

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>

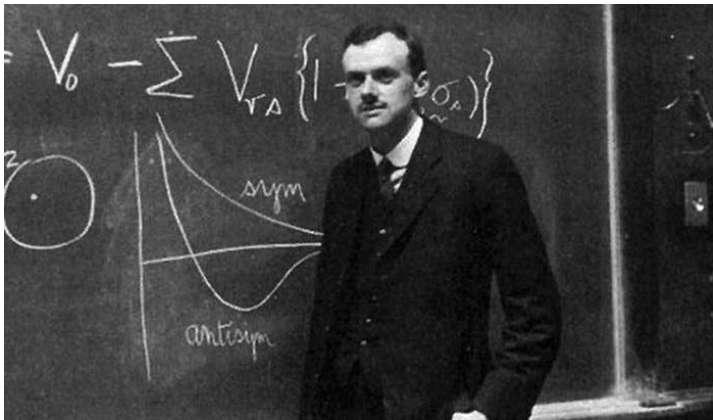
Darstellung der Wellenfunktion, Hilbertraum, Bracket-Notation

$$\frac{1}{\sqrt{2}}|\text{cat}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\text{dead cat}\rangle$$

Darstellung der Wellenfunktion

$|\Psi\rangle$ = Zustand eines quantenmechanischen Systems (in “Dirac-Notation”)

$|\Psi\rangle$ beschreibt einen Zustand in einem komplexen Vektorraum, dem sog. Hilbertraum



P. A. M. Dirac (1902-1984)



D. Hilbert (1862-1943)

$\mathcal{R}^3, \mathcal{C}^3$ Vektorräume als Spezialfälle von Hilberträumen

Z.B. reeller $\mathcal{R}^3$ Vektorraum:

- der Vektor a (oder $\vec{a}$) ist zunächst **darstellungsfrei**
- der Vektor kann in eine **Basis** zerlegt werden:

$$a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^3 a_i e_i \quad a_i = e_i^T a = e_i \cdot a$$

- verschiedene Basisdarstellungen sind möglich: $(e_x, e_y, e_z), (e_r, e_\theta, e_\phi)$

Im Falle **komplexer** Vektoren ($\mathcal{C}^3$ Vektorraum): $a_i = e_i^\dagger a$

$T \longrightarrow$ transponiert ; $\dagger \longrightarrow$ **adjungiert** = transponiert + komplex konjugiert

Skalarprodukt in Hilberträumen

- **reeller Vektorraum** (z.B. $\mathcal{R}^3$):

$$\langle a, b \rangle = a \cdot b = a^T b = \sum_j a_j b_j$$

- **komplexer Vektorraum** (z.B. $\mathcal{C}^3$):

$$\langle a, b \rangle = a \cdot b = a^\dagger b = \sum_j a_j^* b_j$$

- Verallgemeinerung auf **komplexer Funktionenräume** (z.B. L^2 = Raum quadratintegrierbarer Funktionen):

$$\langle f, g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) g(x) dx$$

$$\langle f, f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) f(x) dx = ||f||^2 < \infty$$

bra's und ket's

- $|\psi\rangle$ (ket): zunächst abstrakter “**Zustandsvektor**” in einem unendlich-dimensionalen Hilbertraum
- $\langle\psi|$ (bra): **adjungierter Vektor**
- $\langle\psi|\chi\rangle = c$ **Skalarprodukt** (bra-ket)
- Spezialfall $\langle\psi|\psi\rangle = c$ **Normierung**
(Forderung: die Wellenfunktion muss “quadratintegabel” sein)
- Addition (**Superposition**) von Vektoren: $c_1|\psi\rangle + c_2|\chi\rangle = |\phi\rangle$

Analogie Vektoren – Funktionen

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{a} = \sum_{i=1}^3 a_i \mathbf{e}_i$$

$$a_i = \mathbf{e}_i^T \mathbf{a}$$

$$\text{z.B. } a_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \vdots \\ \psi(x_N) \end{pmatrix}$$

