

4 Anwendungen

4.1 Der harmonische Oszillator (HO)

Schon im Mechanik-Kurs haben wir viel Zeit auf das Studium des HO aufgewandt, vgl. Mechanik 6. Kapitel. Die Tatsache, soviel Aufmerksamkeit einem Teilchen der Masse m , das von ein- oder zwei Federn (Konstante k) an feste Wände gebunden war, vgl. Fig. 6.1-6, 6.4-1, gewidmet zu haben, hat seine Erklärung in der Wichtigkeit, die der HO als Modell in allen Bereichen der Physik hat, die irgendwie mit Schwingungen zu tun haben.

Zum Beispiel wird der HO dazu benutzt, die Schwingungen der Atome in zweiatomigen Molekülen wie H_2 , HCl , CO usw. zu beschreiben. Auch bei der Untersuchung thermischer und akustischer Eigenschaften von Festkörpern greift man auf atomare Schwingungen zurück usw. (vgl. 4.3).

Ganz allgemein kann der HO bei der Beschreibung aller Systeme eingesetzt werden, in denen kleine Schwingungen um eine Gleichgewichtskonfiguration auftreten.

Die *Schrödingergleichung* für den HO mit $U(x) = k x^2/2$ lautet

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} k x^2 \right) \psi(x) = 0, \quad \text{mit } k = m\omega^2 \quad (1)$$

Um die Rechnungen zu vereinfachen, führen wir neue Einheiten für Länge und Energie ein:

$$x_0 = (\hbar/m\omega)^{1/2} \quad \text{und} \quad E_0 = \hbar\omega/2 \quad (2)$$

Ferner führen wir die folgenden dimensionslosen Variablen ein :

$$z := x/x_0 \quad \text{und} \quad w := E/E_0 = 2E/\hbar\omega \quad (3)$$

Mit der Kettenregel ergeben sich

$$d\psi/dx = d\psi/dz \cdot dz/dx = x_0^{-1} \cdot d\psi/dz$$

$$d^2\psi/dx^2 = d(d\psi/dx)/dz \cdot dz/dx = x_0^{-2} \cdot d^2\psi/dz^2$$

Mit diesen Beziehungen verwandelt sich (1) in die folgende –einfacher aussehende- Differenzialgleichung

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + (w - z^2)\psi(z) = 0 \quad (4)$$

Zur Veranschaulichung dieser Gleichung werden wir sie zunächst numerisch untersuchen. Anschließend folgt dann die analytische Standardlösung, die man in vielen Texten findet.

4.2 Numerische Analyse

Es ist eine Charakteristik der Wellenfunktion des Grundzustandes, keinen Knoten zu haben und gegen Null zu streben für $z \rightarrow \pm \infty$. Eine Funktion die proportional zu $\exp(-az^2)$ ist, wird diesen Bedingungen genügen. In der Tat genügt

$$\psi_0(z) = \pi^{-\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{1}{2}z^2} \quad (5)$$

der Gleichung (4) und dem 3. Postulat, falls der Parameter w den Wert 1 hat, d.h. falls $E = \omega \cdot E_0 = 1 \cdot \hbar\omega/2$. Das bedeutet, dass

$$E_0 = \frac{\hbar \cdot \omega}{2} \quad (6)$$

die Energie des Grundzustandes ist. Kein anderer Wert von $w < 1$ führt zu einer akzeptablen ψ -Funktion. (Der Faktor $\pi^{-1/4}$ ist nicht wesentlich, er sorgt nur dafür, dass ψ_0 auf 1 normiert ist.) Wenn man systematisch weiterforscht, findet man, dass der nächste Wert, der eine akzeptable Wellenfunktion liefert, $w = 3$ ist. Die Wellenfunktion des ersten angeregten Zustandes ($w = 3$) darf nur einen Knoten haben, der aus Symmetriegründen im Ursprung liegen muss. Die Funktion $\psi \approx z \cdot \exp(-z^2/2)$ hat diese Eigenschaft. Wenn sie auch auf 1 normiert sein soll, muss der Proportionalitätsfaktor den Wert 1.0622 haben, wie man durch Probieren herausfinden kann.

Um diese numerische Suche durchzuführen, benötigt man ein schnelles Verfahren, um eine Differenzialgleichung 2. Ordnung zu lösen. Im Mechanik-kurs habe ich verschiedene numerische Methoden beschrieben. Die einfachste ist die *Euler-Methode*, Mechanik 3.1, Programm 1. Hier werden wir eine *Runge-Kutta-Methode* verwenden (Mechanik, Anhang), die auch in `numeric::odesolve2` von MuPAD benutzt wird und sehr gute Ergebnisse liefert.

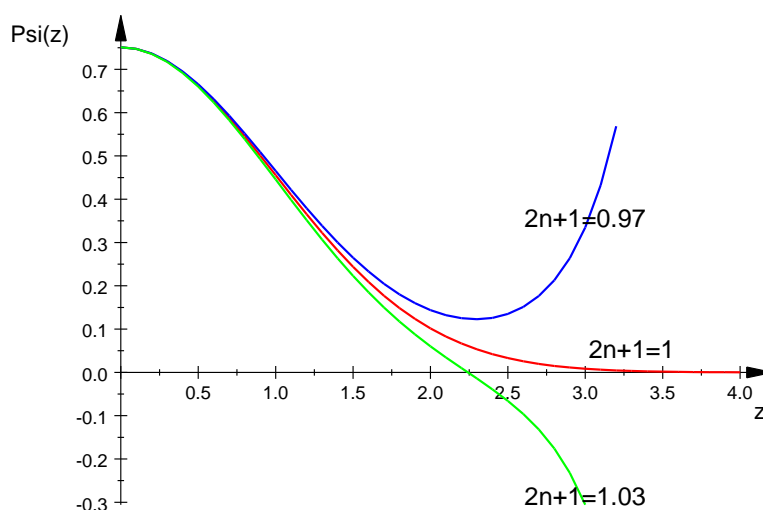
(Wenn der Leser keine Erfahrung mit der naturwissenschaftlichen Programmierung haben sollte, sollte er sich wenigsten aufmerksam die im Nachfolgenden erscheinenden Abbildungen anschauen. Andererseits können die Programme dazu dienen, einen Einstiegsversuch ins Programmieren zu wagen. MuPAD ist in seinem Aufbau sehr ähnlich gestaltet wie viele andere der auf dem Markt existierenden Programme, z.B. Maple. MuPAD kann man jetzt - 2014- nur noch als Teil von Matlab kaufen. Es heißt bei Matlab "Symbolic Toolbox". Vgl. auch den sehr lesenswerten Beitrag auf der Seite

<http://haftendorn.uni-lueneburg.de/mathe-lehramt/computer/cas/cas.htm> . Eine Einführung in MuPAD finden Sie in meinen ersten Mechanik-Lektionen.)

