Für Operatoren kann man analog Erwartungswerte ~~[illegible]~~ berechnen:

z.B. der quantenmechanische Mittelwert des Impulses eines Teilchens würde sich berechnen zu:

Kurzschrift – Bracket Notation

$$\langle \hat{p} \rangle = \left\langle \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right\rangle = \frac{\hbar}{i} \int \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi \, d\tau$$

(N.B. Bei Eigenwert-Gleichungs Operatoren $\xrightarrow{\text{ist der Mittelwert}}$ $\langle \hat{O} \rangle \equiv$ Eigenwert) der Eigenwert für die jeweilige Wellenf. (Wellenf.)

und Eigenfunktion: $\langle \psi_n^* | \hat{H} | \psi_n \rangle = E_n$ ← Bra/Ket Notation

1.5.7 Hermitische Operatoren und Orthogonalität von Eigenfunktionen

- ~~Herm.~~ Operatoren zeichnen sich dadurch aus daß ihre Eigenwerte reell sind (wird gleich bewiesen)

- Meßbare Grössen $\equiv$ Quantenmechanische Observablen $\equiv$ Eigenwerte von Hermitischen Operatoren

- Mathematisch ist ein Hermitischer Operator gekennzeichnet durch:

$$\boxed{\int \psi^* \underbrace{\hat{O}}_{\text{H.-Operator}} \psi \, d\tau = \left\{ \int \psi^* \hat{O} \psi \, d\tau \right\}^*}$$

55 Blüten

Beweis, daß Eigenwerte von Hermitischen Operatoren reell sind:

$\psi_\omega \equiv$ Eigenfunktion (normiert)
H.-Operator $\equiv \hat{\Omega}$
$\omega \equiv$ Eigenwert von $\hat{\Omega}$ für die Eigenfunktion ψ_ω

$$\longrightarrow \hat{\Omega}\,\psi_\omega = \omega\,\psi_\omega$$

$$\longrightarrow \int \psi_\omega^* \hat{\Omega}\,\psi_\omega\, d\tau = \omega \int \psi^* \psi\, d\tau = \omega$$

normierte Eigenfunktion

Desweiteren gilt weil $\hat{\Omega}$ Hermitischer Operator ist:

$$\int \psi^* \hat{\Omega}\,\psi\, d\tau = \omega = \left(\int \psi^* \hat{\Omega}\,\psi\, d\tau\right)^*$$

$$= \omega^*$$

$\omega = a + ib = \omega^* = a - ib$ geht nur wenn $b = 0$

Implikation: $\underline{\omega = \omega^*}$ oder $\underline{\omega \equiv \text{reelle Zahl}}$

Orthogonalität: gegeben ψ_{ω_1} und ψ_{ω_2} (zwei Eigenfunktionen desselben Problems: andere Energie/Impuls)

Diese Funktionen nennt man dann zueinander orthogonal wenn:

$$\boxed{\int \psi_{\omega_1}^* \psi_{\omega_2}\, d\tau = 0}$$

Resultat von Randwertproblemrechnung

- Allgemein spricht man dann von orthogonalen (Eigen) funktionen wenn:

$$\int \psi_i^* \psi_j \, d\tau = 0 \quad i \neq j$$

- Bei normierten Eigenfunktionen gilt ja: $\int \psi_i^* \psi_i \, d\tau = 1$

- Man spricht von orthonormierten Funktionen wenn orthogonal/normiert zusammen kommen:

$$\boxed{\int \psi_i^* \psi_j \, d\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i=j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}}$$

1.5.8

Randbedingungen bei der Lösung QM Probleme

Bei der Lösung der Schrödinger Gleichung für bestimmte uns interessierende Systeme spielen wichtige Rollen: – Normierung – Randbedingungen

Konsequenzen für Eigenfunktionen

implizit verknüpft

z.B. Besagt die Normierungskondition, daß die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Raum anzutreffen 1 ist.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi \psi^* \, d\tau = 1$$

Schon kurz diskutiert

→ Die Konsequenz für die Eigenfunktionen ist:

$$\psi(x) \to 0 \quad \text{für } x \to \pm\infty$$

Meistens

→ hat man einen Geltungsbereich für die Eigenfunktion die von $-\infty \leq x \leq +\infty$ abweicht.

