

2 Grundbegriffe der Quantenmechanik

Die klassische Mechanik und Elektrodynamik, deren Begriffe aus der uns anschaulich zugänglichen Welt stammen, können grundlegende Phänomene in atomar-molekularen Dimensionen nicht beschreiben. Es mussten daher, als das klar wurde, neue Bewegungsgesetze gesucht werden, die insbesondere den rätselhaften Dualismus von Welle einerseits und Teilchen andererseits, der sich bei Elektronen, aber auch bei Atomkernen, ganzen Atomen und anderen Mikropartikeln zeigt, berücksichtigen können. Einfache Modifizierungen oder Ergänzungen der klassischen Theorie erwiesen sich als nicht ausreichend.

Im vorliegenden Kapitel werden die daraufhin um 1925 formulierten neuen, *quantenmechanischen Bewegungsgesetze* schrittweise eingeführt. Es kann sich nicht um eine Herleitung handeln, denn von der klassischen Theorie, die dabei natürlich den Ausgangspunkt bildet und die erfahrungsgemäß für Objekte und Phänomene in räumlichen Dimensionen der Größenordnung cm und darüber gilt, kann man nicht auf eine tieferliegende, allgemeinere Theorie rückschließen – umgekehrt aber muss sich die klassische Theorie als Grenzfall der mikroskopischen Theorie ergeben.

Es gibt verschiedene Wege, um zur Quantenmechanik zu kommen. Wir geben hier einem intuitiv-heuristischen Zugang unter Verwendung von Plausibilitätsargumenten den Vorzug, da ein solcher gerade für Studierende aus einem traditionell phänomenologisch orientierten Fach, wie es die Chemie ist, einigermaßen anschaulich und mit den vorhandenen physikalischen Vorkenntnissen relativ leicht nachvollziehbar ist. Dabei lehnen wir uns an die im ersten Band des Lehrgangs "Quantenchemie" [I.4a] gegebene Darstellung an.

2.1 Heuristischer Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik

2.1.1 Welle-Teilchen-Dualismus: Wellenbeschreibung von Teilchenbewegungen

Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen ist die Hypothese von L. de Broglie (s. Abschn. 1.2.2), der zufolge die Bewegung eines (Mikro-) Teilchens mit der Ausbreitung einer Welle zu verknüpfen ist. Wir stellen diese Verknüpfung her, ohne uns zunächst darüber Gedanken zu machen, was genau die Welle bedeuten und wie sie bestimmt werden könnte.

Nehmen wir als einfachsten denkbaren Fall die kräftefreie Bewegung eines Teilchens der Masse m (etwa die Bewegung eines Elektrons). Nach der klassischen nichtrelativistischen Theorie würde die Bewegung geradlinig in einer Richtung, die wir durch einen Einheitsvektor \mathbf{n} angeben, mit gleichbleibender Geschwindigkeit $\mathbf{u} = u\mathbf{n}$ ablaufen (s. Anhang A2.1). Zur Charakterisierung der Bewegung verwenden wir die beiden mechanischen Kenngrößen Energie (im betrachteten Fall handelt es sich um rein kinetische Energie) $E = mu^2/2$ (mit $u \equiv |\mathbf{u}|$) und Impuls $\mathbf{p} = m\mathbf{u}$. Von den in Frage kommenden Wellen (s. Anhang A6) scheint zur vorliegenden Situation am ehesten eine ebene harmonische Welle zu passen, die sich in Bewegungs-

richtung \mathbf{n} des Teilchens ausbreitet, also (abgesehen von einem Amplitudenfaktor) in der allgemeinen komplexen Schreibweise (A6.11):

