wellenfunktion vor.

Wahrscheinlichkeit, das Teilchen innerhalb eines infinitesimalen Volumens  $dV=dx dy dz$  an der Stelle  $(x,y,z)$  zu finden beträgt  $|\psi(x, y, z)|^2 dV$

Wahrscheinlichkeit, das Teilchen innerhalb eines makroskopischen Volumens  $V$  zu finden beträgt

$$P = \iiint_V |\psi(x, y, z)|^2 dV$$

$|\psi(x, y, z)|^2$  wird als **Wahrscheinlichkeitsdichte** bezeichnet.

Die Interpretation nach Born ist allerdings nur dann zulässig, wenn die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z)$  **normiert** ist, das heisst, wenn sie die Bedingung

$$\iiint_{\text{Raum}} |\psi(x, y, z)|^2 dV = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (4.52)$$

## Das Teilchen im Kasten (1D)

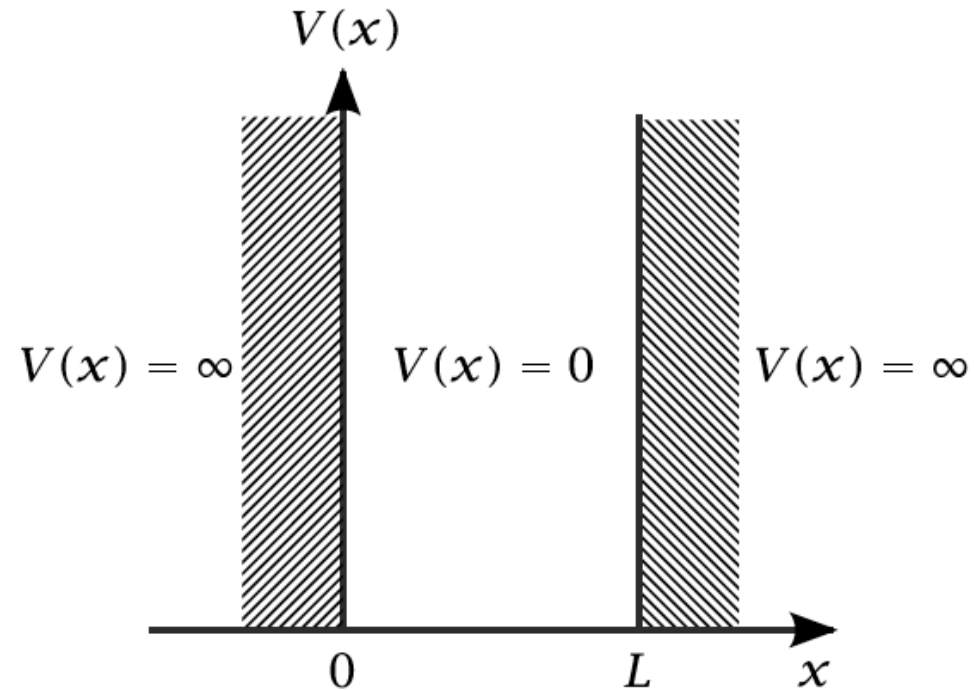
Ein Teilchen der Masse  $m$  befindet sich in einem Kasten der Länge  $L$ .  
Die Wände sind unendlich hoch.

Hamiltonoperator

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

Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{falls } 0 \leq x \leq L \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases}$$



Schrödingergleichung

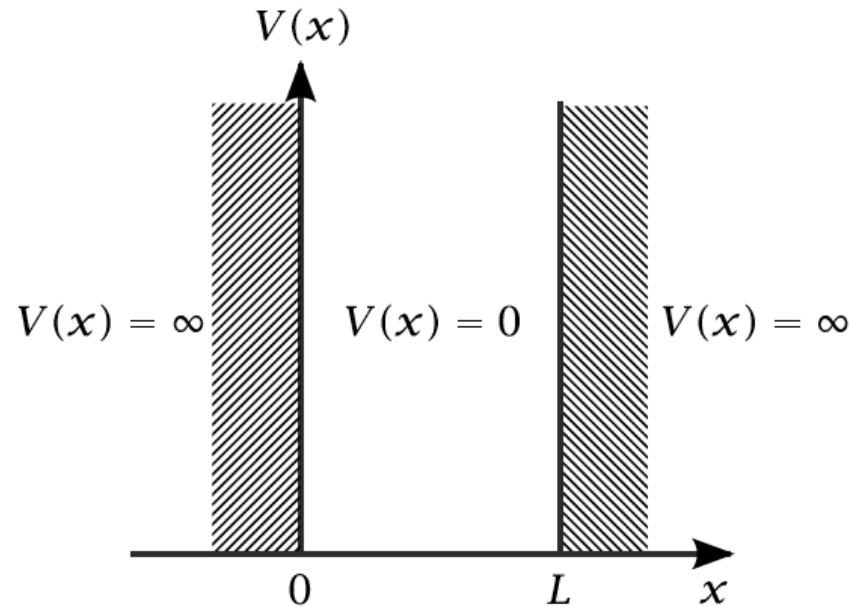
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x)$$

## Das Teilchen im Kasten (1D): Lösung der Schrödingergleichung

Born'sche Interpretation der Wellenfunktion:

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausserhalb des Kastens verschwindet:

$$|\psi(x)|^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = 0 \quad (\text{für } x < 0 \text{ respektive } x > L)$$



Schrödingergleichung (= homogene lineare Differentialgleichung 2. Ordnung)