z.B. werden wir Probleme behandeln bei denen die Schrödingergleichung im Intervall $-L \leq x \leq +L$ oder $0 \leq x \leq L$ gelöst werden soll

→ Hier hängt $\psi(x)$ von den äusseren Randbedingungen d.h. vom vorgegebenen Potential und seinem Geltungsbereich

→ Dabei gibt es vier Bedingungen für die Eigenfunktionen, die unter den äusseren Randbedingungen die Schrödinger Gleichung lösen:

keine Diskontinuität $\pm\infty$

(α) Stetigkeit von $\psi(x)$ auch bei Potential ausser bei Diskontinuität in Potential ($x = \pm L$

(β) $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ stetig

(γ) $\psi(x)$ sei eindeutig (single-valued; nur ein Wert für jedes x)

(δ) $\psi(x)$ sei endlich wegen Normierungsanforderung

2) Anwendung des QM Formalismus

1) Lösung der Sch. Gleichung für die Translationsbewegung eines Teilchens der Masse m im 1-dimensionalen Kasten (keine Dissipation der K.E. am Kastenrand)

Da $V(x) \neq f(t)$, interessiert nur stationäre (d.h. zeitunabhängige) Sch.-Gleichung — d.h. welche kinetische Energien sind möglich

Für freies Teilchen wäre Ansatz:

$$\psi(x) = Ae^{ikx}$$

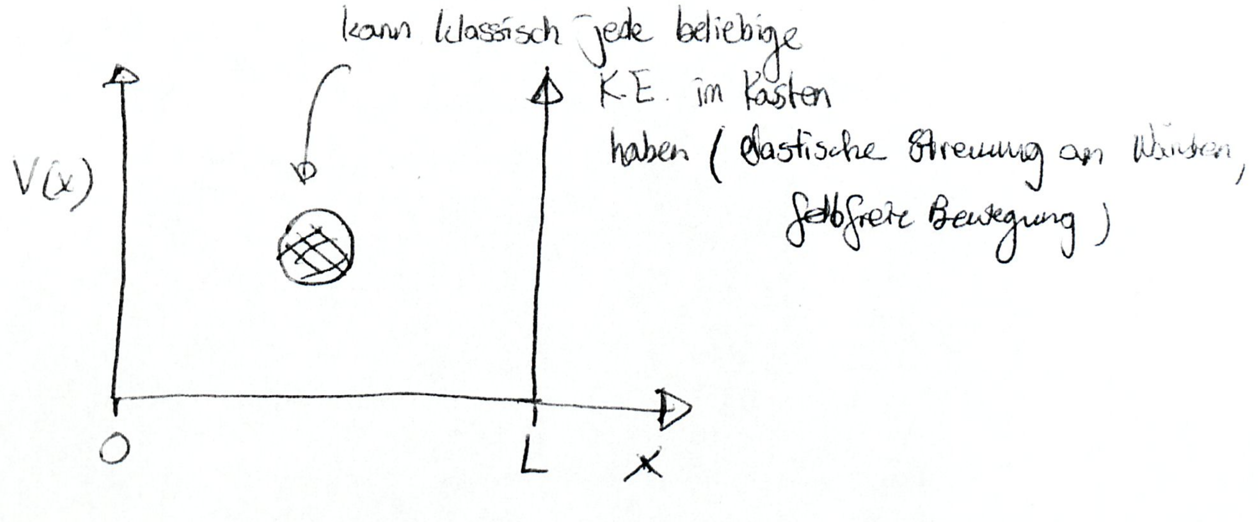
sowie

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E_{kin}\psi(x)$$

— Wir betrachten hier ein Teilchen im Kasten (d.h. Teilchen ist nicht im ganzen Raum frei) und müssen deshalb Schrödinger Gl. für Teilchen im Potential bemühen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E_{GES}\,\psi(x)$$

