TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

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

<u>Praktikumsbetreuung:</u>

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

Operatoren, Darstellung in einer Basis, Hermitizität

$$\hat{\boldsymbol{A}} \qquad \boldsymbol{A}_{ij} \qquad \boldsymbol{A}^{\dagger}_{ij} \qquad \ldots$$

Operatoren

$\hat{O}|\psi\rangle = |\chi\rangle$

- der Operator $\hat{O}$ agiert auf den Zustand $|\psi\rangle$ und konvertiert diesen in den Zustand $|\chi\rangle$
- wenn $|\psi\rangle$ eine Eigenfunktion des Operators $\hat{O}$ ist, so gilt: $\hat{O}|\psi\rangle = \omega|\psi\rangle$
- der Operator $\hat{O}$ heisst linear, wenn $\hat{O}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{O}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{O}|\psi_2\rangle$
- Produkt zweier Operatoren: $(\hat{O}\hat{P})|\psi\rangle = \hat{O}(\hat{P}|\psi\rangle)$
- Kommutator: $[\hat{O}, \hat{P}] = \hat{O}\hat{P} - \hat{P}\hat{O}$

Erwartungswerte

wenn sich das System *nicht* in einem Eigenzustand befindet, können wir nur "Erwartungswerte" = Mittelwerte bestimmen:

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

- **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 $\{|\psi_n\rangle\}$:**

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n c_n |\psi_n\rangle \\ \langle \hat{O} \rangle &= \sum_n c_n^* c_n \omega_n \equiv \sum_n P_n\, \omega_n \end{aligned}$$

Beispiel Schrödinger-Katze

- $\boxed{\hat{Z}_{\text{cat}} \text{ sei der Zustandsoperator für die Schrödinger-Katze}}$
- **zwei Eigenwerte: alive, dead**
- **entsprechende Eigenfunktionen: $|\text{alive}\rangle$, $|\text{dead}\rangle$**
- **so dass**

  $$\hat{Z}_{\text{cat}}|\text{alive}\rangle = \text{alive}\,|\text{alive}\rangle$$

  $$\hat{Z}_{\text{cat}}|\text{dead}\rangle = \text{dead}\,|\text{dead}\rangle$$

- **dagegen sind Überlagerungszustände *keine* Eigenfunktionen des Operators $\hat{Z}_{\text{cat}}$. So gilt für $|\Psi_{\text{cat}}\rangle = 1/\sqrt{2}\left(|\text{alive}\rangle + |\text{dead}\rangle\right)$:**

  $$\hat{Z}_{\text{cat}}|\Psi_{\text{cat}}\rangle \neq \text{const}\,|\Psi_{\text{cat}}\rangle \qquad \text{“unscharfer” Zustand}$$

Kommutatoren & Unschärferelation

- Wenn zwei Operatoren keine gemeinsamen Eigenfunktionen haben, kommutieren sie nicht, d.h. ihre Wirkung auf die Wellenfunktion hängt von der Reihenfolge ab:

  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$

- Für diesen Fall lässt sich zeigen:

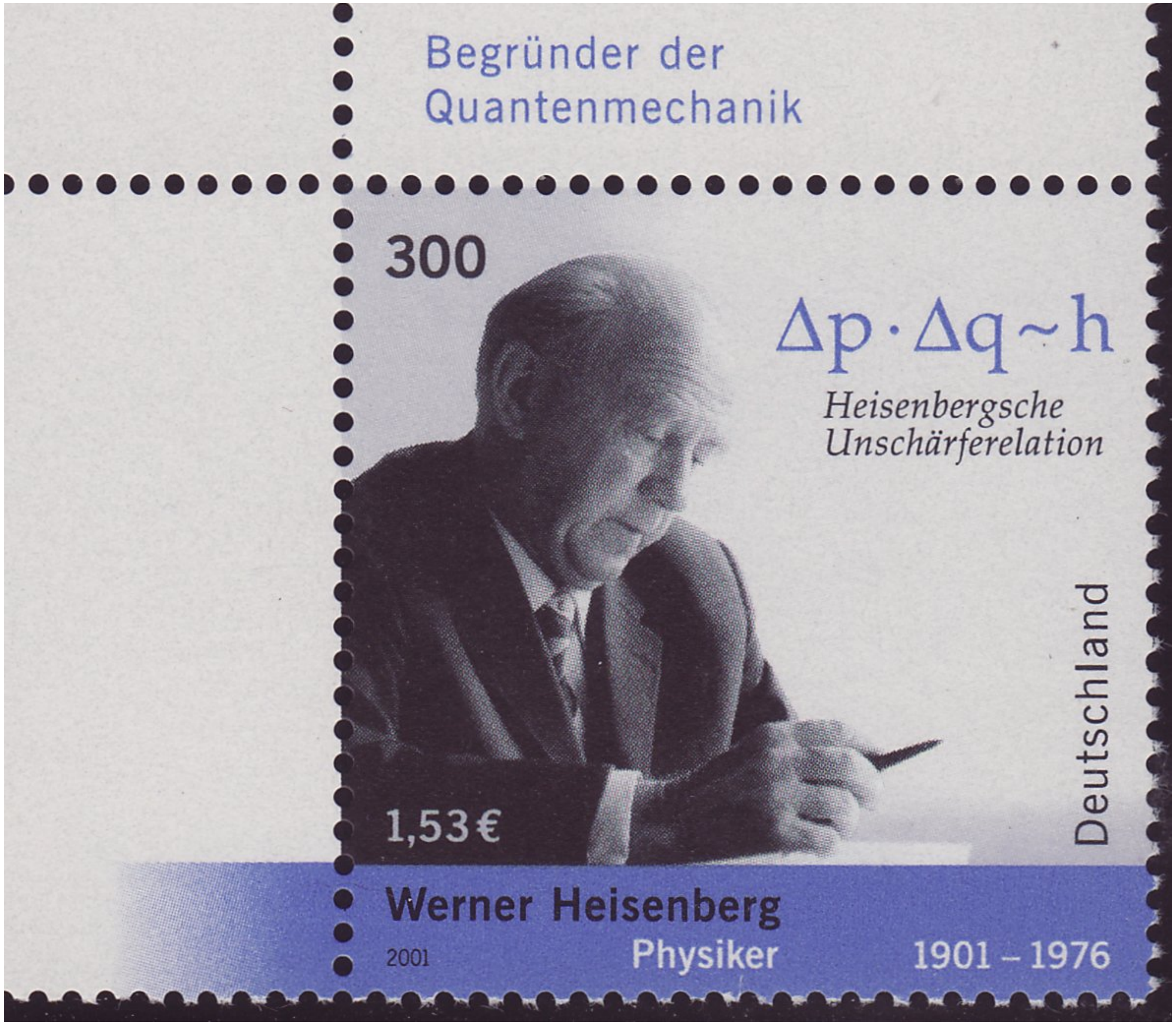
  $\Delta A \, \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$

  wobei $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ = Standardabweichung und $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]$

- Spezialfall: Ort/Impuls können nicht gleichzeitig festgelegt werden:

  $\Delta x \, \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$

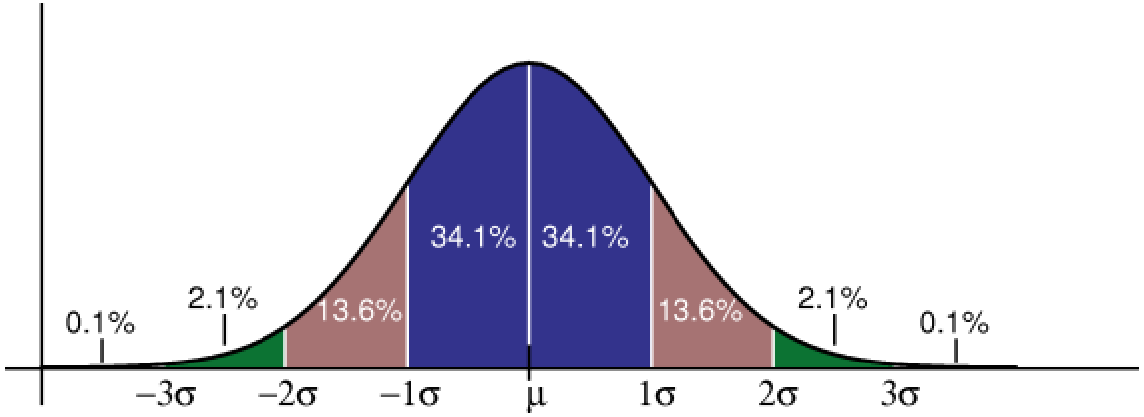
Unschärferelation



Unschärferelation, Forts.