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

## Das Teilchen im Kasten (1D)

### Allgemeine Lösung

$$\psi(x) = a \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) + b \cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right)$$

### Randbedingungen

$$\psi(0) = \psi(L) = 0$$

$$\psi(0) = a \sin(0) + b \cos(0) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad b = 0$$

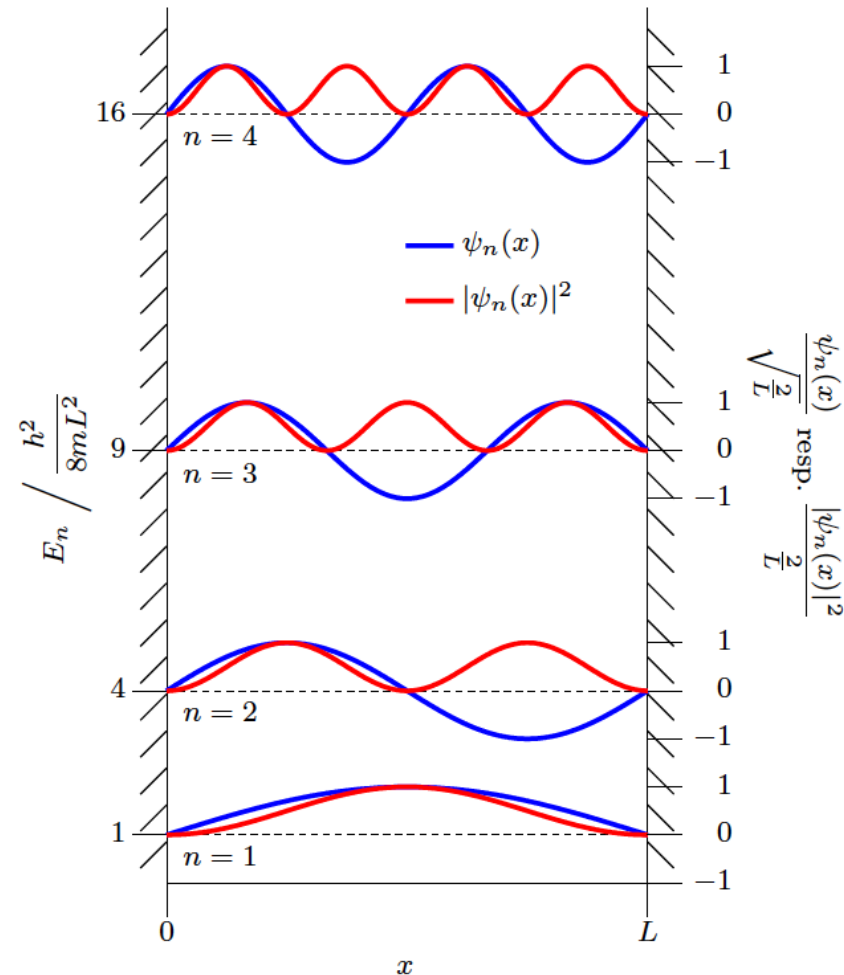
$$\psi(L) = a \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L\right) + b \cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L\right)$$

$$\stackrel{(4.59)}{=} a \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L\right) = 0.$$

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L = n\pi \quad (n \in \mathbb{N})$$

### Eigenzustände und Eigenwerte

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



$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Die Energieeigenwerte sind «quantisiert»!

## Das Teilchen im Kasten (1D)

Normierung der Wellenfunktion

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = \int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = a_n^2 \int_0^L \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx = 1$$

Das in Gleichung (4.63) auftretende Integral kann mit Hilfe der Beziehung

$$\begin{aligned} \sin^2(Cx) &= 1 - \cos^2(Cx) = 1 - (\cos(2Cx) + \sin^2(Cx)) \\ \Leftrightarrow \sin^2(Cx) &= \frac{1 - \cos(2Cx)}{2} \end{aligned}$$

berechnet werden und man erhält

$$\begin{aligned} a_n^2 \int_0^L \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx &= \frac{a_n^2}{2} \int_0^L \left[ 1 - \cos \left( \frac{2n\pi}{L} x \right) \right] dx \\ &= \frac{a_n^2}{2} \left[ \int_0^L dx - \int_0^L \cos \left( \frac{2n\pi}{L} x \right) dx \right] \\ &= \frac{a_n^2}{2} \left[ L - \frac{L}{2n\pi} \underbrace{\left[ \sin \left( \frac{2n\pi}{L} x \right) \right]_0^L}_{=0} \right] = \frac{a_n^2 L}{2} = 1. \end{aligned}$$



## Das Teilchen im Kasten (1D)

Daraus folgt

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

und für die normierte Wellenfunktion gilt

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

Mit Hilfe der normierten Wellenfunktion lässt sich die Wahrscheinlichkeit  $P_n(x_1, x_r)$  berechnen, dass sich das Teilchen im durch die Quantenzahl  $n$  charakterisierten Zustand in einem bestimmten Bereich zwischen  $x_1$  und  $x_r$  innerhalb des Kastens aufhält:

$$P_n(x_1, x_r) = \int_{x_1}^{x_r} |\psi_n(x)|^2 dx = \frac{2}{L} \int_{x_1}^{x_r} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx .$$

