

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

Praktikumsbetreuung:

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Madhava Niraghatam (niraghatam@chemie.uni-frankfurt.de)

Wjatscheslaw Popp (wpopp@theochem.uni-frankfurt.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

Die Schrödingergleichung



Erwin Schrödinger, Nobelpreis 1933

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Schrödinger-Gleichung (1926)

- die Energie ist quantisiert, nicht kontinuierlich
- \hat{H} = Hamilton-Operator
- E = Eigenwert
- Ψ = Wellenfunktion

Der Hamilton-Operator (“Hamiltonian”)



William Rowan Hamilton (1805-1865)

klassische Mechanik:
Hamiltonfunktion

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

Quantenmechanik: Hamiltonoperator

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

Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar(d/dx)$ ₃

Schrödinger's Konzept: **I. Wellenfunktion**

- vollständige Information über den Zustand des quantenmechanischen “Systems” (z.B. Teilchen im Kasten, Atom, Molekül)
- abstrakte (darstellungsfreie) Schreibweise: $|\Psi\rangle$ ist ein “Zustandsvektor”, der in einem komplexen Funktionenraum (Hilbertraum) definiert ist
- physikalische Bedeutung: Ψ ist das grundlegende Objekt der Schrödingerschen “Wellenmechanik”. Ψ beschreibt Teilchen, die auch Wellencharakter haben (z.B. Elektronen) bzw. Wellen, die auch Teilchencharakter haben (z.B. Licht/Photonen).
- die Wellenfunktion ist **normierbar**, $\int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x)\Psi(x) = 1$; die Normierung reflektiert, dass das Teilchen sich zu jeder Zeit “irgendwo im Raum” befindet
- das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x)$ gibt die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Quantenteilchens am Ort x an.

Wellenfunktion & Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\begin{aligned}\rho(x) &= |\Psi(x)|^2 \\ &= \Psi^*(x)\Psi(x)\end{aligned}$$

$\rho(x)$ = Wahrscheinlichkeitsverteilung

$\Psi(x)$ = “Wahrscheinlichkeitsamplitude” oder **Wellenfunktion**

$$\text{z.B.: } \Psi(x) = N \exp(-ax^2 + ikx) \longrightarrow \rho(x) = |N|^2 \exp(-2ax^2)$$

II. Operatoren

- dienen dazu, die “observablen” Eigenschaften des durch ψ beschriebenen Zustands “abzufragen”: Ort, Impuls, Energie, . . .
(während ψ selbst nicht “observabel” ist!)
- der Operator \hat{O} ist eine Vorschrift (Multiplikation, Differentiation, etc.), die “nach rechts” auf die Wellenfunktion wirkt:
 - **Ort:** $\hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$
 - **Impuls:** $\hat{p}\psi(x) = (\hbar/i)(d\psi(x)/dx)$
 - **kinetische Energie:** $\hat{T}\psi(x) = (\hat{p}^2/2m)\psi(x) = (-\hbar^2/2m)(d^2\psi(x)/dx^2)$
 - **potentielle Energie:** $\hat{V}(\hat{x})\psi(x) = V(x)\psi(x)$
z.B. $V(x) = 1/2kx^2$, $V(x) = q_1q_2/x$
 - **Gesamtenergie:** $\hat{H}\psi(x) = (\hat{T} + \hat{V})\psi(x)$ (Hamilton-Operator)

III. Eigenfunktionen & Eigenwerte

- Eine Funktion ψ ist **Eigenfunktion** eines Operators \hat{O} , wenn sie folgender **Eigenwertgleichung** genügt:

$$\hat{O}\psi = \omega\psi$$

wobei ω eine Zahl ist, die als **Eigenwert** bezeichnet wird. (Im Falle hermitischer Operatoren sind die Eigenwerte reell.)

Beispiele:

(a) e^{ax} ist **Eigenfunktion** des Differentialoperators d/dx , da $(d/dx)e^{ax} = a e^{ax}$.

(b) e^{ax^2} ist **keine** Eigenfunktion des Operators d/dx , da $(d/dx)e^{ax^2} = 2a(xe^{ax^2})$ – i.e., eine Zahl mit einer *anderen* Funktion multipliziert.