Das erste wichtige Ergebnis auf der Suche nach akzeptablen ψ -Funktionen wird die Erkenntnis sein, dass nur w -Werte mit

$$w = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

Kandidaten für Lösungen von Gl. (4) sein können, die auch die Postulate erfüllen. Das Bild zeigt, wie schon kleine Abweichungen von (7) dazu führen, dass Lösungen von (4) nach oben oder unten mit zunehmendem z ins Unendliche streben.



Die Beziehung (7) können wir folgendermaßen schreiben

$$E = (2n + 1) \cdot E_0, n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

oder auch

$$E_n = (n + 1/2) \cdot \hbar\omega, n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

Die Energieniveaus eines HO sind quantisiert, so wie wir es von einem Teilchen erwarten, dass sich in einem parabolischen Potentialtopf bewegt. Die Entfernung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Niveaus ist konstant und gegeben durch

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega. \quad (9)$$

Programm 1 wurde benutzt, um Fig1. zu zeichnen.

(In Wirklichkeit wurden vier Programmzeilen dreimal wiederholt, jeweils mit einem anderen Wert für w . Um dem Programm seine allgemeine Form zu lassen, wurden die Variablen t, y, y' anstelle von z, ψ, ψ' benutzt. Um die Graphen zu sehen, klickt man rechts auf das angezeigte Koord.System, geht zu *Grafik-Objekt* und klickt mit der linken Maustaste auf *open*. In der oberen Leiste wird *Animation* angezeigt. Wähle *Animation End*. Vgl. Mechanik 5.2-6)

Programm 1

```

• reset() :
y0:=0.751:v0:=0:w:=1.0://v0 = y' (0)
DIGITS:=3:
IVP1:={y' ' (t)+(w-t^2)*y(t)=0,y' (0)= v0,y(0)=y0}:
fields:=[y(t),y' (t)]:
ivp1:=numeric::ode2vectorfield(IVP1,fields):
Y1:=numeric::odesolve2(ivp1):
w:=0.97:
IVP2:={y' ' (t)+(w-t^2)*y(t)=0,y' (0)= v0,y(0)=y0}:
fields:=[y(t),y' (t)]:
ivp2:=numeric::ode2vectorfield(IVP2,fields):
Y2:=numeric::odesolve2(ivp2):
w:=1.03:
IVP3:={y' ' (t)+(w-t^2)*y(t)=0,y' (0)= v0,y(0)=y0}:
fields:=[y(t),y' (t)]:
ivp3:=numeric::ode2vectorfield(IVP3,fields):
Y3:=numeric::odesolve2(ivp3):

```

```

//Animation

dt:=0.1:imax1:=40:imax2:=32:imax3:=30:
plot(
plot::Line2d([t-dt,Y1(t - dt)[1]],[t,Y1(t)[1]], Color =
  RGB::Red, VisibleAfter = t)
$ t in [i*dt $ i = 1..imax1],
plot::Line2d([t-dt,Y2(t - dt)[1]],[t,Y2(t)[1]], Color =
  RGB::Blue, VisibleAfter = t)
$ t in [i*dt $ i = 1..imax2],
plot::Line2d([t-dt,Y3(t - dt)[1]],[t,Y3(t)[1]], Color =
  RGB::Green,VisibleAfter = t)
$ t in [i*dt $ i = 1..imax3],
AxesTitles=["z", "Psi(z)"],
plot::Text2d("2n+1=1", [3.3, Y1(2.5)[1]]),
plot::Text2d("2n+1=0.97", [3, Y2(3)[1]]),
plot::Text2d("2n+1=1.03", [3, Y3(3)[1]])):

```

Wenn wir für den Grundzustand, $\psi_0(z)$, eine **Tabelle** berechnen wollen mit den Werten von ψ , ψ' usw., so benutzen wir $n = 0$ und die Werte $\psi(0) = 0.751$ und $\psi'(0) = 0$, siehe **Programm 2**. Nur die fett geschriebenen Zeilen erzeugen die eigentliche Lösung von Gl. (4).

Die nachfolgenden Zeilen erzeugen die Tabelle und berechnen die Fläche unter dem Graphen von $|\psi_0|^2$ mithilfe der Trapezregel. Mit dieser Rechnung wollen wir feststellen, ob Postulat 4 erfüllt wird. (Es reicht, die Fläche zwischen $z = -3$ und $z = 3$ zu berechnen – oder zweimal die Fläche von 0 bis 3.) Wir werden sehen, dass das Ergebnis recht befriedigend ist: 0.99963.

Programm 2

- ```

reset():
y0:=0.751:v0:=0:w:=1.0://y(0)=psi(0),v0 = psi'(0),w=2n+1
N:=3:H:=0.5:
DIGITS:=5:
IVP:={y'(t)+(w-t^2)*y(t)=0,y'(0)=v0,y(0)=y0}:
fields:=[y(t),y'(t)]:
ivp:=numeric::ode2vectorfield(IVP,fields):
Y:=numeric::odesolve2(ivp):
s:=0:
for t from 0 to N step H do
print("t ",t, "Psi ",Y(t)[1],"Psi' ",Y(t)[2],
"Psi'' ",-Y(t)[1]*(w-t^2));
s:=s+Y(t)[1]^2://Summe der Trapezregel
end_for:

```

```

s:=s-(Y(0)[1]^2+Y(N)[1]^2)/2:
post4:=2*s*H://Fläche unter psi^2 von - 3 bis +3
print("Normalisation=",post4)//Postulat 4

"t ", 0,"Psi ",0.751,"Psi' ",0.0,"Psi'' ",-0.751
"t ", 0.5,"Psi ",0.66276,"Psi' ",-0.33138,"Psi'' ", -0.49707
"t ", 1.0,"Psi ",0.4555,"Psi' ",-0.4555, "Psi'' ", 0.0
"t ", 1.5,"Psi ",0.24381,"Psi' ",-0.36572, "Psi'' ", 0.30477
"t ", 2.0,"Psi ",0.10164,"Psi' ",-0.20327, "Psi'' ", 0.30491
"t ", 2.5,"Psi ",0.032997,"Psi' ",-0.082492,"Psi'' ", 0.17323
"t ", 3.0,"Psi ",0.0083427,"Psi' ",-0.025029,"Psi'' ", 0.0667
"Normalisation=", 0.99963

```

Die spezielle Wahl von  $\psi_0(0) = 0.751$  und  $\psi_0'(0) = 0$  sorgte dafür, dass das Integral  $\int |\psi|^2 dz$  nicht nur endlich blieb, sondern auch dafür, dass es 1 ist.