## Das Teilchen im Kasten (1D)

Mit Hilfe von Gleichung (4.64) erhält man schliesslich

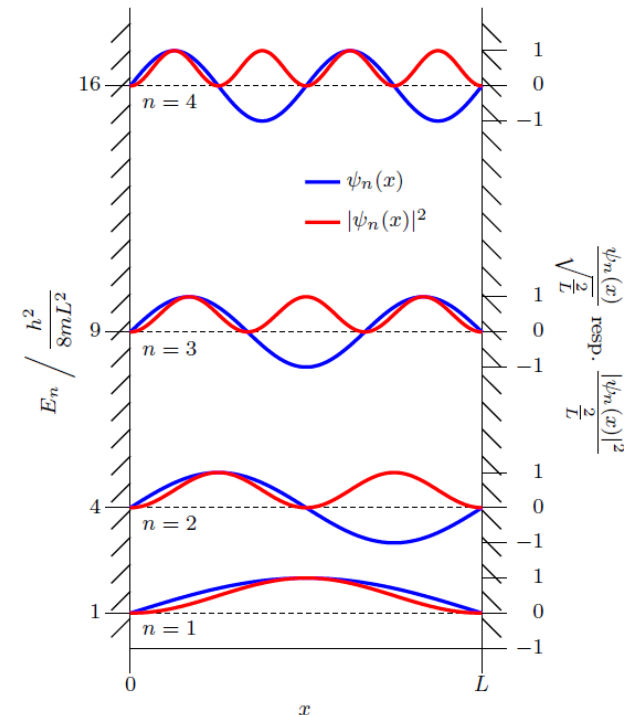
$$P_n(x_1, x_r) = \frac{x_r - x_1}{L} - \frac{1}{2n\pi} \left( \sin\left(\frac{2n\pi x_r}{L}\right) - \sin\left(\frac{2n\pi x_1}{L}\right) \right). \quad (4.67)$$

**Beispiel 4-7:** Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Bereich  $0 \leq x \leq \frac{L}{2}$  eines eindimensionalen Kastens der Länge  $L$  (linker Teil des Kastens)

Zum Lösen dieses Beispiels kann man direkt Gleichung (4.67) benutzen, wobei  $x_1 = 0$  und  $x_r = \frac{L}{2}$  gesetzt werden muss. Man erhält:

$$P_n\left(0, \frac{L}{2}\right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2n\pi} \underbrace{(\sin(n\pi) - \sin(0))}_{=0} = \frac{1}{2}.$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist in diesem Fall unabhängig von  $n$  und in allen Zuständen gleich gross. Dass dies nicht immer der Fall sein muss, zeigt das nächste Beispiel.



## Das Teilchen im Kasten (1D)

**Beispiel 4-8:** Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Bereich  $\frac{L}{4} \leq x \leq \frac{3L}{4}$  eines eindimensionalen Kastens der Länge  $L$

Dieses Beispiel kann ebenfalls direkt mit Gleichung (4.67) gelöst werden, indem  $x_1 = \frac{L}{4}$  und  $x_r = \frac{3L}{4}$  gesetzt wird:

$$P_n \left( \frac{L}{4}, \frac{3L}{4} \right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2n\pi} \left( \sin \left( \frac{3n\pi}{2} \right) - \sin \left( \frac{n\pi}{2} \right) \right) . \quad (4.68)$$

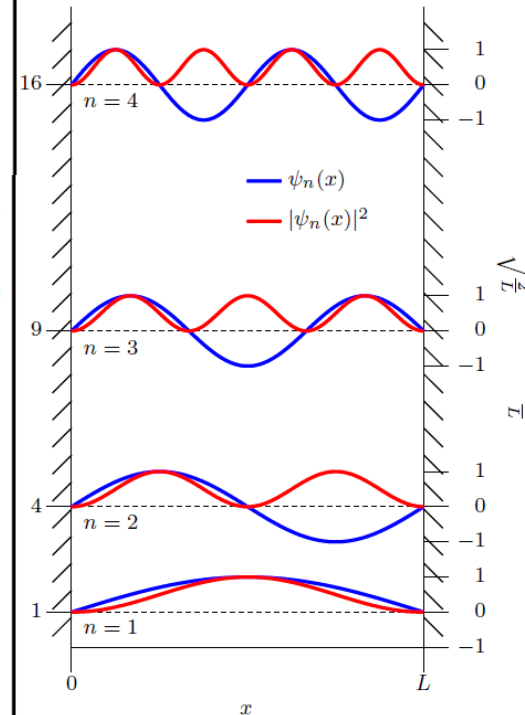
Die beiden Sinus-Terme in Gleichung (4.68) oszillieren in Abhängigkeit von  $n$  zwischen den Werten  $-1, 0$  und  $1$ . Um eine Regelmässigkeit zu erkennen, untersuchen wir zuerst die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für gerade  $n$ -Werte. Dazu führen wir die Variable  $\alpha$  ( $\alpha \in \mathbb{N}$ ) und setzen in Gleichung (4.68)  $n = 2\alpha$ :

$$P_{2\alpha} \left( \frac{L}{4}, \frac{3L}{4} \right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4\alpha\pi} \underbrace{\left( \sin(3\alpha\pi) \right)}_{=0} - \underbrace{\left( \sin(\alpha\pi) \right)}_{=0} = \frac{1}{2} .$$

Für gerade  $n$ -Werte ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit also wie in Beispiel 1 ebenfalls konstant.