Entartung

$$\hat{O}\psi_k = \omega\psi_k \quad , \quad k = 1, \dots, N_k$$

- Gehören zu einem Eigenwert ω mehrere, etwa N_k , verschiedene Eigenfunktionen, so spricht man von N_k -facher Entartung

Energie-Eigenwerte/Eigenfunktionen

- Lösungen der zeitunabhängigen **Schrödingergleichung:**

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

- $E_n = \{E_1, \dots, E_N\}$ sind die erlaubten (i. Allg. diskreten) Energien des betrachteten Systems
- $\psi_n = \{\psi_1, \dots, \psi_N\}$ sind die Energie-Eigenfunktionen

IV. Physikalische Bedeutung der Eigenwerte

Die Eigenwerte sind **messbar**: wenn z.B. Impuls oder Energie durch eine geeignete Messapparatur gemessen werden, *und das System sich in einem Eigenzustand ψ_n befindet, wird der dazugehörige Eigenwert ω_n gemessen.*

Was, wenn ψ keine Eigenfunktion ist?

$$\hat{O}\psi \neq \omega\psi$$

Allerdings lässt sich ψ wie folgt in Eigenfunktionen $\{\psi_n\}$ entwickeln:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

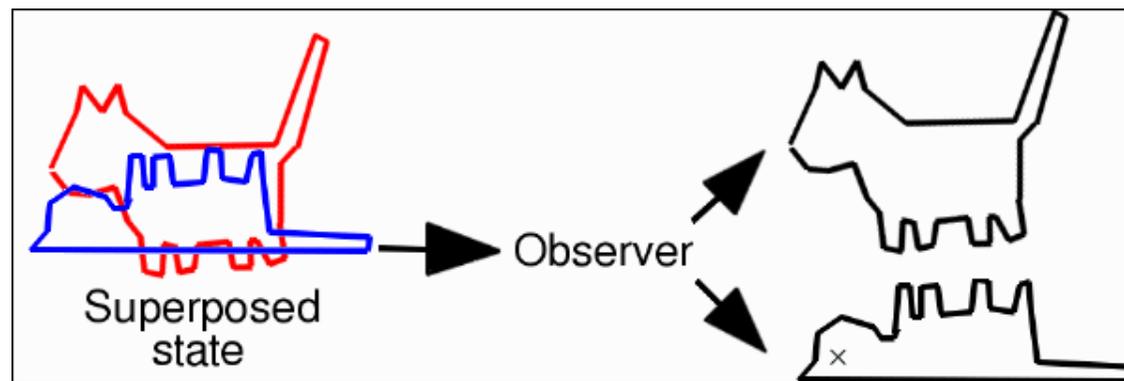
wobei c_n komplexe Koeffizienten sind und $\hat{O}\psi_n = \omega_n \psi_n$ gilt.

Was wird gemessen?

- einer der Eigenwerte ω_n
- mit einer Wahrscheinlichkeit $P_n = |c_n|^2$

Beispiel: Schrödingers Katze

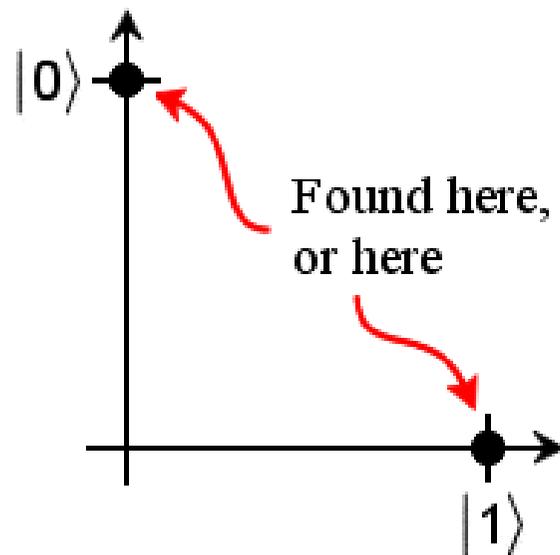
$$\Psi_{\text{cat}} = 1/\sqrt{2} \left(\Psi_{\text{alive}} + \Psi_{\text{dead}} \right)$$