(Die Ableitung von Gl. (5) ist  $\psi_0'(z) = \pi^{-1/4}(-z) \cdot \exp(-z^2/2)$  und ist Null für  $z = 0$ .)

Natürlich ist unsere auf Probieren beruhende Suche nach den Wellenfunktionen recht ermüdend und muss bald durch ein analytisches Verfahren ersetzt werden. Aber wir wollen uns dennoch ein wenig weiter numerisch vortasten, denn es ist fundamental, dieses Vorgehen zu verstehen, da die Klasse der Probleme, die es erlauben, eine analytische Lösung der Schrödingergleichung zu finden, sehr beschränkt ist. In fast allen praktischen Anwendungen der Schrödingergleichung ist es notwendig, numerische Methoden zu verwenden.

Um ein wenig mit den Programmen arbeiten zu können, werde ich Ihnen die exakten Wellenfunktionen für die ersten drei Zustände angeben (weiter unten werden wir diese Funktionen dann auch theoretisch herleiten).

$$\psi_1(z) = A_1 \cdot 2 \cdot z \cdot \exp(-z^2/2)$$

$$\psi_2(z) = A_2 \cdot (4z^2 - 2) \cdot \exp(-z^2/2)$$

$$\psi_3(z) = A_3 \cdot (8z^3 - 12z) \cdot \exp(-z^2/2)$$

usw.

Die Faktoren  $2z$ ,  $4z^2 - 2$ ,  $8z^3 - 12z$  usw. sind hermitesche Polynome, vgl. 4.4. Die Normalisierungsfaktoren  $A_n$  berechnen wir mit

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n!} \sqrt{\pi}} \quad (10)$$

(Um zu bestätigen, dass der *Eigenwert*  $E_1 = 3/2 \cdot \hbar\omega$  und die *Eigenfunktion*  $\psi_1(z) = B_1 \cdot 2 \cdot z \cdot \exp(-z^2/2)$  der *Schrödingergleichung* (4) genügen, müssen wir die Ableitungen  $d\psi_1/dz$  und  $d^2\psi_1/dz^2$  berechnen und in (4) einsetzen. Dasselbe machen wir später mit  $E_n$  und  $\psi_n$ .)

Fig. 2 und Fig.3 zeigen die Graphen von  $\psi_0, \psi_1, \psi_2$  und  $|\psi_0|^2, |\psi_1|^2, |\psi_2|^2$  (=Wahrscheinlichkeitsdichten). Anstelle von  $z$  und  $\psi$  stehen  $x$  und  $u$ .

### Programm 3

- `reset()//Psi für n=0,1,2 harm. Oszillator`  
`A0:=0.7511:A1:=1.0622:A2:=0.5311:`  
`u1:=x->A0*exp(-x^2/2): // x bedeutet z, u = Psi`  
`U1 := plot::Function2d(u1(x), x = -4..4, Color =`  
`RGB::Green)//n=0`  
`u2:=x->A1*x*exp(-x^2/2):`  
`U2 := plot::Function2d(u2(x), x = -4..4, Color =`  
`RGB::Blue)//n=1`  
`u3:=x->A2*(2*x^2-1)*exp(-x^2/2):`  
`U3 := plot::Function2d(u3(x), x = -4..4, Color =`  
`RGB::Red)//n=2`  
`plot(U1,U2,U3, AxesTitles=["z","Psi(z)"],`  
`plot::Text2d("n=0", [0.34,0.75]),`  
`plot::Text2d("n=1", [1.0,0.65]),`  
`plot::Text2d("n=2", [2.5,0.4]))`

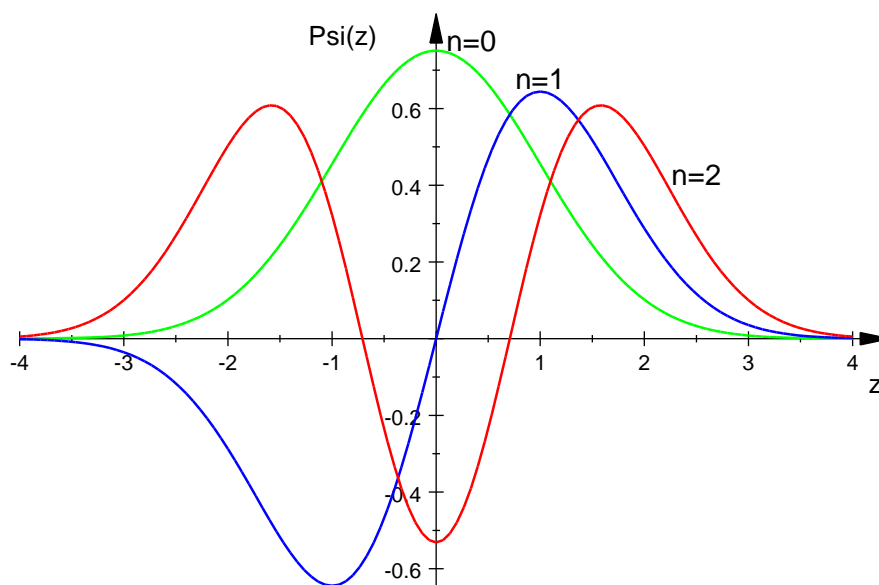


Fig. 2

Das gleiche Programm wird verwendet, um die Wahrscheinlichkeitsdichten zu zeichnen. Es muss nur  $u^2$  eingesetzt werden, z.B.

```
u1:=x->A0*exp(-x^2/2):
U1 := plot::Function2d(u1(x)^2, x = -4..4, Color =
 RGB::Green):
```