Für ungerade  $n$ -Werte setzt man  $n = 2\alpha - 1$  und formt Gleichung (4.68) unter Verwendung des Sinus-Additionstheorems um:

$$\begin{aligned} P_{2\alpha-1} \left( \frac{L}{4}, \frac{3L}{4} \right) &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2(2\alpha-1)\pi} \left( \sin \left( 3\alpha\pi - \frac{3\pi}{2} \right) - \sin \left( \alpha\pi - \frac{\pi}{2} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2(2\alpha-1)\pi} \left( \sin(3\alpha\pi) \underbrace{\cos \left( \frac{3\pi}{2} \right)}_{=0} - \cos(3\alpha\pi) \underbrace{\sin \left( \frac{3\pi}{2} \right)}_{=-1} \right) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 & -\sin(\alpha\pi) \underbrace{\cos\left(\frac{\pi}{2}\right)}_{=0} + \cos(\alpha\pi) \underbrace{\sin\left(\frac{\pi}{2}\right)}_{=1} \\
 &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2(2\alpha-1)\pi} \left( \underbrace{\cos(3\alpha\pi)}_{=(-1)^\alpha} + \underbrace{\cos(\alpha\pi)}_{=(-1)^\alpha} \right) \\
 &= \frac{1}{2} - \frac{(-1)^\alpha}{(2\alpha-1)\pi}.
 \end{aligned}$$

Für ungerade  $n$ -Werte variiert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens zwischen  $x_l = \frac{L}{4}$  und  $x_r = \frac{3L}{4}$  mit der Quantenzahl  $n$ . Sie konvergieren jedoch für grosse Werte von  $n$  ebenfalls gegen  $\frac{1}{2}$ :

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} P_{2\alpha-1} \left( \frac{L}{4}, \frac{3L}{4} \right) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{2} - \frac{(-1)^\alpha}{(2\alpha-1)\pi} \right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \underbrace{\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{(-1)^\alpha}{(2\alpha-1)}}_{=0} = \frac{1}{2}.$$

In Abbildung 4.16 sind die erhaltenen Ergebnisse dieses Beispiels graphisch dargestellt.

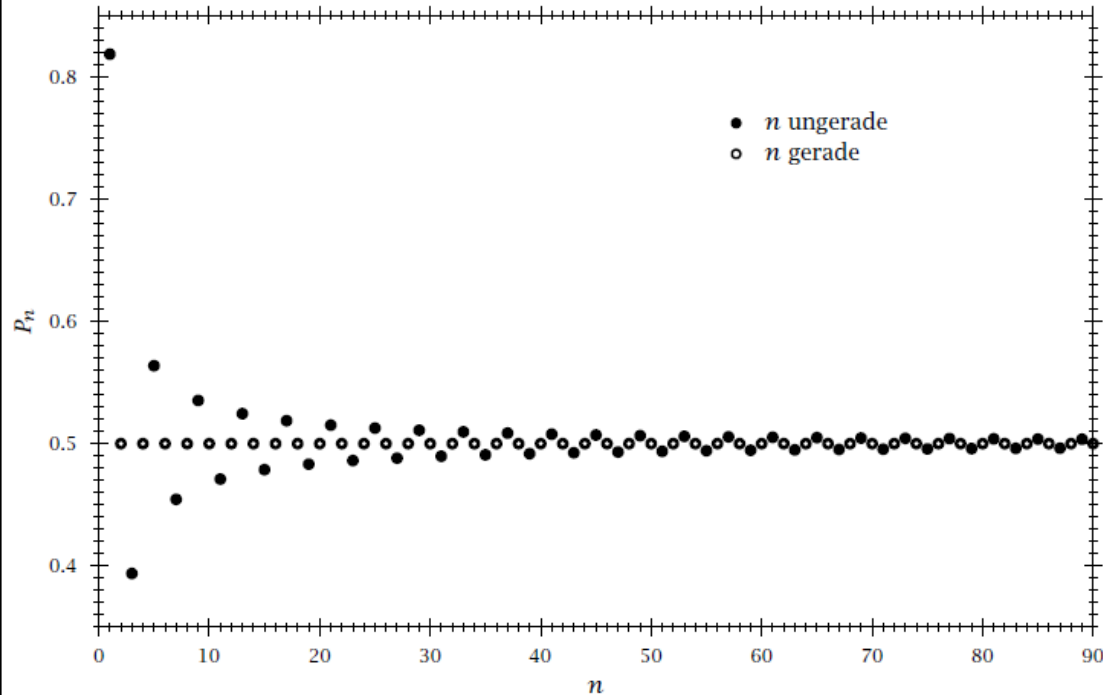
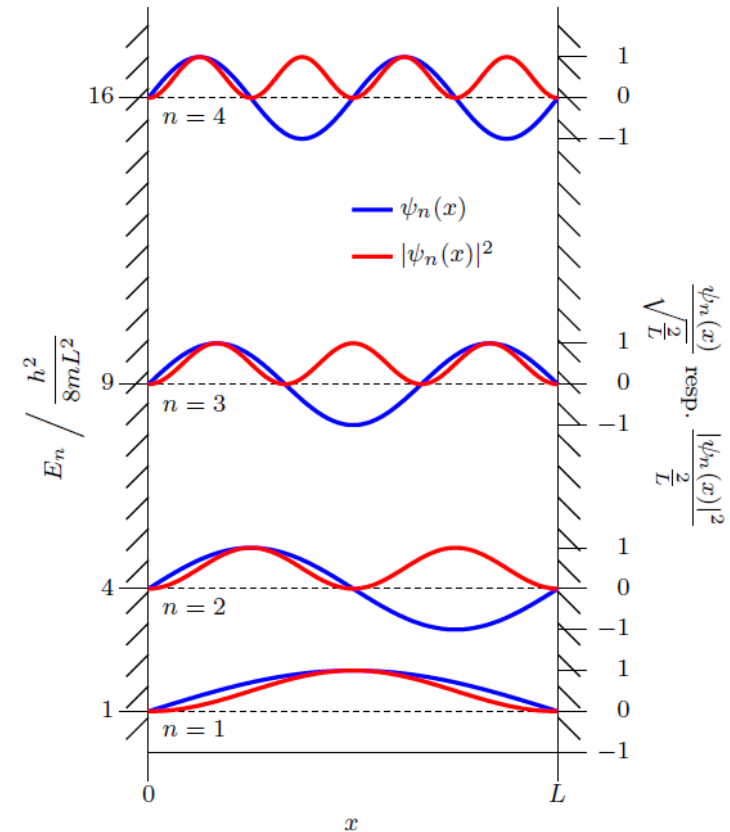