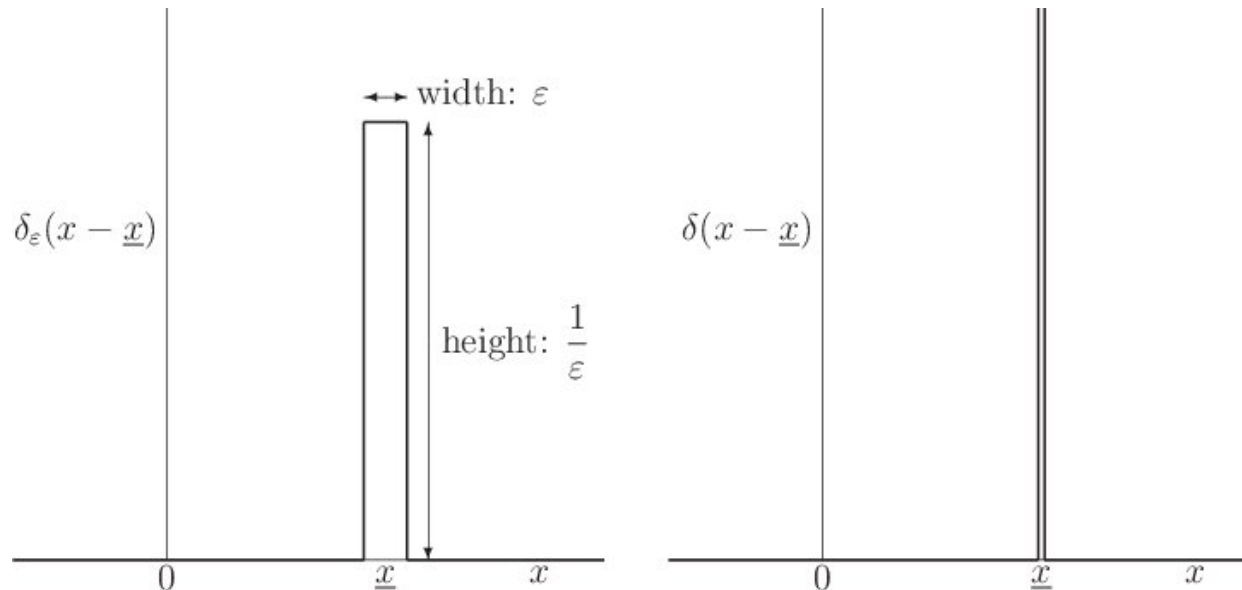
$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \psi(x_i) |x_i\rangle$$

$$\begin{aligned} \psi(x_i) &= \langle x_i | \psi \rangle \\ &= \mathbf{x}_i^\dagger \psi \end{aligned}$$

$$\text{z.B. } \psi(x_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \vdots \\ \psi(x_N) \end{pmatrix}$$

(*) **bra-ket Notation:** $\psi(x_i) = \langle x_i | \psi \rangle$, wobei $\langle x_i |$ = bra und $|\psi\rangle$ = ket

Ortseigenfunktionen $|x_i\rangle$



$$\hat{x}|x_i\rangle = x_i |x_i\rangle$$

Ortsdarstellung: $\langle x|x_i\rangle = \delta(x - x_i)$ Dirac'sche Deltafunktion^(*)

vollständig lokalisierte Funktion!

^(*) präzisere Beschreibung: "Delta-Distribution" . . . verallgemeinerter Hilbertraum erforderlich!

Skalarprodukt

$$\langle \chi | \psi \rangle = \chi^\dagger \psi = \begin{pmatrix} \chi^*(x_1) & \chi^*(x_2) & \dots & \chi^*(x_N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \vdots \\ \psi(x_N) \end{pmatrix}$$

$$= \sum_{i=1}^N \chi^*(x_i) \psi(x_i)$$

$$= \int dx \chi^*(x) \psi(x) \quad \text{im Kontinuumslimites}$$

$$\langle \chi | \psi \rangle = 0 \quad \text{wenn Funktionen } \chi \text{ und } \psi \text{ orthogonal}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = ||\psi||^2 = \sum_i \psi(x_i)^* \psi(x_i) = \sum_i |\psi(x_i)|^2 \quad \text{Normquadrat}$$