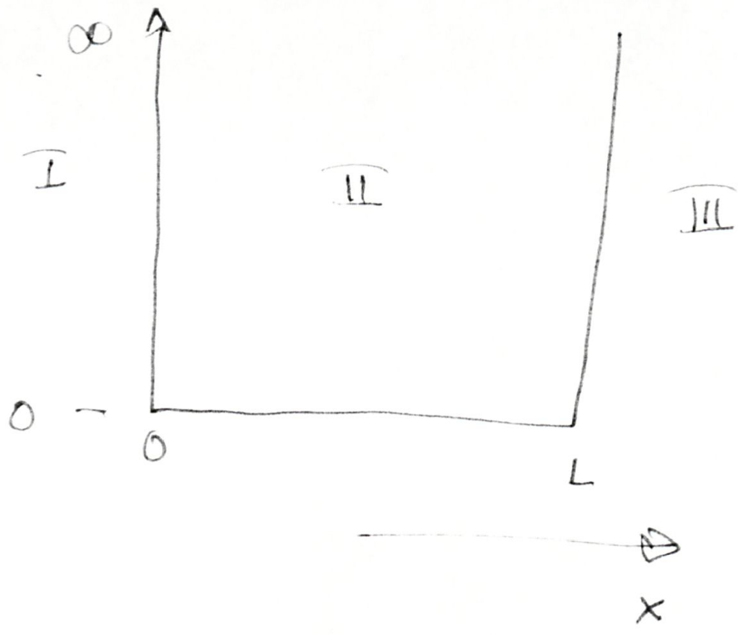
$$\left(\text{wobei } E = E_{Gesamt} = V(x) + E_{Kin} = V(x) + \frac{p^2}{2m} \right)$$



— Problem: Teilchen soll sich nur im Kasten aufhalten; nicht ausserhalb (Wände sind so hoch daß es nicht herauskommt). Ausserdem soll das Teilchen im Kasten frei beweglich sein. Schliesslich gehen wir von ausschliesslich Translationszuständen für das Teilchen aus

↳ Frage: Wie lauten die möglichen Wellenfunktionen und welche Energieeigenwerte sind möglich?

60 [illegible]



Wir unterscheiden drei Gebiete

I: $x \leq 0$ mit $V = \infty$

II: $0 < x < L$ mit $V = 0$

III: $x \geq L$ mit $V = \infty$

In I e III lautet Schr. Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \infty)\psi = 0$$

Lösung kann nur $\psi = 0$ sein (sonst Normierungsbedingung nicht erfüllt da bei ψ finit $\Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$)

Im Gebiet II lautet Schr. Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0$$ da $V = 0$ und $(2mE)^{\frac{1}{2}} = p = \frac{h}{\lambda}$

mit $k = \frac{1}{\hbar}(2mE)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi}{\lambda}$ lautet allgemeine Lösung dieser Diff. Gleichung (mit reellen Eigenwerten)

…llenvektor

$$\boxed{\psi = B \sin kx + A \cos kx}$$

Physikalisch ist die Frage: was hat die potentielle Energie des Kastens für Auswirkungen auf die spezifisch erlaubten A's + B's

Dies kann man unter Betrachtung der Randbedingungen lösen

$\Rightarrow$

bereits gesehen daß $\psi(x) = 0$
für $X \leq 0$ und $x \geq L$

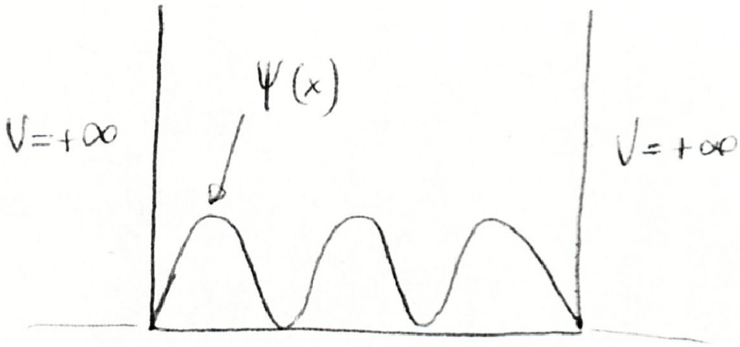
Sonst gibt es Probleme mit der Normierung ausserhalb Kastens

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Rightarrow \infty \,! \right)$$

(Weil $\Psi(x)$ kontinuierlich sein muss und ~~bei~~ Bereichen I + II, $\Psi = 0$)