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (2.1)$$

mit den für die Welle charakteristischen Größen Wellenzahlvektor \mathbf{k} und Kreisfrequenz ω , die über die Beziehungen (A6.8) und (A6.9),

$$\mathbf{k} = (2\pi / \lambda)\mathbf{n}, \quad (2.2a)$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad (2.2b)$$

durch die Wellenlänge λ und die Frequenz ν gegeben sind. Gemäß der de-Brogli'schen Hypothese müssten die Wellenparameter \mathbf{k} und ω mit den mechanischen Parametern Impuls und Energie, \mathbf{p} und E , zusammenhängen. Für die skalaren Größen ω und E liegt die Verknüpfung auf der Hand, wenn wir die Gültigkeit der Planckschen Formel (1.5) annehmen: $E = \hbar\omega = h\nu$. Für die Vektoren \mathbf{k} und \mathbf{p} setzte de Broglie eine analoge Beziehung an, nämlich $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = (h/\lambda)\mathbf{n}$ mit $\mathbf{n} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$. So bildet die vermittelt

$$\lambda = h/|\mathbf{p}| \quad (2.3)$$

durch den Betrag $|\mathbf{p}|$ des Teilchenimpulses \mathbf{p} bestimmte *de-Broglie-Wellenlänge* zusammen mit der Planckschen Beziehung (1.5) eine erste, noch provisorische Brücke von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik:

Teilchen	Verknüpfung	Welle
E	$E = \hbar\omega = h\nu$ (Planck-Beziehung)	$\nu; \omega = 2\pi\nu$
$\mathbf{u}; \mathbf{p}$	$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = (h/\lambda)(\mathbf{k}/ \mathbf{k})$ (de-Broglie-Beziehung)	$\lambda; \mathbf{k} = (2\pi/\lambda)\mathbf{n}$

Damit lässt sich die ebene Welle (2.1) vollständig durch klassisch-mechanische Größen ausdrücken:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp[(i/\hbar)(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)] \quad (2.1')$$

Nehmen wir den eben gefundenen Zusammenhang ernst, so ergeben sich sofort wichtige Schlussfolgerungen: Beim Welle-Teilchen-Dualismus der elektromagnetischen Strahlung spielen die Wellenaspekte (Interferenz, Beugung) dann keine Rolle, wenn sich die optischen Eigenschaften des Mediums, in dem sich die Strahlung ausbreitet, über Distanzen von mehreren Wellenlängen nicht wesentlich ändern. In diesem Falle kann man mit den Methoden der geometrischen Optik arbeiten und gewissermaßen Bahnen von "Lichtteilchen" konstruieren. Dementsprechend sollte bei der Teilchenbewegung die klassische Mechanik anwendbar sein, wenn sich das Potential (bzw. die wirkenden Kräfte), unter dessen Einfluss sich ein Teilchen bewegt, über mehrere de-Broglie-Wellenlängen wenig ändert. Tatsächlich sind die de-Broglie-Wellenlängen makroskopischer Körper (im Vergleich zu Abmessungen der Größenordnung cm) extrem klein: Für einen Kieselstein von 10 g Masse, der sich mit einer Geschwindigkeit

von 10 m/s bewegt, ergibt sich $\lambda \approx 7 \cdot 10^{-31}$ cm und ist somit völlig zu vernachlässigen. Hin- gegen besitzt ein Elektron (Masse $m = m_e = 0,91 \cdot 10^{-27}$ g) mit einer Geschwindigkeit von $7 \cdot 10^8$ cm/s (erreicht etwa nach Durchlaufen einer elektrischen Potentialdifferenz von 150 V) eine de-Broglie-Wellenlänge von rund 1 \AA – also von der gleichen Größenordnung wie ato- mare Strukturen, so dass die Welleneigenschaften im mikroskopischen Bereich eine wesentli- che Rolle spielen sollten (s. auch ÜA 2.2).

Wie bereits in Abschnitt 1.2.2 C erwähnt, wurde erst 1927 ein direkter experimenteller Beleg (Beugungserscheinungen) für die Wellennatur von Mikroteilchen gefunden und so die de- Broglie-Hypothese bestätigt. Etwa um die gleiche Zeit begann der Siegeszug der modernen Quantenmechanik, mit deren Formulierung sich die folgenden Abschnitte befassen.

2.1.2 Die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion

Fragen wir, was man sich unter einer solchen Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$, die man der Bewegung eines Teilchens zuordnet, vorzustellen hat, so wäre eine naheliegende Vermutung die, dass die *Intensität* $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \equiv \psi(\mathbf{r}, t) \cdot \psi^*(\mathbf{r}, t)$ der Welle (s. Anhang A6) ein Maß für die Materie- dichte am Ort \mathbf{r} zur Zeit t darstellt. Nun ist aber jede Welle aufteilbar; bei einer de-Broglie- Welle kann eine solche Aufteilung etwa durch Beugung an einem Kristallgitter und Ausblen- dung einzelner Bereiche der gebeugten Welle erreicht werden. Damit gerät man sofort in Widerspruch zur oben angenommenen Vorstellung, denn zumindest in den hier relevanten Energiebereichen hat sich ein Elektron stets als nicht teilbar erwiesen, es tritt nur als Ganzes in Erscheinung.