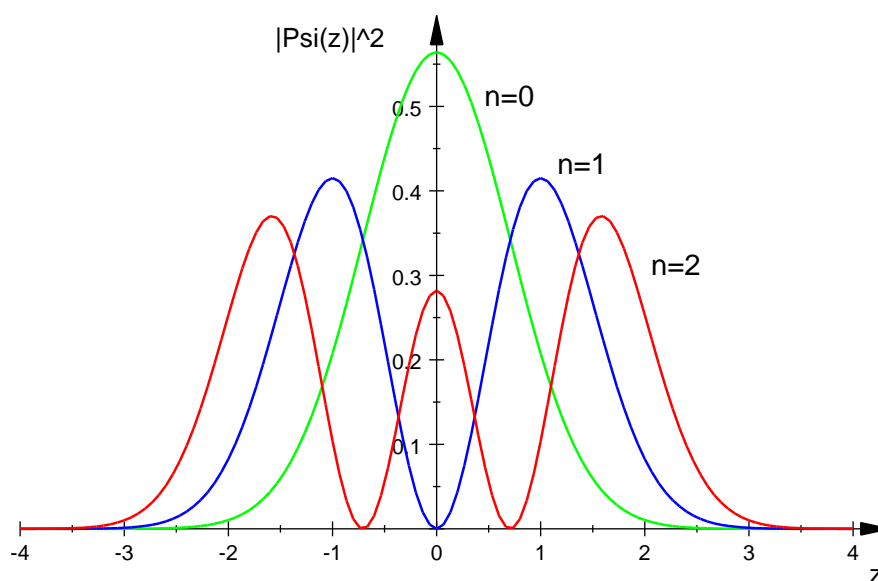


Fig. 3

Fig.4 zeigt die Energieniveaus und die Eigenfunktionen der ersten drei stationären Zustände des HO. Beachte wie die Wellenfunktionen in Bereiche eintreten, die klassisch verboten sind.

(Einen *stationären Zustand* können wir durch die Feststellung definieren, dass die Energie in ihm ein Eigenwert ist und keine Unsicherheit aufweist. Außerdem gelten  $\langle E \rangle = E_n$  und  $\langle E^2 \rangle = E_n^2$  für ein System im Zustand  $n$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist in einem stationären Zustand unabhängig von der Zeit, d.h.  $|\psi_n(x,t)|^2 = |\psi_n(x)|^2$ , vgl. 3-6.)



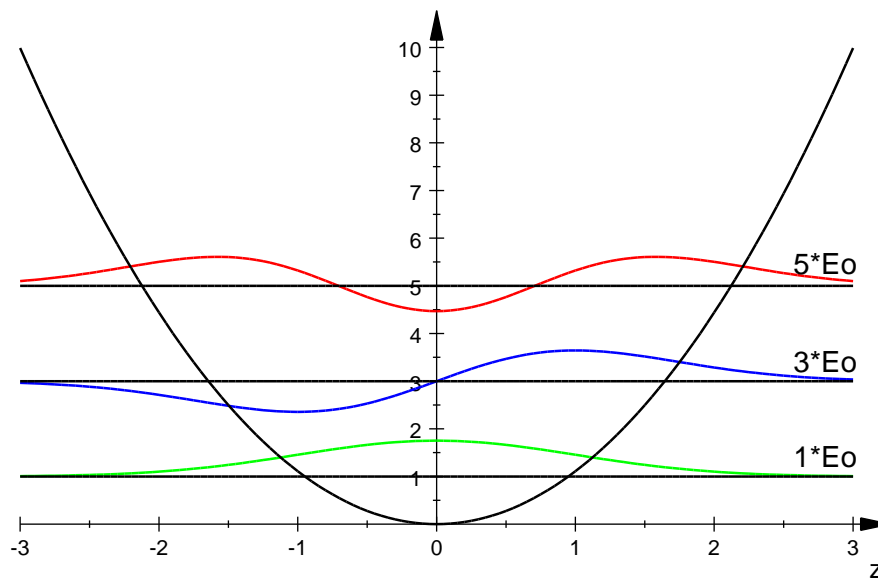


Fig. 4

Dass eine Wellenfunktion die Möglichkeit hat, unter gewissen Umständen in "verbotene Gebiete" einzudringen, ist die Basis für den *Tunneleffekt*. Mit ihm lässt sich z.B. die Wirkungsweise eines *Josephson-Kontaktes* verstehen und den *Alfazerfall* einiger radioaktiver Elemente usw.

#### 4.2.1 Erwartungswerte

Aus  $U(x) = k \cdot x^2/2$  erhalten wir mit  $k = \omega^2 m$  und  $x^2 = x_0^2 \cdot z^2$  den Operator der potenziellen Energie

$$U_{op} = \hbar\omega/2 \cdot z^2 \quad (11)$$

Die klassische Definition  $E_k = p^2/2m$  zusammen mit dem Operator  $p = -i \hbar \cdot d/dx$  liefert den Operator der kinetischen Energie

$$E_{k,op} = -\hbar^2/2mx_0^2 \cdot d^2/dz^2 \quad (12)$$

Um den *Erwartungswert* der potenziellen Energie des Grundzustandes zu finden, müssen wir das folgende Integral auswerten:

$$\langle U \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 (U_{op}) \psi_0 dz = \frac{\hbar\omega}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \cdot z^2 \cdot dz \quad (13)$$

Das Integral ist eine *Fehlerfunktion (Gaussfunktion)* und lässt sich in Integraltafeln finden (vgl. auch 4.4.3). Sein Wert ist  $1/2 \cdot \sqrt{\pi}$ . Wir erhalten so

$$\langle U_0 \rangle = \hbar\omega/4 \quad (14)$$

Für den Zustand  $\psi_n$  ergibt sich  $\langle U_n \rangle = (n + 1/2) \cdot \hbar\omega/2$ .