Abbildung 4.16.: Graphische Darstellung der Wahrscheinlichkeit mit der sich ein Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge  $L$  im Bereich zwischen  $\frac{L}{4}$  und  $\frac{3L}{4}$  aufhält.

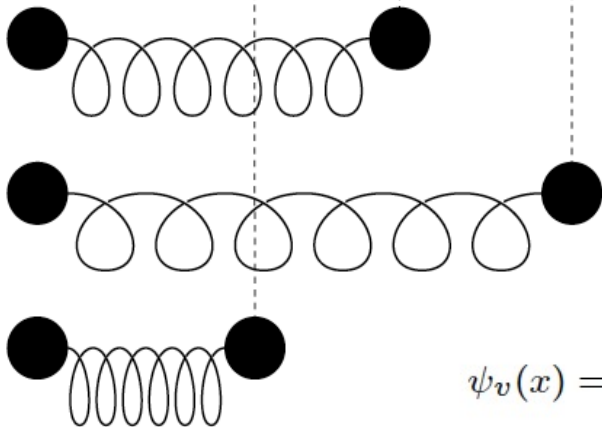
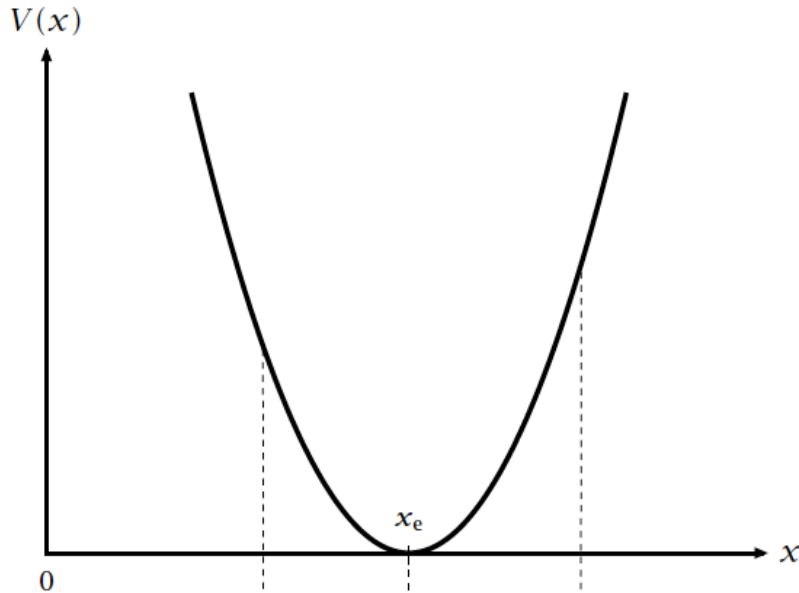


## Eigenschaften quantenmechanischer Systeme

- Das Auftreten von Quantenzahlen und der Quantisierung ist die Folge der zu erfüllenden Randbedingungen.
- Quantenzahlen dienen der eindeutigen Bezeichnung der Lösungen. Jede Lösung beschreibt einen Zustand (Wellenfunktion und Eigenwert).
- Anzahl der Quantenzahlen entspricht der Dimension des Problems.
- Nullstellen der Wellenfunktion werden als «Knoten» bezeichnet. Die Energie der Zustände nimmt mit der Anzahl der Knoten zu.
- Die Energie des tiefsten Zustandes wird als «Nullpunktsenergie» bezeichnet.
- Quantenzahlen können auch den Wert null oder negative Werte annehmen (s. später).

# Molekulare Schwingungen

## Der harmonische Oszillator



Rücktreibende Kraft

$$F(x) = -k(x - x_e)$$

$$\begin{aligned} dV = -F(x)dx &\Rightarrow V(x) = -\int F(x)dx = k \int (x - x_e)dx \\ &= \frac{1}{2}kx^2 - kx_e x + C. \end{aligned}$$

Schrödinger Gleichung

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

mit der reduzierten Masse  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Eigenzustände und Eigenwerte

$$E_v = h\nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) = hc\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (v \in \mathbb{N}_0)$$

$v$  Schwingungsquantenzahl

$\nu_e$  Schwingungsfrequenz

$\omega_e$  Schwingungswellenzahl

$$\psi_v(x) = \left( \frac{\alpha}{4^v (v!)^2 \pi} \right)^{\frac{1}{4}} H_v(\sqrt{\alpha}(x - x_e)) e^{-\alpha(x - x_e)^2/2} ; \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} = \frac{2\pi\mu\nu_e}{\hbar}$$