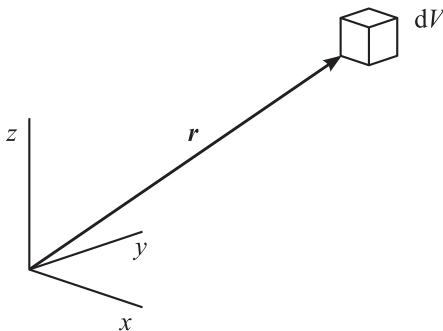


Abb. 2.1
Zur Definition der Aufent-
wahrscheinlichkeit eines Mikroteilchens

Die Interpretation von de-Broglie-Wellen für Teilchen war daher lange umstritten; inzwischen hat man sich weitgehend auf eine *statistische Deutung* verständigt (fußend auf Überlegungen von M. Born 1926¹ u. a.): Demnach gibt der Ausdruck

$$dW = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV \quad (2.4)$$

¹ Born, M.: Quantenmechanik der Stoßvorgänge. Z. Phys. **38**, 803-827 (1926); id. Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik. Z. Phys. **40**, 167-192 (1927)

(vgl. Abb. 2.1) die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Teilchens an, also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das Teilchen zur Zeit t im Volumenelement dV am Ort \mathbf{r} befindet. Die Wellenintensität $|\rho(\mathbf{r}, t) \equiv |\psi(\mathbf{r}, t)|^2|$ ist demzufolge die **Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte** (s. Anhang A3.1.2) und die Wellenfunktion selbst die **Aufenthaltswahrscheinlichkeitsamplitude**. Diese Interpretation führt zwangsläufig dazu, dass die Wellenfunktion folgende Bedingungen erfüllen muss:

- 1) *Eindeutigkeit*,
- 2) *Stetigkeit* (d. h. keine Sprünge, keine Singularitäten)²
- 3) *Normierbarkeit* (Quadrat-Integrierbarkeit),

wobei die dritte Bedingung bedeutet, dass das Integral der Intensität $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ über den gesamten Raum einen endlichen Wert, und zwar den Wert 1, haben muss:

$$\int_{(\text{Raum})} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV = 1, \quad (2.5)$$

da die Summe der Wahrscheinlichkeiten über alle Volumenelemente dV (also die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden) natürlich gleich 1 ist.

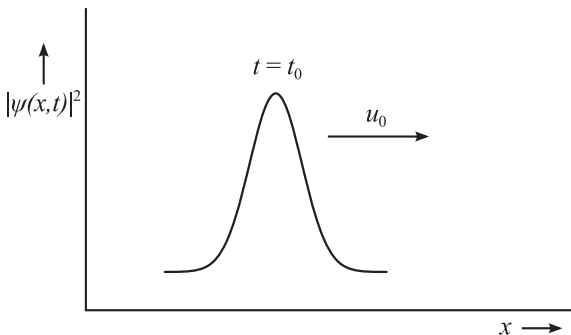


Abb. 2.2
Welle für eine Teilchenbewegung
in x -Richtung (schematisch)

Mit der Normierbarkeitsforderung geraten allerdings die Überlegungen aus Abschnitt 2.1 wieder ins Wanken: die dort angenommene ebene harmonische Welle, die der kräftefreien Bewegung eines Teilchens zugeordnet wurde, ist offenbar nicht brauchbar, denn die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ für die Wellenfunktion (2.1) bzw. (2.1') hat einen konstanten Wert; das aber bedeutet, dass das Teilchen überall im Raum mit der gleichen Wahrscheinlichkeit zu finden ist. Diese Wellenfunktion ist nicht normierbar, das Integral (2.5) divergiert: es wird unendlich groß. Eine Teilchenbewegung müsste anstatt dessen durch eine Welle beschrieben werden, die qualitativ etwa die in Ab. 2.2 (s. auch Abb. A6.1) dargestellte Form hat, in der also die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte deutlich in einem endlichen

² Diese Forderung muss sogar, wie wir noch sehen werden, verschärft werden: die Wellenfunktion hat zweifach stetig differenzierbar zu sein.