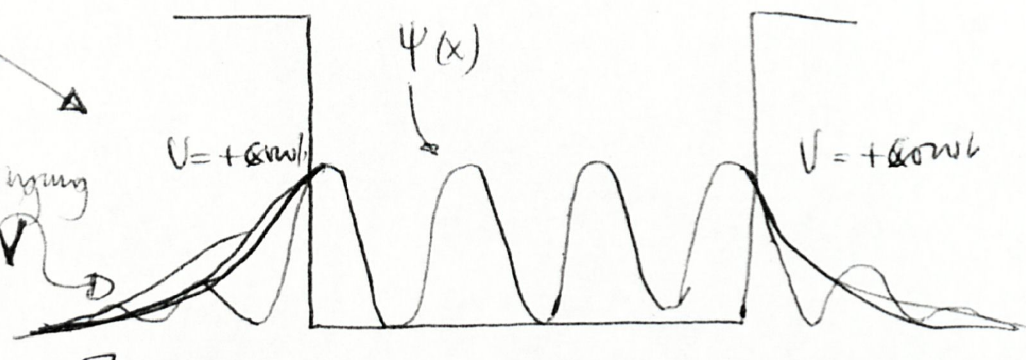
d.h. Kasten hat so hohe Wände daß Teilchen nicht hindurch kann

N.B. die Situation ist wiederum anders wenn die Wände nicht unendlich sind. Dann hat das Teilchen entgegen der Kl. Erwartung eine endliche Wahrscheinlichkeit den Kasten zu verlassen bzw in die Wand einzudringen. mehr dazu später



...chied
... Physik!

keine Schwingung
...enn $E_{kin} < V$



+ gedämpft relativ zum Potentialfreien Teilchen im Kasten.

Wir gehen bei der Suche nach den Zustandsfunktionen unseres Problems ($V = +\infty$ für $x \leq 0$ und $x \geq L$) aus von der Probefunktion: e^{-ikx}

$$\Psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

(könnte z.B. $+ e^{ikx}$ sein)

Probefunktion konsistent mit Diff-Gleichung und für reales Randwertproblem gut geeignet

... gleich $n = 0$ (da $\cos 0 = 1$)

— Deswegen vereinfacht sich die Probefunktion zu: $\psi(x) = B \sin kx$

$\psi(x) = B \sin kx$ k= Wellenvektor	Wellen-, Zustands- bzw. Eigenfunktion des Teilchens im Kasten (1-D)

→ noch keine Quantisierung

— Nachdem wir eine Eigenfunktion durch Anwendung der einer Randbedingungen beiden auf die Gesamtfunktion erhalten haben, können wir nach den Energieeigenwerten Fragen:

↳ noch nicht ganz vollständig, da B und k nicht näher definiert

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \implies \text{Einsetzen von } \psi = B\sin kx$$

$$+\frac{\hbar^2}{2m} k^2 B \sin kx = E B \sin kx$$

$$\rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

aber sind alle Energien und Eigenfunktionen (mit unterschiedlichen k's und B's) möglich? Oder: Sind alle k's möglich?

wie gross ist k?

Das bedeutet bei Einsetzen der Probefunktion mit unbestimmtem Präfaktor: 6.5

$$\underbrace{\int_{-\infty}^{0} \psi\psi^* dx}_{=0} + \int_0^L B^2 \sin^2(k_n x)\, dx + \underbrace{\int_L^{\infty} \psi\psi^* dx}_{=0} = 1$$

0 da Wellenfunktion ausserhalb Kastens null ist

$$= \int_0^L B^2\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos 2k_n x\right) dx = B^2\left[\frac{1}{2}x - \frac{1}{4k_n}\sin 2k_n x\right]_0^L$$

$$= \frac{B^2 L}{2}$$

$$\boxed{\begin{aligned}\int \sin^2 x\, dx &= \int \tfrac{1}{2}(1-\cos 2x) \\ &= \tfrac{1}{2}(x - \sin x \cos x)\end{aligned}} + C$$

$$= \frac{1}{2}\left(x - \frac{\sin 2x}{2}\right) + C$$

$$\longrightarrow \quad B = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{\begin{aligned}\psi_n(x) &= \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin(k_n x) \\ &= \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\end{aligned}}$$