Die Unschärferelation impliziert, dass die Standardabweichungen bzgl. der Variablen ("Observablen") A und B (z.B. x und p) nicht unabhängig voneinander sind.

z.B.: $\delta p \geq (\frac{1}{2})\hbar/\delta x$



μ **= Mittelwert,** σ **= Standardabweichung (in unserer Notation:** Δ**)**

Darstellung von Operatoren

$\hat{O}|\psi\rangle = |\chi\rangle$

- wenn $|\psi\rangle$ und $|\chi\rangle$ in derselben Basis $\{|\varphi_n\rangle\}$ entwickelt werden,

  $|\psi\rangle = \sum_n c_n|\varphi_n\rangle \qquad |\chi\rangle = \sum_n d_n|\varphi_n\rangle$

  lässt sich $\hat{O}$ in derselben Basis schreiben,

  $(\hat{O})_{nm} = \langle\varphi_n|\hat{O}|\varphi_m\rangle$

- man erhält die Matrixgleichung$^{(*)}$

  $\boxed{\mathbf{Oc} = \mathbf{d}}$

$^{(*)}$ ***Zur Herleitung: Benutzung der Vollständigkeitsrelation!***

Darstellung von Operatoren, Forts.

$\hat{O}|\psi\rangle = |\chi\rangle$ $\qquad |\psi\rangle = \sum_n c_n|\varphi_n\rangle \qquad |\chi\rangle = \sum_n d_n|\varphi_n\rangle$

$$\boxed{\mathbf{Oc} = \mathbf{d}}$$

$$\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} & O_{14} & O_{15} \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} & O_{24} & O_{25} \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} & O_{34} & O_{35} \\ O_{41} & O_{42} & O_{43} & O_{44} & O_{45} \\ O_{51} & O_{52} & O_{53} & O_{54} & O_{55} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ d_4 \\ d_5 \end{pmatrix}$$

$O_{ij} = \langle\phi_i|\hat{O}|\phi_j\rangle$ **Matrixelement des Operators** $\hat{O}$

Adjungierte Operatoren & adjungierte Matrixform

$\langle\psi|\hat{O}^\dagger = \langle\chi|$ $\qquad$ $\langle\psi| = \sum_n \langle\varphi_n|c_n^*$ $\qquad$ $\langle\chi| = \sum_n \langle\varphi_n|d_n^*$

$\hat{O}^\dagger$: **adjungierter Operator — wirkt "nach links"!**

$$\boxed{(\mathbf{Oc})^\dagger = \mathbf{d}^\dagger \qquad \textbf{oder} \qquad \mathbf{c}^\dagger\mathbf{O}^\dagger = \mathbf{d}^\dagger}$$

$$\begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & c_3^* & c_4^* & c_5^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O_{11}^* & O_{21}^* & O_{31}^* & O_{41}^* & O_{51}^* \\ O_{12}^* & O_{22}^* & O_{32}^* & O_{42}^* & O_{52}^* \\ O_{13}^* & O_{23}^* & O_{33}^* & O_{43}^* & O_{53}^* \\ O_{14}^* & O_{24}^* & O_{34}^* & O_{44}^* & O_{54}^* \\ O_{15}^* & O_{25}^* & O_{35}^* & O_{45}^* & O_{55}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1^* & d_2^* & d_3^* & d_4^* & d_5^* \end{pmatrix}$$