Da die kinetische Energie nicht explizit von  $z$  abhängt, müssen wir einen anderen Weg finden, um den Erwartungswert von  $E_k$  zu berechnen. Wir beginnen mit dem Erwartungswert der Gesamtenergie (mit dem Operator in 3-2):  $\langle E \rangle = \int \psi^* (i\hbar\partial/\partial t) \psi dx$ . Man kann dieses Integral in die Summe  $\langle E \rangle = \langle U \rangle + \langle E_k \rangle = E$  überführen mit

$$\langle E_k \rangle = \frac{\hbar^2}{2mx_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\psi}{dz} \right|^2 dz \quad (15)$$

(Vgl. zB. R.L. Sproull, Modern Physics, 2.ed., Appendix F und Seite 170.)

Substituiert man die Ableitung  $\psi_0'$ , so erhält man  $\langle E_k \rangle = \hbar\omega/4$ , also denselben Wert wie bei der potenziellen Energie. Im allgemeinen Fall ergibt sich  $E = \langle E_k \rangle + \langle U \rangle$ . (Wenn man im Fall des klassischen Oszillators das Mittel über eine Periode berechnet, Mechanik 6.2.4, erhält man das Ergebnis  $E = \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle$ , worin  $E_p = U$  ist.)

Es ist nun interessant, (15) mit der numerischen Rechnung zu vergleichen.

In **Programm 2** ersetzen wir die letzten Zeilen durch

```

s:=0:
for t from 0 to N step H do
s:=s+Y(t) [2]^2:
end_for:
s:=(Y(0) [2]^2+Y(N) [2]^2)/2:

Ek:=2*s*H: print(Ek)

```

Für  $n = 0$  ergibt sich  $\langle E_k \rangle = 0.499 \cdot \hbar\omega/2$ . Die Theorie liefert  $0.5 \cdot \hbar\omega/2$ . Die nächsten Zustände ergeben ebenfalls Werte, die nahe bei den theoretischen Werten liegen.

## 4.2.2 Das Korrespondenzprinzip

Wir wissen, dass die Newtonsche Mechanik ein Spezialfall der relativistischen Mechanik ist. Sie ist nur verwendbar, wenn  $v$  sehr viel kleiner ist als  $c$ .

In analoger Weise stimmt die klassische Physik mit der Quantenmechanik dann überein, wenn die Quantenzahlen sehr groß sind.

Dieses Prinzip wurde zuerst von *Niels Bohr* (1885-1962) ausgesprochen. Vgl. auch Abschnitt 2.2, Fig.3, wo wir von diesem Prinzip sprachen.

Der harmonische Oszillator eignet sich sehr gut, um das Verhalten eines Quantensystems zu demonstrieren, das gegen große  $n$ -Werte strebt. Die Amplitude eines klassischen Oszillators ist gegeben durch

$$A = (2E/m\omega^2)^{1/2} \quad (16)$$

Da wir den klassischen Oszillator mit dem quantischen der gleichen Energie vergleichen wollen, setzen wir die Formel der quantischen Energie in (16) ein.

Dann wäre die Amplitude des klassischen Oszillators

$$A = ((2n+1)\hbar/m\omega)^{1/2} = x_0 (2n + 1)^{1/2} \quad (17)$$

$A_0 = (2n + 1)^{1/2}$  ist die mittlere Amplitude in der Einheit  $x_0 = (\hbar/m\omega)^{1/2}$ .

$P(x)dx$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, den klassischen Oszillator in dem infinitesimalen Intervall  $dx$  um den Punkt  $x$  zu finden. Wenn wir rein zufällig eine große Anzahl von Beobachtungen machten, so würde die Mehrzahl davon den Oszillator in der Nähe der Umkehrpunkte zeigen, also in der Nähe von

$$x_{\max} = \pm (2n + 1)^{1/2} \cdot x_0 \quad (18)$$

$P(x)dx$  ist aber auch der Bruchteil der Zeit, die der klassische Oszillator in  $dx$  verweilt, mit  $dx = v \cdot dt$ .

$2 \cdot dt = 2 dx/v$  ist die Zeit, die der Oszillator während einer Periode  $T$  in  $dx$  ist.

Da  $v(t) = A \cdot \omega \cdot \cos(\omega t - \gamma)$  ist, ergibt sich  $v(x) = A\omega (1-(x/A)^2)^{1/2}$ . Dies gibt uns

$$P(x) dx = 1/(\pi(A^2 - x^2))^{1/2} \cdot dx \quad (19)$$

Misst man  $x$  und  $A$  in der Einheit  $x_0$ , erhält man für die Wahrscheinlichkeitsdichte den folgenden Ausdruck

$$P(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{2n+1-z^2}} = p(z) \cdot \frac{1}{x_0} \quad (20)$$

Schauen wir uns dazu ein Beispiel an.

### Beispiel:

Betrachte einen klassischen Oszillator mit  $n = 1$ , und berechne die Wahrscheinlichkeit dafür, ihn in dem Element  $dx = 0,1 \cdot x_0$  um  $x_0$  zu finden.

### Lösung

In diesem Fall ist  $z = 1$  und

$$P(x)dx = p(z) \cdot dx/x_0 = dx / (\pi x_0 (3-1^2)^{1/2}) = 0,1 \cdot x_0 / (\pi x_0 \sqrt{2}) = 0,023 = 2,3\%$$

Wenn der Oszillator ein Proton wäre, so hätten wir  $x_0 = 0,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Die Wahrscheinlichkeit für eine Verschiebung zwischen  $0,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  und  $0,121 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  wäre, wie wir sahen, 2,3%

Im Falle eines Quantenoszillators erhalten wir die Wahrscheinlichkeit

$$|\psi_1|^2 \cdot dz = 0,415 \cdot 0,1 = 4,15\%.$$

Fig.5 zeigt die Graphen eines klassischen Oszillators,  $p(z) = 1/\pi(2n+1-z^2)^{1/2}$  für  $n=5$ , und eines Quantenoszillators mit derselben Energie:  $E_5 = (5 + 1/2) \cdot \hbar\omega$ .