Raubereich konzentriert (*lokalisiert*) ist und sich mit der (klassischen) Geschwindigkeit u_0 des Teilchens fortbewegt.

Wellenpakete

Aus dem eben geschilderten Dilemma gibt es einen Ausweg, wenn wir annehmen, dass wie für alle Wellenerscheinungen auch für die de-Broglie-Wellen das **Superpositionsprinzip** gilt, dem zufolge Wellen sich beliebig überlagern und miteinander interferieren, sich gegenseitig verstärken oder schwächen können. Es sind also zur Beschreibung der Teilchenbewegung auch Linearkombinationen $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots$ von ebenen Wellen ψ_1, ψ_2, \dots in Betracht zu ziehen, aus denen, wie wir gleich sehen werden, solche Funktionen wie in Abb. 2.2 aufgebaut werden können.

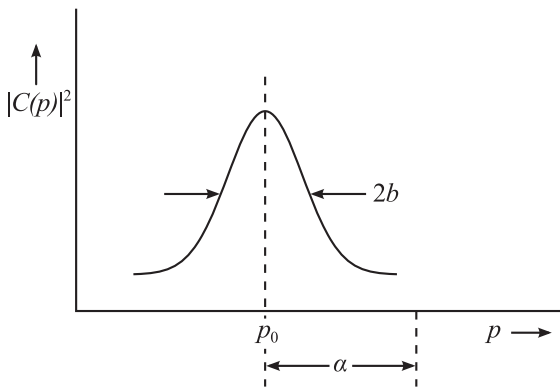


Abb. 2.3

Impulsverteilung für ein Wellenpaket (schematisch)

Wir beschränken uns wieder der Einfachheit halber auf nur eine räumliche Dimension (Koordinate x) und verfahren folgendermaßen: Es wird ein Satz ebener Wellen

$$\exp[i(px - E(p)t) / \hbar] \quad (2.6)$$

genommen, die sich durch den Wert des Impulses p unterscheiden; dabei sollen beliebige Impulswerte aus einem bestimmten Bereich der Breite 2α in der Umgebung von $p_0 = mu_0$ zugelassen werden (s. Abb. 2.3):

$$p_0 - \alpha \leq p \leq p_0 + \alpha \quad (\alpha > 0). \quad (2.7)$$

Die links stehenden Impulse gehören zu Wellen, die etwas langsamer sind als die Welle mit p_0 , rechts stehen Impulse zu etwas schnelleren Wellen. Jede dieser ebenen Wellen wird nun mit einem Amplitudenfaktor $C(p)$ multipliziert, der so beschaffen ist, dass er, wenn p nahe bei p_0 liegt, große Werte hat und nach den Grenzen des Bereichs (2.7) hin abnimmt, sich also z. B. wie eine Gauß-Funktion verhält:

$$C(p) = B \cdot \exp[-(p - p_0)^2 / 2b^2]; \quad (2.8)$$

der Parameter b ist ein Maß für die Breite der Verteilung (bei $p - p_0 = b$ ist $|C(p)|^2$ auf den e -ten Teil des Maximalwertes B^2 an $p = p_0$ abgeklungen), und der Faktor B hat, wenn

$|C(p)|^2$ auf 1 normiert ist, d. h. $\int_{-\infty}^{\infty} |C(p)|^2 dp = 1$, den Wert $b^{-1/2} \pi^{-1/4}$.