Eigenfunktionen des 1-D Teilchens im Kasten

Lösungen sind stehende Wellen

2.2 Diskussion der Zustandsfunktionen / Eigenfunktionen und Energiequantenzustände eines Teilchens im 1-D Kasten

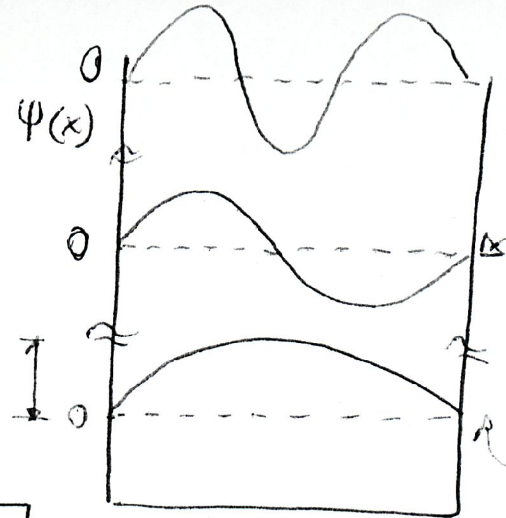
: Stehende Wellen als Resultat der Reflektion an den Wänden – keine Teilchenbewegungsrichtung

(α) Wir schauen uns die drei Teilbereiche der Lösung bildlich an:

- Eigenfunktion ($\psi(x)$)
- Aufenthaltswahrscheinlichkeit ($|\psi(x)|^2$)
- Energieeigenwerte

Potentialfrei
u. reibungsfrei
Reflexion an
Rändern

0.66



$n=3 \quad \psi_n(x) \propto \sin\left(\frac{3\pi x}{L}\right)$

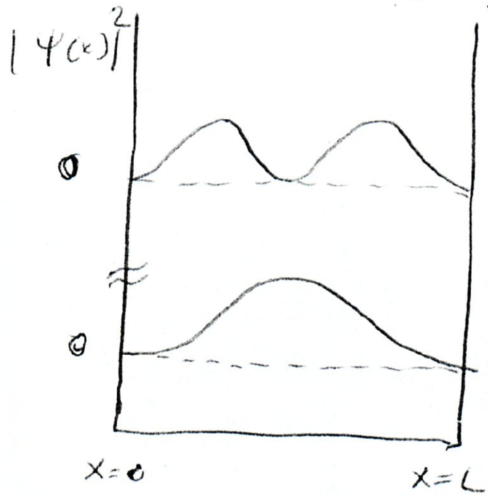
$\psi_n(x) \propto \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \quad n=2$

$$\left(\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right)$$

$\psi_n(x) \propto \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad n=1$

Allgemein

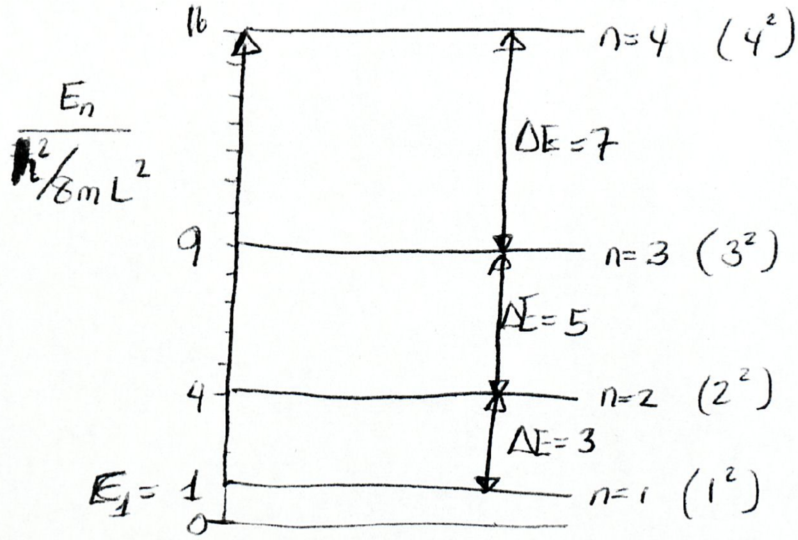
kein $n=0$?