- `reset()://Korrespondenzprinzip beim HO`  
`n:=5:B5:=1/sqrt(2^n*fact(n)*sqrt(PI)):`  
`pz:=1/(3.14159*sqrt(2*n+1-z^2)):`  
`psi5:=(B5*(32*z^5-160*z^3+120*z)*exp(-z^2/2))^2:`  
`plotfunc2d(pz,psi5,XRange=-5..5,YRange=0..0.4,`  
`AxisTitles=["z","Psi(z)^2"],`  
`Title="p(z)",TitlePosition=[0.52,0.405])`

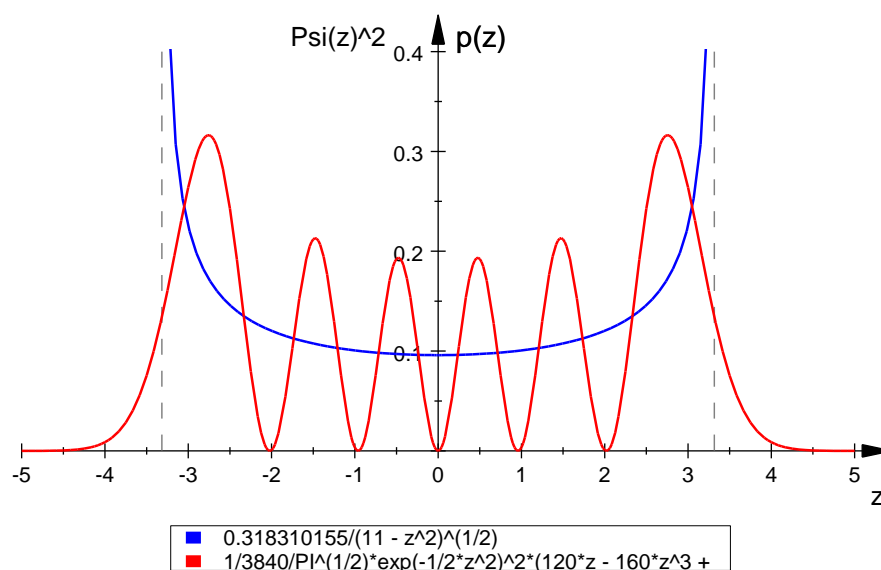


Fig. 5

Wir sehen, dass die klassische Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(z)$  –die blaue Kurve– ein Minimum im Gleichgewichtspunkt hat und dass sie dem Mittelwert von  $|\psi_5(z)|^2$  recht nahe ist. Die klassischen Grenzen  $z_{\max} = \pm (3n+1)^{1/2} \approx \pm 3,32$  sind vertikal und gestrichelt eingezeichnet. Die klassische Kurve wächst sehr schnell in der Nähe dieser Grenzen, wo die Geschwindigkeit Null wird und wo das Teilchen keine kinetische Energie hat (seine potenzielle Energie wird gleich der Gesamtenergie).

Die Wahrscheinlichkeitsdichte nach der Quantenmechanik erstreckt sich über die klassischen Grenzen  $z_{\max} = \pm 3,32$  hinaus, aber die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen außerhalb von  $z_{\max}$  zu finden, wird schnell sehr klein.

Fig. 5 zeigt in Wahrheit die klassischen und quantischen Wahrscheinlichkeitsdichten für einen recht niedrigen Energiezustand ( $E_5$ ), aber sie deutet schon auf die Natur der Korrespondenz zwischen beiden Wahrscheinlichkeiten hin, die man bei großen  $n$ -Werten zu erwarten hat. Dann werden die Schwingungen der  $|\psi_n|^2$ -Kurve derart zahlreich sein, dass nur ihr Mittelwert gemessen werden kann, der sehr nahe beim klassischen Wert liegt.

Diese Aussage finden wir in Fig. 6 bestätigt, die für  $n = 20$  mit der Funktion `orthpoly::hermite` von MuPAD berechnet wurde. (Zur Berechnung der Wellenfunktionen  $\psi_n(z)$  bei großen  $n$ -Werten benötigen wir die Polynome von *Hermite* (1822-1901). In 4.4 gehen wir ausführlicher auf diese ein.)

```

• reset();//Oszillator mit Hermite-Polynomen
n:=20:Bn:=1/sqrt(2^n*fact(n)*sqrt(PI)):
Pz:=1/(3.14159*sqrt(2*n+1-z^2));//klass. Wahrsch.
orthpoly::hermite(n, z)//berechnet die Polynome von H.
hermpol:=op(%,1)//zeigt die Polynome von H.
herm:=float(hermpol):
psi_n:=(Bn*herm*exp(-z^2/2))^2://Psi^2

plotfunc2d(Pz,psi_n,XRange=-8..8,YRange=0..0.3,
AxesTitles=["z","Psi(z)^2"],
Title="p(z)",TitlePosition=[1,0.31])

```

### Hermiteches Polynom vom Grad 20:

$$\begin{aligned}
& 40226554368000 z^4 - 13408851456000 z^2 - 42908324659200 z^6 + \\
& 21454162329600 z^8 - 5721109954560 z^{10} + 866834841600 z^{12} - \\
& 76205260800 z^{14} + 3810263040 z^{16} - 99614720 z^{18} + 1048576 z^{20} \\
& + 670442572800
\end{aligned}$$

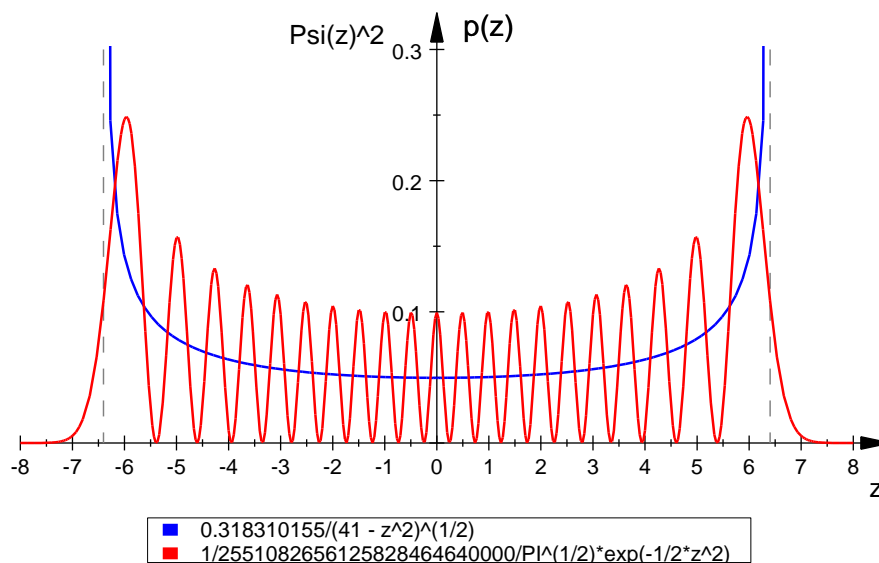


Fig. 6

Im nächsten Kapitel werden wir erfahren, dass die Hermiteschen Polynome mit der folgenden Rekursionsformel berechnet werden können

$$H(n,z) = 2z H(n-1,z) - 2(n-1) H(n-2,z)$$

$$\text{mit } H(0,z) = 1 \text{ e } H(1,z) = 2z \quad (21)$$

Die Polynome sind orthogonal in Bezug auf die Gewichtsfunktion  $r(z) = \exp(-z^2)$ , d.h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} H_n(z) H_m(z) dz = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 2^n n! \sqrt{\pi}, & m = n \end{cases} \quad (22)$$