Die ebenen Wellen (2.6) werden nun mit den Faktoren (2.8) multipliziert und überlagert:

$$\Phi(x,t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \sum_p C(p) \exp [i(px - E(p)t) / \hbar], \quad (2.9)$$

wobei sich die Summe über alle p -Werte aus dem Intervall (2.7) erstreckt. Da es sich um eine kontinuierliche Menge von Impulsen p handelt, kann man von der Summe zum Integral übergehen. Außerdem werden, ohne einen wesentlichen Fehler zu machen, die Grenzen auf beliebig hohe p -Werte ausgeweitet ($\alpha \rightarrow \infty$):

$$\Phi(x,t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} C(p) \exp [i(px - E(p)t) / \hbar]; \quad (2.10)$$

der Faktor $(2\pi\hbar)^{-1/2} = h^{-1/2}$ dient der Normierung von $|\Phi|^2$ auf 1. Damit erhalten wir eine Wellenfunktion, die (wie wir noch sehen werden) alle gewünschten Eigenschaften besitzt, wenn auch in einer auf den ersten Blick komplizierten und ungewohnten Form. Die überlagerten Wellen interferieren: sie verstärken sich in einem bestimmten Raumbereich, während sie sich in anderen Raumbereichen schwächen. In Abb. 2.4 sind zwei Momentaufnahmen für eine Überlagerung (2.9) von sechs ebenen Wellen schematisch dargestellt.

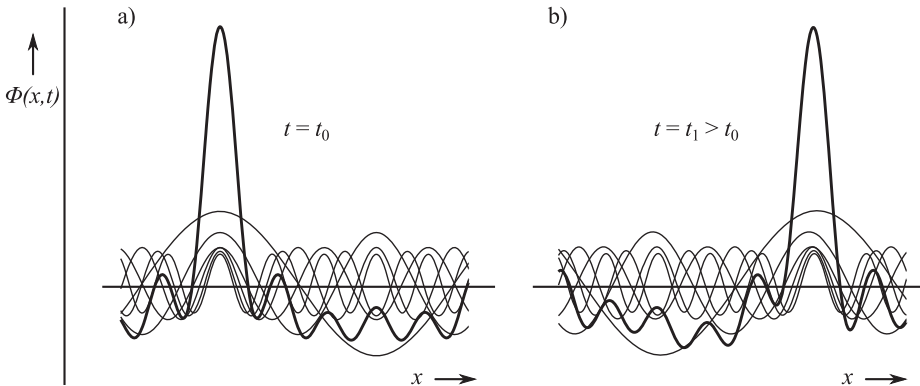


Abb. 2.4 Zwei Momentaufnahmen der Bewegung eines Wellenpakets aus sechs ebenen Wellen (berechnet von T. Ritschel, unveröffentlicht)

Die Ausführung der Integration (2.10) ist, wenn für $C(p)$ eine Gauß-Funktion (2.8) benutzt wird, nicht besonders schwierig; mit Hilfe einschlägiger Integraltafeln ergibt sich (die Rechnung übergehen wir):

$$\Phi(x,t) = A \left[1 + \left(i\hbar t / ma^2 \right) \right]^{-1/2} \times \exp \left\{ \left[- \left(x^2 / 2a^2 \right) + i(p_0 x - E_0 t) / \hbar \right] / \left[1 + \left(i\hbar t / ma^2 \right) \right] \right\} \quad (2.11)$$

mit dem Breitenparameter $a = \hbar/b$ und dem Normierungsfaktor $A = a^{-1/2} \pi^{-1/4}$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist

$$\begin{aligned} |\Phi(x,t)|^2 &\equiv \Phi(x,t)^* \Phi(x,t) \\ &= A^2 \left[1 + \left(\hbar^2 t^2 / m^2 a^4 \right) \right]^{-1/2} \exp \left\{ - (x - u_0 t)^2 / a^2 \left[1 + \left(\hbar^2 t^2 / m^2 a^4 \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Vergleichen wir mit der allgemeinen Form einer fortschreitenden Welle, Gleichung (A6.1), so haben wir damit im Wesentlichen eine Gauß-Funktion gebildet, deren Maximum sich mit der Geschwindigkeit u_0 in positiver x -Richtung bewegt. Dieses **Wellenpaket** kann wie beabsichtigt eine Teilchenbewegung repräsentieren, denn sie ist auf 1 normiert (und bleibt das auch im Verlauf der Bewegung), und ihre Intensität ist in der Umgebung des Punktes $x = u_0 t$ *lokalisiert*. Im Unterschied zur Phasengeschwindigkeit $u = p/m$ der einzelnen ebenen Welle (2.6) (s. Anhang A6) bezeichnet man die Geschwindigkeit $u_0 = p_0/m$, mit der sich das Wellenpaket (die "Wellengruppe") $\Phi(x,t)$ fortbewegt, als die *Gruppengeschwindigkeit*.