Adjungierter Operator – Matrixform

$$\begin{pmatrix} O^\dagger_{11} & O^\dagger_{12} & O^\dagger_{13} & O^\dagger_{14} & O^\dagger_{15} \\ O^\dagger_{21} & O^\dagger_{22} & O^\dagger_{23} & O^\dagger_{24} & O^\dagger_{25} \\ O^\dagger_{31} & O^\dagger_{32} & O^\dagger_{33} & O^\dagger_{34} & O^\dagger_{35} \\ O^\dagger_{41} & O^\dagger_{42} & O^\dagger_{43} & O^\dagger_{44} & O^\dagger_{45} \\ O^\dagger_{51} & O^\dagger_{52} & O^\dagger_{53} & O^\dagger_{54} & O^\dagger_{55} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} O^*_{11} & O^*_{21} & O^*_{31} & O^*_{41} & O^*_{51} \\ O^*_{12} & O^*_{22} & O^*_{32} & O^*_{42} & O^*_{52} \\ O^*_{13} & O^*_{23} & O^*_{33} & O^*_{43} & O^*_{53} \\ O^*_{14} & O^*_{24} & O^*_{34} & O^*_{44} & O^*_{54} \\ O^*_{15} & O^*_{25} & O^*_{35} & O^*_{45} & O^*_{55} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} c^*_1 & c^*_2 & c^*_3 & c^*_4 & c^*_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O^\dagger_{11} & O^\dagger_{12} & O^\dagger_{13} & O^\dagger_{14} & O^\dagger_{15} \\ O^\dagger_{21} & O^\dagger_{22} & O^\dagger_{23} & O^\dagger_{24} & O^\dagger_{25} \\ O^\dagger_{31} & O^\dagger_{32} & O^\dagger_{33} & O^\dagger_{34} & O^\dagger_{35} \\ O^\dagger_{41} & O^\dagger_{42} & O^\dagger_{43} & O^\dagger_{44} & O^\dagger_{45} \\ O^\dagger_{51} & O^\dagger_{52} & O^\dagger_{53} & O^\dagger_{54} & O^\dagger_{55} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d^*_1 & d^*_2 & d^*_3 & d^*_4 & d^*_5 \end{pmatrix}$$

Adjungierte Operatoren

- der zum Operator $\hat{\Omega}$ adjungierte Operator $\hat{\Omega}^\dagger$ ist so definiert, dass folgende Relation erfüllt ist:

  $$\langle(\hat{\Omega}^\dagger\psi_i)|\psi_j\rangle = \langle\psi_i|(\hat{\Omega}\psi_j)\rangle$$

  in Matrixnotation:

  $$\Omega^\dagger_{ij} = \Omega^*_{ji}$$

- alternative Notation:

  $$\langle\psi_i|\hat{\Omega}^\dagger|\psi_j\rangle = \langle\psi_i|\hat{\Omega}|\psi_j\rangle$$

  wobei $\hat{\Omega}^\dagger$ auf den bra-Vektor wirkt ("nach links"), während $\hat{\Omega}$ auf den ket-Vektor wirkt ("nach rechts").

Hermitesche Operatoren

- Hermitesche Operatoren sind selbst-adjungiert: $\hat{\Omega} = \hat{\Omega}^\dagger$

$$
\begin{aligned}
(\hat{\Omega}^\dagger)_{ij} &= (\hat{\Omega})_{ij} \\
\Omega^*_{ji} &= \Omega_{ij}
\end{aligned}
$$

- in Matrixform:

$$
\Omega = \begin{pmatrix}
\Omega_{11} & \Omega_{12} & \Omega_{13} & \Omega_{14} & \Omega_{15} \\
\Omega_{21} & \Omega_{22} & \Omega_{23} & \Omega_{24} & \Omega_{25} \\
\Omega_{31} & \Omega_{32} & \Omega_{33} & \Omega_{34} & \Omega_{35} \\
\Omega_{41} & \Omega_{42} & \Omega_{43} & \Omega_{44} & \Omega_{45} \\
\Omega_{51} & \Omega_{52} & \Omega_{53} & \Omega_{54} & \Omega_{55}
\end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
\Omega_{11} & \Omega_{12} & \Omega_{13} & \Omega_{14} & \Omega_{15} \\
\Omega^*_{12} & \Omega_{22} & \Omega_{23} & \Omega_{24} & \Omega_{25} \\
\Omega^*_{13} & \Omega^*_{23} & \Omega_{33} & \Omega_{34} & \Omega_{35} \\
\Omega^*_{14} & \Omega^*_{24} & \Omega^*_{34} & \Omega_{44} & \Omega_{45} \\
\Omega^*_{15} & \Omega^*_{25} & \Omega^*_{35} & \Omega^*_{45} & \Omega_{55}
\end{pmatrix}
$$

- Spezialfall reeller Matrixelemente: Die Matrix ist reell-symmetrisch

Hermitesche Operatoren

- Hermitesche Operatoren sind selbst-adjungiert: $\hat{\Omega} = \hat{\Omega}^\dagger$

$$\begin{aligned} (\hat{\Omega}^\dagger)_{ij} &= (\hat{\Omega})_{ij} \\ \Omega^*_{ji} &= \Omega_{ij} \end{aligned}$$