# Der harmonische Oszillator

## Eigenzustände und Eigenwerte

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (v \in \mathbb{N}_0)$$

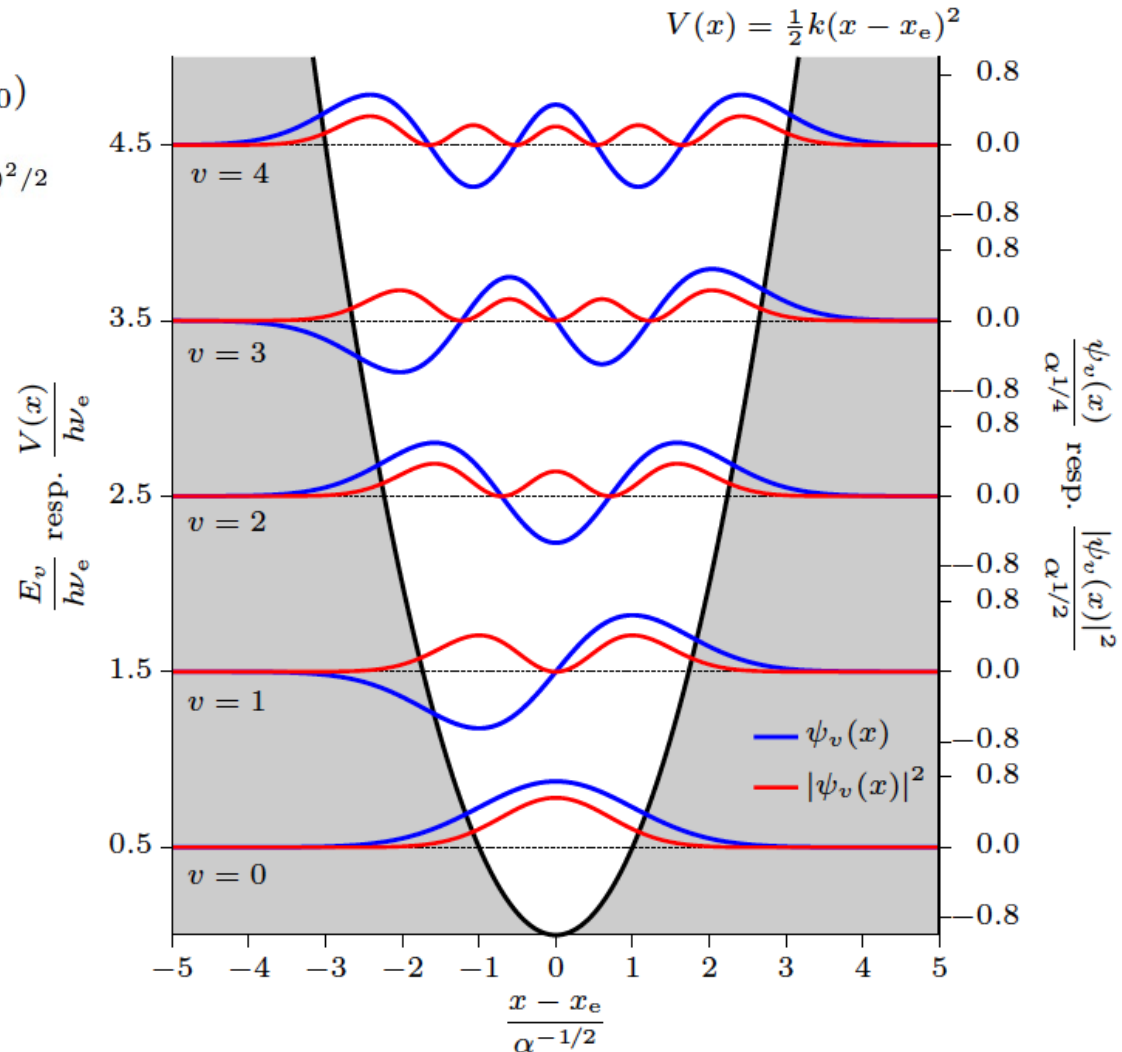
$$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{4^v (v!)^2 \pi}\right)^{\frac{1}{4}} H_v(\sqrt{\alpha}(x - x_e)) e^{-\alpha(x-x_e)^2/2}$$

## Hermite Polynome

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_{v+1}(\xi) = 2\xi H_v(\xi) - 2v H_{v-1}(\xi)$$



## Die Hermite-Polynome

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_{v+1}(\xi) = 2\xi H_v(\xi) - 2v H_{v-1}(\xi)$$

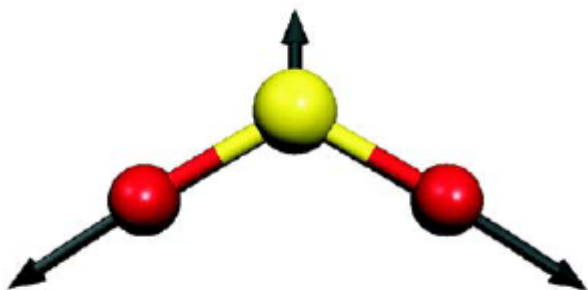
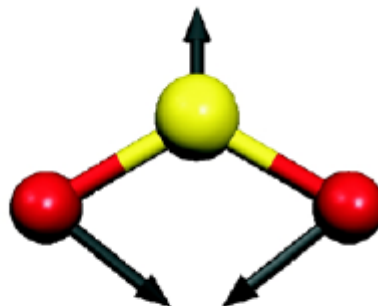
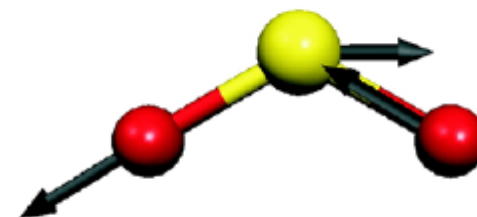
$v$	$H_v(\xi)$	$\psi_v(x)$	$ \psi_v(x) ^2$
0	1	$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha r^2/2}$	$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha r^2}$
1	$2\xi$	$\sqrt{\frac{4\alpha^3}{\pi}} r e^{-\alpha r^2/2}$	$\sqrt{\frac{4\alpha^3}{\pi}} r^2 e^{-\alpha r^2}$
2	$4\xi^2 - 2$	$\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} (2\alpha r^2 - 1) e^{-\alpha r^2/2}$	$\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} (2\alpha r^2 - 1)^2 e^{-\alpha r^2}$
3	$8\xi^3 - 12\xi$	$\sqrt{\frac{\alpha^3}{9\pi}} r (2\alpha r^2 - 3) e^{-\alpha r^2/2}$	$\sqrt{\frac{\alpha^3}{9\pi}} r^2 (2\alpha r^2 - 3)^2 e^{-\alpha r^2}$