Im Nenner des Arguments der Exponentialfunktion und des Vorfaktors erscheint der Ausdruck $\left[1 + \left(\hbar^2 t^2 / m^2 a^4 \right) \right]^{1/2}$, der annähernd linear mit der Zeit t anwächst und dazu führt, dass die Breite des Maximums zunimmt und die Höhe abnimmt – das Wellenpaket zerfließt im Verlauf der Bewegung (s. Abb. 2.5). Die Ursache dafür ist klar: Die am Wellenpaket beteiligten ebenen Wellen mit Impulsen $p > p_0$ eilen voraus, die Anteile mit $p < p_0$ bleiben zurück. Dieses Zerfließen spielt für makroskopische Teilchen keine Rolle: Betrachten wir ein Teilchen der Masse 1 g lokalisiert mit $a = 1$ cm, so verdoppelt sich seine Lokalisierungsbreite erst im Laufe von ca. $5 \cdot 10^{19}$ Jahren! Für ein Elektron hingegen mit $a = 10^{-8}$ cm beträgt diese Zeitdauer nur $1,5 \cdot 10^{-16}$ s, ist also extrem kurz.

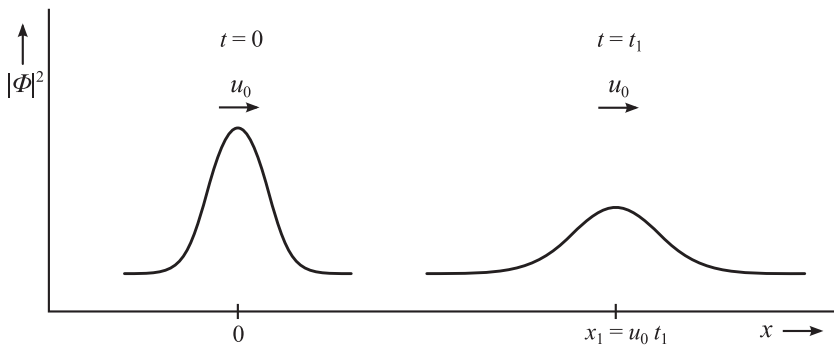


Abb. 2.5 Zerfließen eines Wellenpakets (schematisch)

Anmerkung: Mathematisch gesehen haben wir es bei dem Ausdruck (2.10) mit einem Fourier-Integral zu tun (s. hierzu etwa [II.1], Abschn. 6.7.3.). Zwischen den Funktionen $\Phi(x,0)$ und $C(p)$ besteht eine Reziprozitätsbeziehung, sie sind durch eine *Fourier-Transformation* miteinander verknüpft. Hier haben

wir $C(p)$ als eine Gauß-Verteilung angesetzt, dann ergibt sich auch $\Phi(x,0)$ im Wesentlichen als eine reine Gauß-Funktion. Dass beide Funktionen eines solchen Fourier-Transformiertenpaares vom gleichen Typ sind, gilt nicht allgemein; für andere Formen von $C(p)$, die prinzipiell ebenfalls verwendet werden könnten, wäre das nicht der Fall, qualitativ aber würde man analoge Resultate erhalten. Die Wahl der Funktion $C(p)$, die "Präparation der Wellenpakets", hängt von der zu beschreibenden experimentellen Situation ab.

2.1.3 Formulierung der Schrödinger-Gleichung

Der Ausbau der de-Broglie-Hypothese zu einer Theorie erfordert das Aufsuchen einer Bestimmungsgleichung für die Wellenfunktion. Das müsste, wie auch für Wellen anderer Art, eine *partielle Differentialgleichung (zweiter Ordnung)* sein, denn wir haben es mit mindestens zwei Freiheitsgraden (für den Ort und für die Zeit) zu tun. Weiterhin muss es sich um eine *lineare Differentialgleichung* handeln, damit das Superpositionsprinzip gilt.