Normierung der Wellenfunktion

$$\begin{array}{lcl}
 \langle \psi | & \longrightarrow & \left(\psi^*(x_1) \quad \psi^*(x_2) \quad \dots \quad \psi^*(x_N) \right) \\
 \langle \psi | & = & \sum_{i=1}^N \langle x_i | \psi^*(x_i)
 \end{array}
 \left| \right.
 \begin{array}{lcl}
 | \psi \rangle & \longrightarrow & \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \vdots \\ \psi(x_N) \end{pmatrix} \\
 | \psi \rangle & = & \sum_{i=1}^N \psi(x_i) | x_i \rangle
 \end{array}$$

$$\text{Normquadrat: } \langle \psi | \psi \rangle = \left(\psi^*(x_1) \quad \psi^*(x_2) \quad \dots \quad \psi^*(x_N) \right) \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \vdots \\ \psi(x_N) \end{pmatrix}$$

$$= \sum_{i=1}^N \psi_i^*(x_i) \psi_i(x_i) \longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^*(x) \psi(x)$$

Normierung der Wellenfunktion, Forts.

Die Wellenfunktion ist **quadratintegrabel**:

$$||\psi||^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \psi(x) = 1$$

Orts-/Impulseigenfunktionen: Orthonormierung über **Dirac-Funktionen**:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} e^{ik'x} = 2\pi \delta(k - k')$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) \delta(x - x'_0) = \delta(x_0 - x'_0)$$

Darstellung in einer Basis – allgemein

- Set von **Basisvektoren** (im Allg. unendlich-dimensional),
z.B. Eigenfunktionen des Ortsoperators: $\{|x_n\rangle\}$
oder Eigenfunktionen des Hamiltonoperators: $\{|\varphi_n\rangle\}$
- **Darstellung des Zustandsvektors $|\psi\rangle$ in der gewählten Basis:**

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle &= \sum_{k=1}^{K=\infty} c_k |\varphi_k\rangle & c_n &= \langle \varphi_n | \psi \rangle \\
 &\equiv \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} & c_n &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

- Vektordarstellung nur exakt, wenn die Basis **vollständig** ist

Berechnung der Entwicklungskoeffizienten

- mögliche Basisfunktionen: z.B. Energieeigenfunktionen (i. Allg.: vollständiger Satz **orthogonaler** bzw. **orthonormierter** Funktionen)
- in der Praxis: alle Funktionen in Ortsdarstellung

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |\varphi_k\rangle$$

$$c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$$

$$= \varphi_n^\dagger \psi = \left(\varphi_n^*(x_1) \quad \varphi_n^*(x_2) \quad \dots \quad \varphi_n^*(x_N) \right) \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \vdots \\ \psi(x_N) \end{pmatrix}$$

$$c_n = \int dx \varphi_n^*(x) \psi(x) \quad \text{(im Kontinuumslimit)}$$

Bemerkung

- Beispiel: Energieeigenfunktionen (z.B. des harmonischen Oszillators) bilden einen **vollständigen Satz orthogonaler Funktionen**:

$$\int dx \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) = \delta_{nm}$$

in “bra-ket”-Notation: $\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$

- **Vollständigkeitsrelation**

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \hat{1}$$

garantiert, dass die Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion ψ in der Basis der φ_n 's die Wellenfunktion exakt reproduziert:

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |\varphi_n\rangle = |\psi\rangle$$

Projektoren & Vollständigkeitsrelation

- $|x_i\rangle =$ **Basisvektor am Ort x_i**
- $\langle x_i|x_j\rangle = \delta_{ij}$ **Orthonormierung**

$$\text{z.B. } \langle x_1|x_2\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

- $|x_i\rangle\langle x_i|$ **Projektor (“ket-bra”) auf den Basisvektor am Ort x_i**

$$\text{z.B. } |x_2\rangle\langle x_2| = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{15}$$

Vollständigkeitsrelation

- Summe über alle Projektoren = Einheitsmatrix

$$\sum_{i=1}^N |x_i\rangle\langle x_i| = 1$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \dots = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \psi(x_3) \\ \psi(x_4) \\ \psi(x_5) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \psi(x_3) \\ \psi(x_4) \\ \psi(x_5) \end{pmatrix}$$