Wenn wir das *Kronecker-Symbol*,  $\delta_{mn}$ , benutzen (es ist definiert als 1 für  $m = n$  und 0 für  $m \neq n$ ), können wir die rechte Seite von (22) einfacher schreiben, nämlich als  $2^n n! \sqrt{\pi} \cdot \delta_{mn}$ .

### 4.3 Zweiatomige Moleküle

Die Quantenmechanik ergibt für den harmonischen Oszillator (HO) gleichabständige Energieniveaus. Der Abstand beträgt  $\Delta E = \hbar\omega$  (Gl.(9)). Dieses Ergebnis bedeutet eine Rechtfertigung für die Quantenhypothese von *M. Planck*, die 25 Jahre vor der Veröffentlichung der *Schrödingergleichung* ausgesprochen wurde.

Außerdem ist die Lösung des HO-Problems von großer Bedeutung für die Bewältigung weit schwierigerer Probleme, wie zum Beispiel für die Schwingungen von Molekülen, die durch Modelle angenähert gelöst werden können, die sich auf den HO stützen.

Wir wollen uns in diesem Abschnitt mit dem Studium von einfachen Molekülen wie  $H_2$  und  $HCl$  usw. beschäftigen, also mit diatomaren Molekülen. In Fig.7 ist die potenzielle Energie  $U$  dieser Moleküle dargestellt.

In der Nähe des Minimums kann die wirkliche *Potentialkurve*  $U(q)$  fast immer durch eine Parabel approximiert werden, vgl. Mechanik 4.7.3, Fig.4.7-4, Potential von *Lennard-Jones*.

Es gibt keinen allgemeinen Ausdruck, der die potenzielle Energie aller Moleküle liefern könnte. Aber die folgende empirisch gefundene Formel von *P.M. Morse* wird sehr oft benutzt

$$U(q) = D_e (1 - \exp(-\beta q))^2 \quad (23)$$

Hier bedeutet  $q$  den Abstand der Atomkerne.  $D_e$  ist die Dissoziationsenergie.

Um einen parabolischen Ausdruck zu erhalten, der für kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage,  $q = 0$ , benutzt werden könnte, entwickeln wir  $U(q)$  in eine *McLaurin-Reihe* (1698 -1746), vgl. Mechanik 7.1.2 :

$$U(q) = U(0) + dU(0)/dq \cdot q + 1/2 (d^2U(0)/dq^2) \cdot q^2 + \dots \quad (24)$$

In  $q = 0$  hat der Graph von (23) ein Minimum, also ist  $dU(0)/dq = 0$ .

Wenn wir nur den quadratischen Term benutzen, erhalten wir für die unmittelbare Umgebung der Gleichgewichtslage die Formel

$$U(q) = 1/2 (d^2U(0)/dq^2) \cdot q^2 \quad (25)$$



$d^2U(0)/dq^2$  entspricht der Federkonstanten  $k$  im *Hookeschen* Gesetz, d.h. der Graph von  $U(q)$  ist eine Parabel.

Das folgende Bild zeigt das Morse-Potential zusammen mit der Parabel der *kleinen Schwingungen* für das HCl-Molekül.

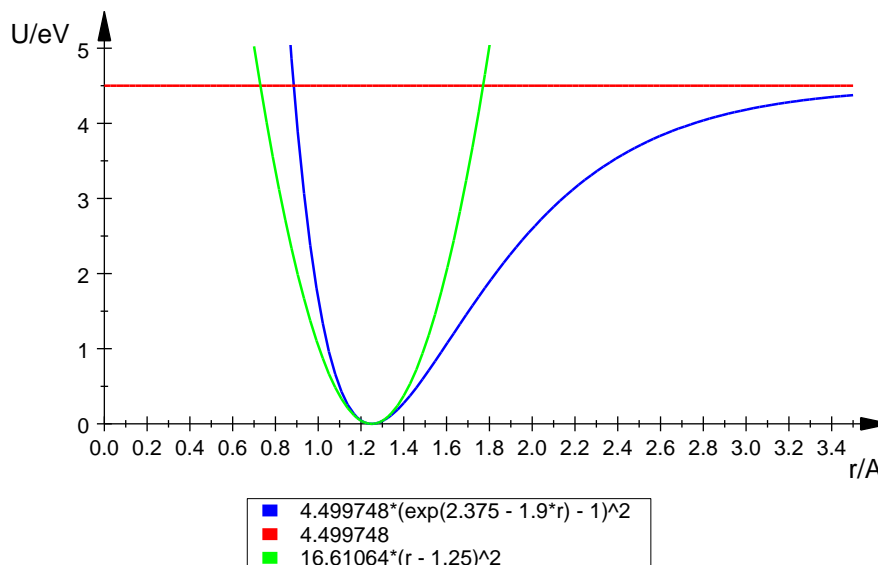


Fig. 7

Die blaue Kurve ist das Morse-Potential, der grüne Graph ist die Näherungsparabel für *kleine Schwingungen*. Die horizontale rote Linie verläuft durch die Dissoziationsenergie von  $D_e = 4.5$  eV. Der Abstand wird in Ångström gemessen:  $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  m.

Die Eigenschaften der zweiatomigen Moleküle hängen vom interatomaren Abstand  $q$  ab. Ein heteronukleares zweiatomiges Molekül wie HCl (Moleküle wie  $H_2$  oder  $O_2$  werden homonuklear genannt) hat normalerweise ein Dipolmoment, das von  $q$  abhängig ist. Die Schwingung eines diatomaren heteronuklearen Moleküls ist i.Allg. begleitet von einem oszillierenden Dipolmoment. Das bedeutet, dass das Molekül Energie aus einem Strahlungsfeld absorbieren -und infolgedessen seinen Schwingungszustand ändern und einen höheren Zustand besetzen kann.