Beginnen wir wieder mit der einfachsten Situation, der kräftefreien eindimensionalen Bewegung, und nehmen wir zur Beschreibung eine ebene harmonische Welle (2.6). Finden wir dann eine lineare Differentialgleichung, die diese Welle als Lösung hat, dann sind damit auch Wellenpakete als Überlagerungen solcher ebener Wellen mögliche Lösungen. Beim Aufsuchen einer geeigneten Wellengleichung können wir, von der klassischen Theorie herkommend, nur heuristisch vorgehen, gewissermaßen sinnvoll raten, denn die gesuchte Theorie ist allgemeiner als die klassische und lässt sich deswegen aus dieser nicht herleiten. Wohl aber muss sich die klassische Theorie als Grenzfall der quantenmechanischen Theorie ergeben. Ob wir das alles dann richtig gemacht haben, hat sich am praktischen Erfolg zu erweisen.

Es lassen sich zahlreiche lineare partielle Differentialgleichungen finden, welche die ebenen harmonischen Wellen (2.6) als Lösungen haben, z. B.

$$\left\{ \partial^2 / \partial x^2 - (p/E)^2 \partial^2 / \partial t^2 \right\} \psi(x,t) = 0, \quad (2.13)$$

$$\left\{ -(\hbar^2 / 2m) \partial^2 / \partial x^2 + (\hbar/i) \partial / \partial t \right\} \psi(x,t) = 0 \quad (2.14)$$

und andere, wie man durch Einsetzen des Ausdrucks (2.6) leicht sieht. Die erste dieser Gleichungen, (2.13), enthält die Plancksche Konstante h bzw. \hbar nicht und kommt schon deshalb sicher nicht in Frage. Die zweite Gleichung, (2.14), führt, wenn $\psi(x,t)$ aus Gleichung (2.6) eingesetzt wird, auf

$$\left\{ (p^2 / 2m) - E \right\} \psi(x,t) = 0,$$

und nach Division durch $\psi(x,t)$ (was erlaubt ist, da die exp-Funktion überall von Null verschieden ist) auf die Beziehung

$$\left\{ (p^2 / 2m) - E \right\} = 0. \quad (2.15)$$

Der Ausdruck $p^2/2m$ ist die kinetische Energie T des Teilchens. Wir erinnern nun daran, dass in der klassischen Mechanik der Energieausdruck $T + V$, geschrieben als Funktion von Impulsvariabler p und Ortsvariabler x , als *Hamilton-Funktion*

$$H(p, x) \equiv T(p) + V(x) \quad (2.16)$$

bezeichnet wird (s. Anhang A2.4). Im vorliegenden Fall der kräftefreien Bewegung gibt es kein Potential, d. h. $V(x) = 0$, und wir erhalten Gleichung (2.15) in der Form

$$H(p, x) - E = 0; \quad (2.17)$$

E ist der (bei der Bewegung konstante) Wert der gesamten Energie. Die Beziehung (2.17) ist nichts anderes als der klassische Energiesatz. Gehen wir nun diese Schritte rückwärts, so gelangen wir vom klassisch-mechanischen Energiesatz (an dem wir natürlich gern festhalten wollen), in der Form (2.15) geschrieben, durch die Ersetzungen

$$p \rightarrow (\hbar/i)(\partial/\partial x), \quad (2.18)$$

$$E \rightarrow -(\hbar/i)(\partial/\partial t) \quad (2.19)$$

zur Wellengleichung (2.14). Aus der klassischen Hamilton-Funktion $H(p, x)$ wird durch die Ersetzung (2.18) ein Differentialoperator, der **Hamilton-Operator** (gekennzeichnet als Operator durch ein Dach $\hat{}$ über dem H):

$$H(p, x) \rightarrow \hat{H}, \quad (2.20)$$

der im betrachteten einfachen Fall nur aus dem Operator der kinetischen Energie,

$$T(p) \rightarrow \hat{T} = -(\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2), \quad (2.21)$$

besteht, also

$$\hat{H} = -(\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2). \quad (2.22)$$

Die Wellengleichung (2.14) können wir damit in der Form

$$\{\hat{H} + (\hbar/i)(\partial/\partial t)\}\psi(x, t) = 0 \quad (2.23)$$

schreiben; man nennt diese Differentialgleichung die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung**. Sie kann nun unter Beachtung der Ersetzungsregeln (2.18) und (2.19) wie folgt leicht auf andere, kompliziertere Problemstellungen verallgemeinert werden.