- in Integralform:

$$\int dx\ \psi_i^* \hat{\Omega} \psi_j = \left\{ \int dx\ \psi_j^* \hat{\Omega} \psi_i \right\}^*$$

- in bra-ket-Schreibweise:

$$\langle \psi_i | \hat{\Omega} | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \hat{\Omega} | \psi_i \rangle^*$$

oder: $\langle \psi_i | (\hat{\Omega} \psi_j) \rangle = \langle (\hat{\Omega} \psi_i) | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | (\hat{\Omega} \psi_i) \rangle^*$

- Hermitesche Operatoren kann man “symmetrisch” nach links und rechts anwenden

- **Ortsoperator:**

$$
\begin{aligned}
\langle\psi_i|\hat{x}|\psi_j\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_i^*(x) x \psi_j(x) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ (x\psi_i)^* \psi_j(x) = (\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_j^*(x)(x\psi_i))^*
\end{aligned}
$$

- **Impulsoperator:**

$$
\begin{aligned}
\langle\psi_i|\hat{p}|\psi_j\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_i^*(x) \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi_j(x) \\
&= (\frac{\hbar}{i})\Big\{-\int_{-\infty}^{\infty} dx\ (\frac{\partial}{\partial x}\psi_i(x))^*\psi_j(x) + \psi_i^*(x)\psi_j(x)\Big|_{-\infty}^{\infty}\Big\} \\
&= (\frac{\hbar}{i})^* \int_{-\infty}^{\infty} dx\ (\frac{\partial}{\partial x}\psi_i(x))^*\psi_j(x) = \Big(\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_j^*(x)(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi_i(x))\Big)^*
\end{aligned}
$$

  - **NB: Der Differentialoperator $\partial/\partial x$ ist *kein* hermitescher Operator!**

Hermitesche Operatoren, Forts.

- Alle zu den üblichen Observablen gehörigen Operatoren sind hermitesch: Ort, Impuls, Energie, . . .

- $\boxed{\text{Eigenwerte sind reell}}$

$$
\begin{aligned}
\hat{O}|\psi_n\rangle &= \omega_n|\psi_n\rangle \\
\omega_n &= \langle\psi_n|\hat{O}|\psi_n\rangle = \langle\psi_n|\hat{O}^\dagger|\psi_n\rangle = \omega_n^*
\end{aligned}
$$

Da $\omega_n = \omega_n^*$, müssen $\{\ \omega_n\ \}$ reell sein

Hermitesche Operatoren, cont'd

- $\boxed{\textbf{Eigenfunktionen sind orthogonal}}$

$$\hat{O}|\psi_n\rangle = \omega_n|\psi_n\rangle$$

multipliziere von links mit $\langle\psi_m|$:

$$\langle\psi_m|\hat{O}|\psi_n\rangle = \omega_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle \qquad (1)$$

analog für die adjungierte Gleichung:

$$\begin{aligned} \langle\psi_m|\hat{O}^\dagger &= \langle\psi_m|\omega_m \\ \langle\psi_m|\hat{O}^\dagger|\psi_n\rangle &= \langle\psi_m|\psi_n\rangle\omega_m \qquad (2) \end{aligned}$$

subtrahiere (2) von (1):

$(\omega_n - \omega_m)\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$ **erfüllt, wenn Eigenfunktionen orthogonal**

Hermitesche Operatoren, cont'd

- Eigenfunktionen hermitescher Operatoren konstituieren ein

  $\boxed{\text{vollständiges, normiertes Orthogonalsystem}}$

- **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:

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

Hermitesche Operatoren, cont'd

- **Matrixdarstellung eines hermiteschen Operators in der Eigenfunktionsbasis ist diagonal:**

  $$\langle \psi_n | \hat{O} | \psi_m \rangle = \omega_n \delta_{nm}$$

- **vgl. allgemeine Basis:**

  $$\langle \chi_n | \hat{O} | \chi_m \rangle \neq 0 \quad n \neq m$$

- **Lösung des Eigenwertproblems durch Diagonalisierung von O:**

  $$\begin{aligned} U^\dagger O U &= \Omega \\ O U &= U \Omega \end{aligned}$$