

Physik II - Quantenmechanik Zusammenfassung

Roman Bosshard

23. Januar 2008

1 De Broglie

Aus den klassischen Funktionen für Ort und Geschwindigkeit wird eine Wellenfunktion

$$\vec{x}(t), \dot{\vec{x}}(t) \implies u(x, t) = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}$$

Hierbei bestimmen Richtungsvektor \vec{k} und Frequenz ω Impuls und Energie des Teilchens durch die Beziehungen

$$\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k} \quad \text{und} \quad E = \hbar \cdot \omega,$$

wodurch die klassische Relation $p = \sqrt{2mE}$ auf $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$ führt. Das Plancksche Wirkungsquantum beträgt $\hbar = 1,05457168 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 6,58211915 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$.

2 Born

Gemäss Born ist $|\psi(\vec{x})|^2$ als Wahrscheinlichkeitsamplitude das Teilchen im Raumelement an der Stelle \vec{x} zu finden zu verstehen. Die Tatsache, dass das Teilchen irgendwo in seinem Konfigurationsraum Ω gefunden werden muss, führt auf die Normierung

$$(\psi(x), \psi(x)) = \int_{\Omega} |\psi(\vec{x})|^2 dV = 1.$$

Um eine Wellenfunktion zu normieren, teilt man sie daher durch dieses Integral.

3 Heiseberg

Die Heisebergsche Unschärferelation beschreibt die Tatsache, dass für ein Teilchen in der Quantenmechanik Ort und Impuls nie gleichzeitig exakt bestimmt sein können. Dies impliziert, dass jede Messung das quantenmechanische System beeinflusst. Eine Lokalisierung des Teilchens bewirkt eine Unschärfe des Impulses und umgekehrt.

$$\Delta x \cdot (2\Delta p) = 4\pi\hbar$$

4 Dirac

Von P. A. M. Dirac stammt das Jump-Postulat: "A measurement always causes the system to jump into an eigenstate." Es ist also nur möglich Eigenzustände des Systems (und Linearkombinationen von solchen) zu messen.

5 Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung in einem Potential $V(x)$ in 3 Raumdimensionen lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) \right] u(x, t)$$

dazu kommt die Randbedingung der Normierbarkeit $\int_{\Omega} |\psi(\vec{x})|^2 dV = 1$.

5.1 Erhaltung der Wahrscheinlichkeit

Für die zeitabhängige Schrödingergleichung gilt mit Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x, t) = u(x, t)^* \cdot u(x, t)$ und Wahrscheinlichkeitsstromdichte $j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} \left(u^* \left(\frac{\partial}{\partial x} u \right) - \left(\frac{\partial}{\partial x} u^* \right) u \right)$ die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0$$

Der Reflexionskoeffizient berechnet sich aus $j(x, t)$ mit $R = \frac{j_{out}}{j_{in}}$.

5.2 Eigenwertproblem

Häufig muss auf Grund des Dirac'schen Jump-Postulats nur der Stationäre Fall $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u(x, t) = E \cdot u(x, t)$ betrachtet werden. Es resultiert dann ein Eigenwertproblem im Sinne der linearen Algebra

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) \right] u(x, t) = E \cdot u(x, t).$$

$$\mathcal{H}u(x, t) = E \cdot u(x, t).$$

Es müssen also die Eigenfunktionen $u(x, t)$ und Eigenwerte E des Hamiltonoperators \mathcal{H} gefunden werden.

6 Operatoren

6.1 Skalarprodukt

Für zwei Funktionen $u(x, t)$ und $v(x, t)$ ist das Skalarprodukt definiert als

$$(u, v) = \int_{-\infty}^{\infty} u^*(x, t) \cdot v(x, t) dx.$$

Es gilt $(u, v) = (v, u)^*$ (was i.A. $\neq (v, u)$ ist!), ausserdem ist $(u, u) \geq 0$.

6.2 Hermitesche Operatoren

Ein Operator heisst hermitesch, wenn gilt $(u, \mathcal{H}v) = (\mathcal{H}u, v)$. Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell. Messung: Ein Operator \mathcal{H} wird auf eine Funktion u angewendet und der Erwartungswert berechnet mit

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{u(x)} = \frac{(u, \mathcal{H}u)}{(u, u)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} u^*(x, t) \cdot \mathcal{H}u(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} u^*(x, t) \cdot u(x, t) dx}$$

Für normierte Wellenfunktionen ist $(u, u) = 1$ und der Nenner kann weggelassen werden. Die Wahrscheinlichkeit den Eigenwert zur Eigenfunktion φ im Zustand u zu messen, beträgt $|\langle \varphi(x), u(x) \rangle|^2$.