• Eindimensionale Bewegung eines Teilchens mit Potential

Wenn auf ein Teilchen eine vom Ort x abhängige Kraft wirkt, die sich als negative Ableitung aus einem Potential $V(x)$ ergibt, $K(x) = -dV/dx$, dann wird nach dem gleichen Rezept verfahren: Man bildet die Hamilton-Funktion (2.16),

$$H(p, x) = (p^2/2m) + V(x), \quad (2.16')$$

schreibt den Energiesatz in der Form (2.17) auf, nimmt die Ersetzungen (2.18) und (2.19) vor, lässt den damit erhaltenen Operator auf eine Wellenfunktion $\psi(x, t)$ wirken und setzt den sich ergebenden Ausdruck gleich Null:

$$\left\{ -(\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2) + V(x) + (\hbar/i)(\partial/\partial t) \right\} \psi(x, t) = 0. \quad (2.24)$$

Das ist die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für die eindimensionale Bewegung eines Mikroteilchens der Masse m unter dem Einfluss eines Potentials $V(x)$.

Aus der Hamilton-Funktion (2.16') ist durch die Ersetzung (2.18) der für den vorliegenden Fall gültige Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\left(\hbar^2/2m\right)\left(\partial^2/\partial x^2\right) + V(x) \quad (2.25)$$

entstanden. Die in Operatorschreibweise formulierte zeitabhängige Schrödinger-Gleichung sieht ebenso aus wie (2.23).

• Dreidimensionale Bewegung eines Teilchens

Wir lassen nun die Beschränkung auf eine Bewegung längs einer Geraden (*eine* Koordinate x) fallen und berücksichtigen alle drei räumlichen Freiheitsgrade eines Teilchens. Zur Festlegung der Teilchenposition benutzen wir *kartesische Koordinaten* x , y und z , zusammengefasst zu einem Ortsvektor \mathbf{r} .

Für die kräftefreie Bewegung, ohne Potential also, nehmen wir als Wellenfunktion ebenfalls eine ebene harmonische Welle im dreidimensionalen Raum (s. Anhang A6.2.1):

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) &= \exp[(i/\hbar)(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \\ &= \exp[(i/\hbar)(p_x x + p_y y + p_z z - \omega t)] \end{aligned} \quad (2.26)$$

(wieder abgesehen von einem Vorfaktor). Sie ergibt sich als Lösung einer zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, die wir auf ganz analoge Weise erzeugen, wie das oben für nur eine Variable gemacht wurde: Die kinetische Energie T , ausgedrückt durch die kartesischen Komponenten p_x, p_y, p_z des Impulses, ist

$$T = p^2/2m = \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2m, \quad (2.27)$$

und anstelle der Ersetzungsregel (2.18) haben wir jetzt drei Ersetzungen vorzunehmen, eine für jede Impulskomponente:

$$p_x \rightarrow (\hbar/i)(\partial/\partial x), \quad (2.28a)$$

$$p_y \rightarrow (\hbar/i)(\partial/\partial y), \quad (2.28b)$$

$$p_z \rightarrow (\hbar/i)(\partial/\partial z); \quad (2.28c)$$

hinzu kommt wieder die Ersetzungsregel (2.19). Aus der Hamilton-Funktion $H = T$ wird der Hamilton-Operator

$$H \rightarrow \hat{H} = -\left(\hbar^2/2m\right)\left[\left(\partial^2/\partial x^2\right) + \left(\partial^2/\partial y^2\right) + \left(\partial^2/\partial z^2\right)\right] \quad (2.29)$$

und weiter:

$$H - E \rightarrow \hat{H} + (\hbar/i)(\partial/\partial t). \quad (2.30)$$

Lässt man diesen Differentialausdruck auf eine Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t) \equiv \psi(x, y, z, t)$ einwirken und setzt das Ganze gleich Null, so erhält man die für den Fall der kräftefreien Bewegung gültige Schrödinger-Gleichung:



<http://www.springer.com/978-3-658-00488-0>

Molekulare Theoretische Chemie

Eine Einführung

Zülicke, L.

2015, XXVIII, 1101 S. 179 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-00488-0