$\propto \sin^2\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$

$\propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)$

Im EM Bild:
Intensitäts/Amplituden
– Maxima der
stehenden Welle



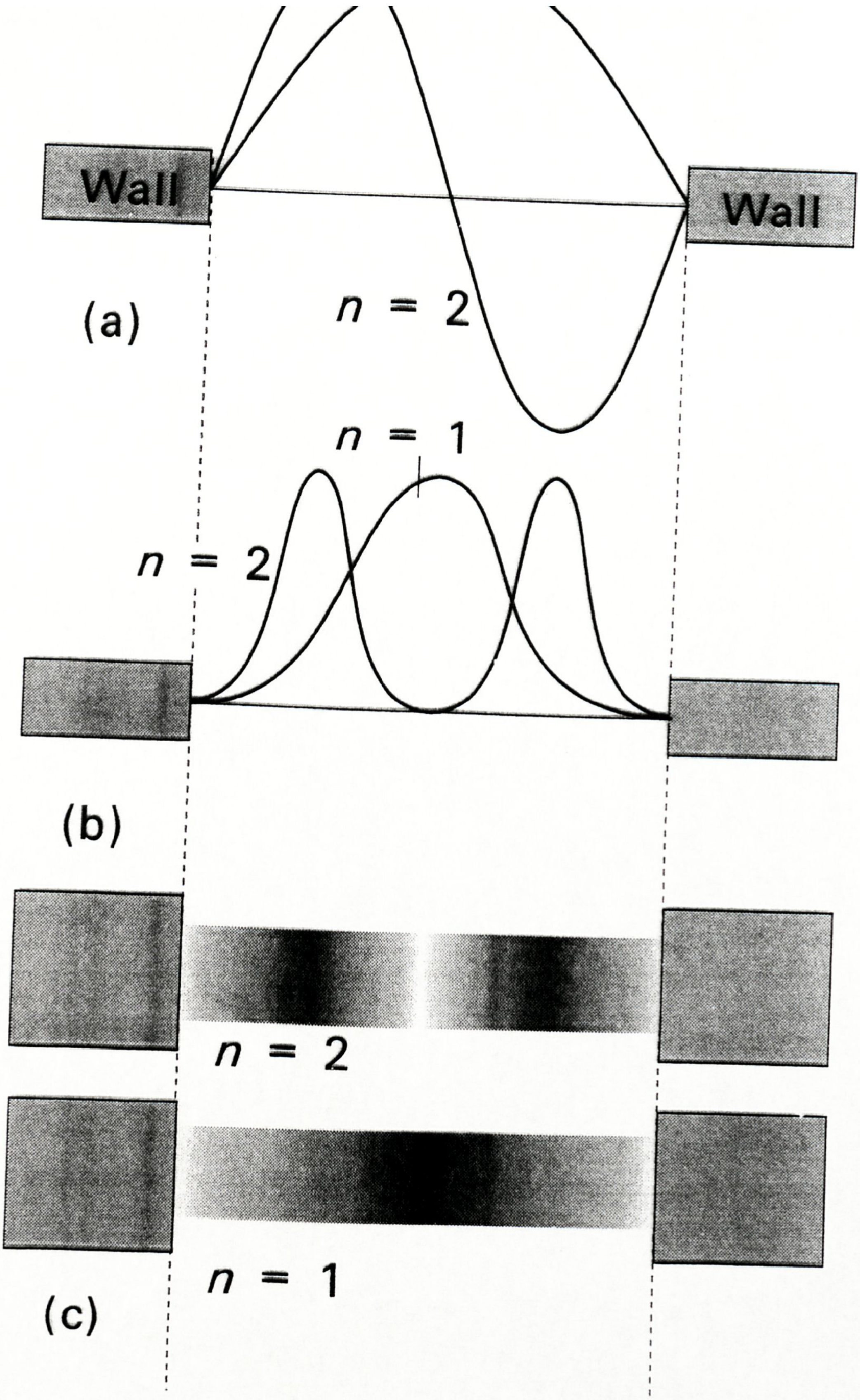
Abstände nehmen
nach oben hin zu

$$\boxed{E = \frac{h^2}{8m} \frac{n^2}{L^2}}$$

Einheiten:

$$\frac{J^2 s^2}{kg\, m^2} = \frac{(kg\, m^2 s^{-2})^2 s^2}{kg\, m^2}$$

$$= kg\, m^2 s^{-2} = J$$



12.4
PHYSICAL CHEMISTRY, fifth edition
P. W. Atkins
University Press

(1) Zustand des Teilchens wird durch stehende Welle beschrieben.