Es kann auch Strahlung aussenden, aber es sind nur solche Übergänge erlaubt, für die  $\Delta n = \pm 1$  ist (Auswahlregel für Änderungen des Schwingungszustands). Im Allgemeinen werden Experimente in Absorption ausgeführt, für die  $\Delta n = +1$  ist.

Es ist von großem Interesse zu wissen, in welchem Zustand sich die Moleküle zu Beginn eines Experiments befinden. Mit Hilfe des *Boltzmannschen* Verteilungsgesetzes der Wahrscheinlichkeit können wir die Zahl der Moleküle berechnen, die sich im Zustand mit  $n = 1$  befinden, wenn wir für ein Gas der Temperatur  $T$  wissen, wie der Grundzustand besetzt ist.

Nach *Boltzmann* gilt:

$$n_1/n_0 = \exp(-E_1/kT)/\exp(-E_0/kT) \quad (26)$$

(Wir können natürlich nicht die absolute Anzahl der Moleküle in einem bestimmten Zustand zählen. Wir können nur relative Zahlen angeben.)

$k$  ist die *Boltzmannkonstante* mit  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ .

In der Spektroskopie ist es –aus historischen Gründen– üblich, die Energie der Niveaus in *Wellenzahlen*,  $wz := 1/\lambda$ , anzugeben mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$ . Es gilt dabei die Umrechnung  $1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-23} \text{ J}$ .

Für das HCl-Molekül haben wir  $E_1 - E_0 = 2880 \text{ cm}^{-1}$ . Damit können wir schreiben

$$n_1/n_0 = \exp(E_0 - E_1)/kT = \exp(-5,73 \cdot 10^{-20} \text{ J}/4,11 \cdot 10^{-21} \text{ J}) \approx \exp(-14) \approx 1 \cdot 10^{-6}$$

für  $T = 298 \text{ K}$ .

Vgl. auch <http://www.ir-spektroskopie.de/basics/energieumrechnung.html> .

Wir ersehen aus dieser Rechnung, dass sich bei Zimmertemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) nur ein Molekül unter  $10^6$  im ersten Anregungszustand befinden wird (und nur 1 unter  $10^{12}$  im Zustand mit  $n = 2$ , usw.)

Bei normalen Umwelttemperaturen (ca.  $300 \text{ K}$ ) befindet sich die Mehrzahl der Moleküle im Grundzustand.

Ein System aus zwei Atomen in einem Molekül gehört zu den *Zweikörperproblemen*, die wir ausführlich in Mechanik, 5.1 besprochen haben. Von daher wissen wir, dass die beiden Bewegungsgleichungen unseres Systems zweier Atome auf eine einzige Gleichung reduziert werden können, indem wir die *reduzierte Masse*  $\mu$  und den atomaren Abstand  $q := r - r_0$  einführen ( $r_0 =$  atomarer Gleichgewichtsabstand).

Der klassischen Mechanik nach haben wir  $-kq = \mu \cdot d^2q/dt^2$  mit der Lösung

$$q = A \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{und} \quad \omega^2 = k/\mu \quad (27)$$

$k =$  Konstante der imaginären Feder zwischen den beiden Atomen  
 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) =$  reduzierte Masse.

Für die Frequenz der Grundschiwingung ergibt sich

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (28)$$

Die Schrödingergleichung lautet  $\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \cdot \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 \cdot \psi = E\psi$  mit

$E_n = \hbar\omega(n+1/2)$ . I. Allg. schreibt man für die Schwingungsquantenzahl  $v$  statt  $n$ , also  $v = 0, 1, 2, 3 \dots$

Die erlaubten Schwingungsenergien sind also  $E_{\text{vibr}} = (v + 1/2) h f$  (29)

$v = 0$  charakterisiert den Grundzustand, und  $E_{\text{vibr},0} = hf/2$  ist die Nullpunktsenergie.

Einsetzung  $v$  on (28) in (29) liefert die folgende Gleichung für die Schwingungsenergie:

$$E_{\text{vibr}} = (v + 1/2) \hbar (K/\mu)^{1/2}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (30)$$

Aus Gl. (30) ersehen wir, dass die Energiedifferenz zwischen zwei beliebigen benachbarten Schwingungsniveaus konstant ist. Zahlenmäßig ergibt sich für die meisten zweiatomigen Moleküle

$$\Delta E_{\text{vibr}} = hf = h \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot (K/\mu)^{1/2} \approx 5 \cdot 10^{-20} \text{ J} .$$

### Beispiel:

Die Grundschriftungsfrequenz des HCl-Moleküls beträgt  $f = 8,64 \cdot 10^{13}$  Hz. Wir benutzen diese Information zur Berechnung der Federkonstanten  $k$  der imaginären Feder.

Es handelt sich um den Übergang aus dem Zustand  $v = 0$  nach  $v = 1$ . Aus Gl. (29) wissen wir, dass die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen gegeben ist durch  $\Delta E = hf = 5,72 \cdot 10^{-20}$  J.

Da die reduzierte Masse des HCl-Moleküls gleich ist  $\mu = 1,627 \cdot 10^{-27}$  kg, ergibt sich  $k = 480$  N/m.

Die maximale potenzielle Energie des Moleküls ist  $k \cdot A^2/2$ , worin  $A$  die Schwingungsamplitude ist. Gleichsetzung von  $k \cdot A^2/2$  und Gl. (30) liefert mit  $v = 0$

$$k \cdot A^2/2 = (0 + 1/2) \hbar (k/\mu)^{1/2}, \text{ d.h. : } A = 1,092 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,01092 \text{ nm}.$$

Wir können dieses Ergebnis mit der *Bindungslänge* (bond length) = Kernabstand vergleichen, die 0.1275 nm beträgt. Wir sehen, dass die Schwingungsamplitude etwa 9% der Bindungslänge beträgt. Vgl. zu *Bindungslänge* die Seite

<http://www-lehre.inf.uos.de/~okrone/DIP/node13.html>

Dieses Beispiel zeigt, wie man Moleküleigenschaften aus spektroskopischen Messungen relativ direkt berechnen kann.