- gemessen wird der Eigenzustand Ψ_{alive} *oder* Ψ_{dead}
- Wahrscheinlichkeiten: $P_{\text{alive}} = P_{\text{dead}} = 1/2$
- durch die Messung wird das System verändert: es kommt zur Projektion auf den betreffenden Eigenzustand: “wavefunction collapse”

Beispiel: Qubit

$P_n =$ Wahrscheinlichkeit, mit der der Eigenwert ω_n gemessen wird



$$|\psi\rangle = c_1|0\rangle + c_2|1\rangle$$
$$P_1 = c_1^*c_1, P_2 = c_2^*c_2$$

A qubit is found in state $|0\rangle$ or $|1\rangle$

- eine einzelne Messung liefert den zu $|0\rangle$ oder $|1\rangle$ gehörigen Eigenwert
- bei wiederholten Messungen werden die Eigenwerte mit den jeweiligen Wahrscheinlichkeiten P_1 vs. P_2 gemessen

V. Erwartungswerte

wenn sich das System *nicht* in einem Eigenzustand befindet, können wir **“Erwartungswerte”** = Mittelwerte bzgl. vieler Messungen bestimmen:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int dx \psi^* \hat{O} \psi}{\int dx \psi^* \psi}$$

- wenn $\psi = \psi_n$ Eigenfunktion des Operators \hat{O} mit Eigenwert ω_n ist, erhalten wir: $\langle \hat{O} \rangle = \omega_n$
- wenn ψ keine Eigenfunktion des Operators \hat{O} ist, ergibt eine Entwicklung in Eigenfunktionen $\{\psi_n(x)\}$:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n c_n^* c_n \omega_n \equiv \sum_n P_n \omega_n$$

Physikalische Bedeutung von Eigenwerten/Erwartungswerten

- Eigenwerte sind **messbar**: wenn z.B. Impuls oder Energie durch eine geeignete Messapparatur gemessen werden, *und das System sich in einem Eigenzustand ψ_n befindet, wird der dazugehörige Eigenwert ω_n gemessen.*
- Erwartungswerte machen Aussagen über **statistische Resultate wiederholter Messungen**:

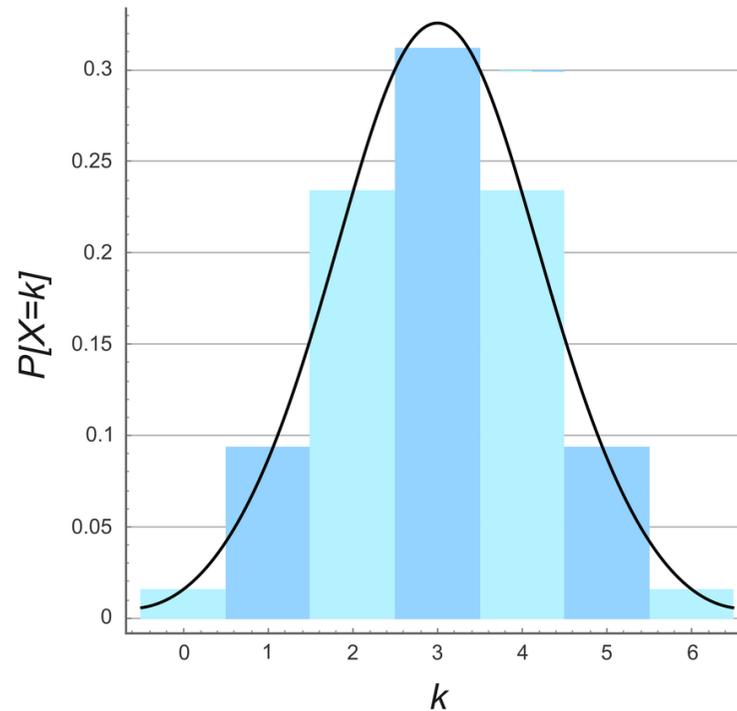
$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \text{ Erwartungswert (Mittelwert)}$$

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \text{ Standardabweichung}$$

Erwartungswerte, Forts.

$$\langle X \rangle = \langle \psi | \hat{X} | \psi \rangle$$

$$\begin{aligned} \Delta X &= \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle \hat{X} - \langle X \rangle \rangle^2} \end{aligned}$$



- diskrete/kontinuierliche Eigenwertspektrum Verteilung für diskretes/kontinuierliches