6.3 Kommutator

Im Allgemeinen gilt, dass Operatoren nicht kommutieren, z.B. $x_{op}p_{op} \neq p_{op}x_{op}$. Man berechnet darum den Kommutator, welcher angibt, um welche Differenz zwei Operatoren nicht kommutativ sind:

$$[x_{op}, p_{op}] = x_{op}p_{op} - p_{op}x_{op} = i\hbar$$

Wenn zwei Operatoren \mathcal{H} und \mathcal{A} kommutieren, d.h. $[\mathcal{H}, \mathcal{A}] = 0$, so gilt für die Eigenfunktion u zum Eigenwert E von \mathcal{H} , dass auch $\mathcal{A}u$ eine Eigenfunktion von \mathcal{H} zum Eigenwert E ist.

6.4 Orts- und Impulsoperator

Der Ortsoperator lautet $x_{op} = \vec{x}$. Damit ist also der Erwartungswert, dass man das Teilchen an der Stelle x findet, wie folgt zu berechnen

$$(u, x_{op}u) = \int_{-\infty}^{\infty} u^*(x, t) \cdot \vec{x}u(x, t)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{x} |u(x, t)|^2 dx.$$

Der Impulsoperator wirkt differenzierend und lautet

$$p_{op} = -i\hbar\nabla,$$

daher erlaubt er im Gegensatz zum x_{op} die letzte Vereinfachung in der obigen Gleichung nicht.

6.5 Drehimpulsoperator

Der Drehimpulsoperator ist definiert als $\vec{L}_{op} = \vec{x}_{op} \times \vec{p}_{op}$, was in kartesischen Koordinaten auf folgende Formel führt:

$$\vec{L}_{op} = -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix}$$

In Kugelkoordinaten lautet der Drehimpulsoperator $L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$, wobei φ den Winkel in der Äquatorialebene beschreibt.

6.6 Energie- und Hamiltonoperator

Der Energie- oder Hamiltonoperator im Potential $V(x)$ lautet

$$E_{tot} = \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x)$$

ist kein Potential vorhanden, so wird $V(x)$ einfach weggelassen. Der Operator der kinetischen Energie lautet daher

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta.$$

Der Erwartungswert der kinetischen Energie ist immer positiv.

7 Lösungen der eindimensionalen Schrödingergleichung

7.1 Teilchen im Kasten

Für ein Teilchen in einem Kasten (Konfigurationsraum) der Länge L ohne Potential lautet die Schrödingergleichung

$$\frac{d^2}{dx^2}u(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}u(x) = 0$$

Ihre Eigenfunktionen sind $e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$ und $e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$. Durch Einsetzen in die Normierbarkeitsbedingung $e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L} = 1$ und Auflösen nach E findet man die diskreten Eigenwerte ($n \in \mathbb{N}$):

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2$$

7.2 Teilchen im Quantentrog

Ein Teilchen der Masse m liege in einem Kasten mit unendlich hohen Potentialwänden bei $x = \pm L/2$. Obwohl der Wert des Potentials am Rand von Null auf Unendlich springt, muss die Wellenfunktion stetig sein. Da sie nur einen der Zwei Werte Null oder Unendlich annehmen kann, aber normierbar sein muss, beträgt der Wert der Wellenfunktion am Rand Null. Gleiches gilt für ihre Ableitung. Man löse also die gewöhnliche Differentialgleichung unter diesen Randbedingungen.

$$\frac{d^2}{dx^2}u(x) + k^2u(x) = 0 \text{ mit } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Die Lösung lautet wie beim harmonischen Oszillator $u(x) = A \cos(k \cdot x) + B \sin(k \cdot x)$. Die Randbedingungen $u(L/2) = u(-L/2) = 0$ führen auf $k_n = \frac{n\pi}{L}$ mit $u^+(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi}{L}x$ für ungerade n und $u^-(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L}x$ für gerade n . Die dazugehörigen Eigenwerte lauten $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \cdot n^2$, $n \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$ ($n = 0$ wäre nicht normierbar und ist daher ausgeschlossen!).

7.3 Der QM harmonische Oszillator

Das Potential des (klassischen) harmonischen Oszillators lautet $V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 + V_0$ (ω ist hier die Kreisfrequenz, nicht die De Broglie-Frequenz!). Die Eigenwerte in diesem Potential lauten

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + V_0,$$

die zugehörigen Eigenfunktionen

$$\varphi_n(x) = A_n e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)$$

mit den Hermiteschen Polynomen $H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n}$ und dem Normierungsfaktor $A_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}}$.

8 Das Wasserstoffatom

8.1 Kugelfunktionen

Die Ortsfunktion des Elektrons im Wasserstoffatom lautet $\psi(r, \vartheta, \varphi) = f(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi)$ mit folgenden orthonormalen Winkelfunktionen ($(Y_n^m, Y_n^m) = 1$ und $(Y_n^m, Y_k^l) = 0$):

$$\begin{aligned} Y_0^0(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_1^1(\vartheta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi} \\ Y_1^0(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \\ Y_1^{-1}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{-i\varphi} \\ Y_2^2(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi} \\ Y_2^1(\vartheta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi} \\ Y_2^0(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \\ Y_2^{-1}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi} \\ Y_2^{-2}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{-2i\varphi} \end{aligned}$$

Y_l^m hat Eigenwert $m \cdot \hbar$ für den Drehimpulsoperator $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ und den Eigenwert $l(l+1) \cdot \hbar^2$ für den Operator $\vec{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\vartheta)} \left(\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$.