## Schwingungen von mehratomigen Molekülen

- Mehratomige Moleküle besitzen mehrere «Schwingungsmoden».
- In der harmonischen Näherung beeinflussen sich diese Moden nicht und können unabhängig voneinander beschrieben werden.
- Jede Mode  $i$  mit der Frequenz  $\nu_i$  kann mit einer Anzahl  $\nu_i$  von Quanten angeregt sein und somit eine Energie  $E_i = h\nu_i(\nu_i + 1/2)$  zur gesamten Schwingungsenergie  $E = \sum_i E_i$  beitragen.
- Die Anzahl der Schwingungsmoden kann aus der Anzahl Freiheitsgrade berechnet werden:  
Ein Molekül mit  $N$  Atomen hat  $3N$  Freiheitsgrade  
Davon entfallen 3 auf Translationen des Schwerpunkts  
und 3 auf Rotationen  $\rightarrow 3N-6$  Schwingungsmoden
- Spezialfall: Lineare Moleküle: Nur 2 Rotationen  $\rightarrow 3N-5$  Schwingungsmoden

## Schwingungen von mehratomigen Molekülen

Beispiel: Schwingungsmoden von SO<sub>2</sub> $\nu_1$  $\nu_2$  $\nu_3$ Wellenzahlen  $\omega_1=1151.4 \text{ cm}^{-1}$  $\omega_2=517.7 \text{ cm}^{-1}$  $\omega_3=1380.9 \text{ cm}^{-1}$ Frequenzen  $\nu_1=35.542 \text{ THz}$  $\nu_2=15.531 \text{ THz}$  $\nu_3=41.427 \text{ THz}$ Perioden  $T_1=28.136 \text{ fs}$  $T_2=64.387 \text{ fs}$  $T_3=24.139 \text{ fs}$

## Schwingungswellenzahlen

Molekül	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$
H <sub>2</sub>	4395
F <sub>2</sub>	892
Cl <sub>2</sub>	565
O <sub>2</sub>	1580
N <sub>2</sub>	2360
C <sub>2</sub>	1641

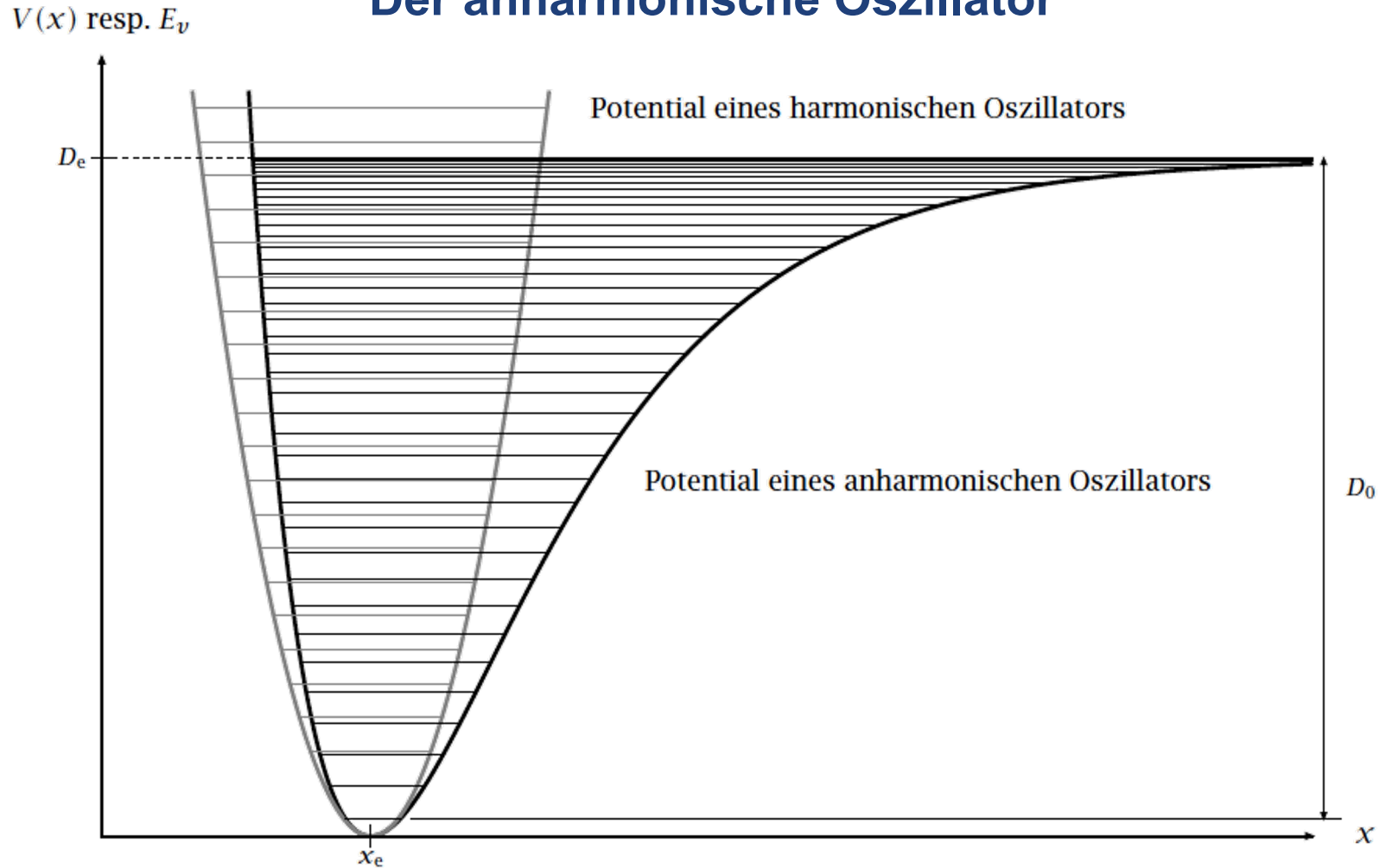
Molekül	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$
CO	2170
NO	1904
CN	2069
OH	3735
CH	2862
NH	3300

Bei einer Isotopensubstitution ändert sich nur die reduzierte Masse  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Die Kraftkonstante  $k$  wird durch die Isotopensubstitution nicht beeinflusst.

$$\omega_e(\text{D}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_e(\text{H}_2)$$

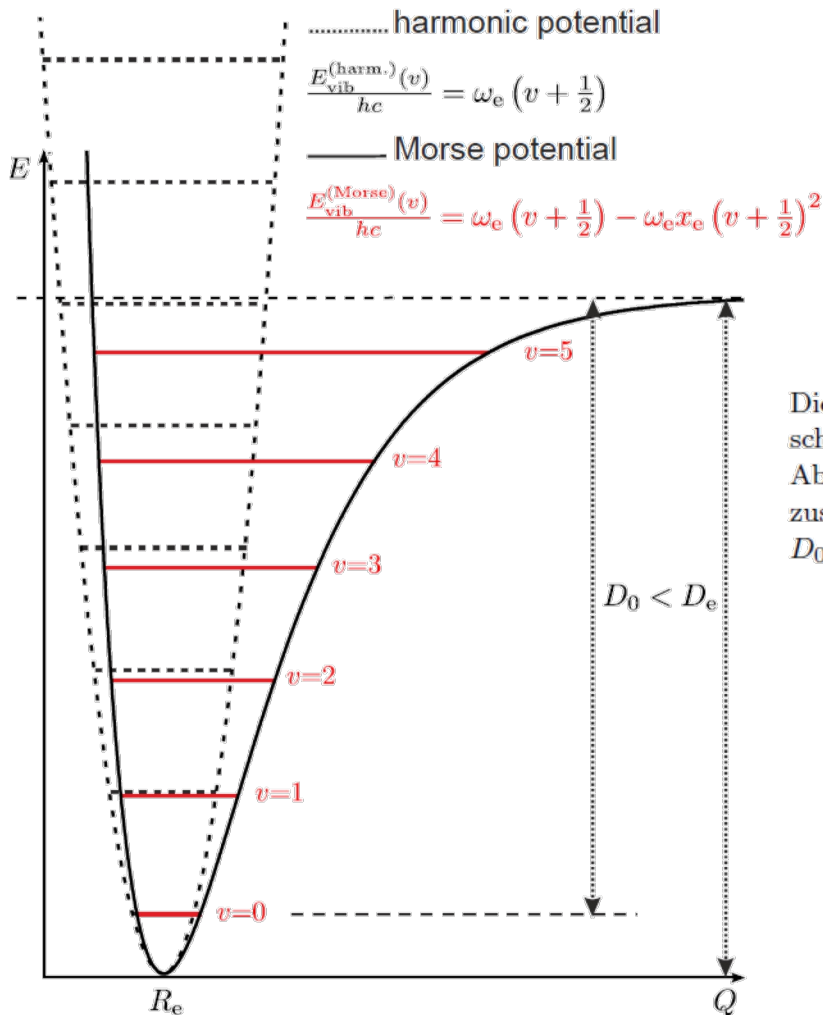
## Der anharmonische Oszillator



$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots$$

$\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ , etc. nennt man «Anharmonizitätskonstanten».

# Der anharmonische Oszillator



$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Die *Dissoziationsenergie*  $D_e$  entspricht der Energiedifferenz zwischen der asymptotischen Dissoziationsgrenze und dem Minimum der Potentialenergiekurve  $V(r)$  (siehe Abbildung 4.19). Die Energie, die benötigt wird, um ein sich im tiefsten Schwingungszustand ( $v = 0$ ) befindendes Molekül zu dissoziieren, ist kleiner als  $D_e$  und wird als  $D_0$  bezeichnet. Der Unterschied zwischen  $D_e$  und  $D_0$  ist die Nullpunktsenergie

$$D_e - D_0 = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e - \dots \approx \frac{1}{2}\omega_e .$$