Daraus folgt, dass man für den Drehimpuls L_z der gemischten Funktion $\psi = \frac{1}{2}Y_1^1 + \frac{\sqrt{3}}{2}Y_1^{-1}$ mit Wahrscheinlichkeit $|(Y_1^1, \psi)|^2 = (1/2)^2$ den Wert $+\hbar$ und mit Wahrscheinlichkeit $|(Y_1^{-1}, \psi)|^2 = (\sqrt{3}/2)^2$ den Wert $-\hbar$ messen wird.

8.2 Energieniveaus

Im Wasserstoffatom kann das einzige vorhandene Elektron folgende Energieniveaus erreichen

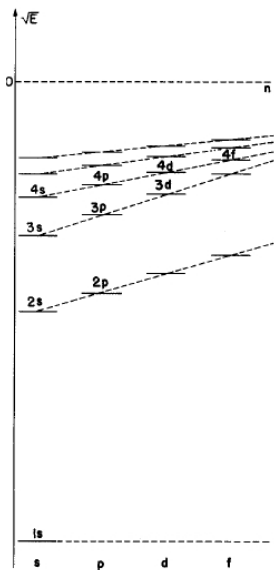
$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2 \cdot n^2}$$

Hierbei ist $m = 9.109 \cdot 10^{-31}\text{kg}$ die Elektronenmasse und $e = 1.602 \cdot 10^{-19}\text{C}$ die Elementarladung. Es gelten ausserdem folgende Einschränkungen für die Quantenzahlen: $n = 1, 2, \dots$ sowie $l = 0(s), 1(p), 2(d), 3(f) \dots (n-1)$ und $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Jeder Zustand ist damit $2l+1$ Mal entartet.

Für die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung, die das Elektron beim Übergang aus einem höheren Energieniveau auf ein tieferes emittiert, gilt die Balmer Formel $\omega_{n \rightarrow m} = \frac{|E_n - E_m|}{\hbar} = R |n^{-2} - m^{-2}|$ (dies ergibt die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$) mit der Rydberg Konstante $R = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^3} = 2.067 \cdot 10^{16}\text{Hz}$.

8.3 Orbitale und Spin

Gemäss der Formel für die Energieniveaus ist jedes Niveau $2l+1$ mal entartet. Es gibt darum 1 "s-Orbital", 3 "p-Orbitale", 5 "d-Orbitale" etc. Jedes Orbital kann mit einem Elektron mit "Spin up" (Eigendrehimpuls $+\frac{\hbar}{2}$) und einem Elektron mit "Spin down" (Eigendrehimpuls $-\frac{\hbar}{2}$) aufgefüllt werden (Pauli-Prinzip).



Beim Auffüllen wird jeweils in einer Schale in jedes Orbital nur ein einziges Elektron gesetzt. Erst wenn in jedem Orbital ein Elektron liegt, wird ein zweites hinzugefügt. Wenn alle Orbitale besetzt sind, fährt man mit der nächsten Schale weiter (Hund'sche Regel). Die Reihenfolge der Schalen ist nicht unbedingt linear, denn abhängig von der Elektronenzahl entsteht Abschirmung und vermeintlich höhere Schalen haben tiefere Energie als niedrigere. So hat z. B. die 3d Schale höhere Energie als die 4s Schale.

9 Matrixmechanik

Wir interpretieren die Wellenfunktion $u(\vec{x})$ als Linearkombination von (in der Regel) orthonormierten Basiszuständen:

$$u(\vec{x}) = \sum_i u_i(\vec{x}).$$

Die Basiszustände $u_i(\vec{x})$ sind die Basislösungen der DG $\mathcal{H}(x)u_i(\vec{x}) = E_i \cdot u_i(\vec{x})$, also die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators (oder eines beliebigen Operators). Die Wellenfunktionen werden dann zu Spaltenvektoren und die Operatoren werden zu Matrizen mit den Elementen

$$\mathcal{H}_{ij} = (u_j(x), \mathcal{H}(x)u_i(x)).$$

Das Eigenwertproblem lautet dann:

$$[\mathcal{H}]\vec{c} = E \cdot \vec{c}$$

Die Matrixelemente sind als Wahrscheinlichkeitsamplituden zu interpretieren. Auf der Diagonalen finden wir die Erwartungswerte der Basiszustände. Die Off-Diagonalelemente \mathcal{H}_{ij} geben die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs vom Zustand u_i in den Zustand u_j an.

Wenn die Basisfunktionen die Eigenfunktionen des Operators sind, ist die Matrix diagonal. Alle Off - Diagonalelemente sind Null, das heisst, es gibt keinerlei Übergänge zwischen den Basiszuständen (Jump-Theorem).