Die Wellenlänge dieser stehenden Welle nimmt mit zunehmendem E_n ab $\left(E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{L^2} \; ; \; \psi_n(x) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right)$

$\hookrightarrow p^2/2m = h^2/2m\lambda^2 \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow \lambda_n = \left(\frac{h^2}{2mE_n}\right)^{1/2}$

(2) Da $V=0$ im Kasten ist $E_{Gesamt} = E_{Kin} \propto n^2$

(3) Abstände zwischen aufeinanderfolgenden Niveaus $f(n)$:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{h^2}{8mL^2}\left((n+1)^2 - n^2\right)$$

$$= \frac{h^2}{8mL^2}\left(n^2 + 2n + 1 - n^2\right)$$

$$= \frac{h^2}{4mL^2}\left(n + \frac{1}{2}\right) \propto n$$

$$\lambda^2 = \frac{2mL^2 h^2}{2m\pi^2 n^2 \hbar^2} = \frac{8L^2}{2n^2}$$

$$\lambda = \frac{2L}{n}$$

(4) Im tiefsten Quantenzustand ($n=1$) besitzt das Teilchen eine endliche Energie und nicht $E=0$ $\Longrightarrow$ Nullpunktsenergie

→ Das heisst auch bei $T=0K$!!

kl. wäre $E=0$ zu erwarten?

→ Quantenteilchen besitzt immer Nullpunktsenergie, nie ganz in Ruhe wie ein klassisches Teilchen

→ bei räumlicher Beschränkung kann Impuls nicht genau bekannt sein

→ $\Delta p^2 \Delta L^2 \geq \hbar^2/4$

~~[illegible]~~

(In unserem Beispiel wäre Ortsunschärfe ΔL und ΔP gegeben durch: $E_{Grund} = \frac{h^2}{8m}\frac{1}{L^2} = \frac{\Delta p^2}{2m}$)

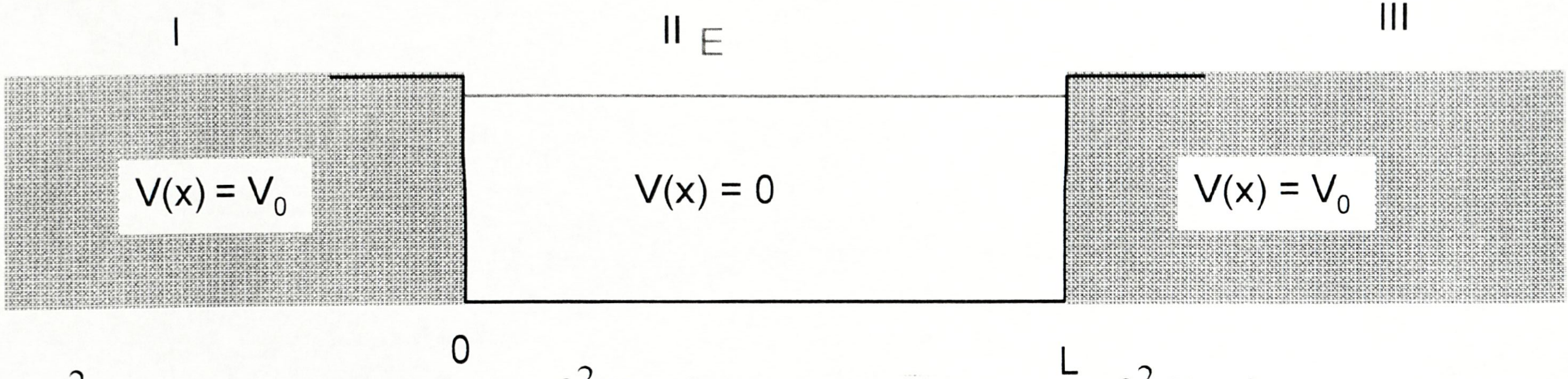
Tunneleffekt –

Teilchen in einem endlich hohen Kasten

Normierbarkeit

Randbedingungen:

Wellenfunktion stetig und differenzierbar bei x=0 und L



$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\underbrace{\left(E - V_0\right)}_{<0}\Psi = 0$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - k_1^2 \cdot \Psi = 0$$

$$\Psi_1 = \cancel{Ce^{(-k_1 x)}} + De^{(k_1 x)}$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\underbrace{\left(E - 0\right)}_{>0}\Psi = 0$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + k_2^2 \cdot \Psi = 0$$

$$\Psi_2 = A\cos(k_2 x) + B\sin(k_2 x)$$

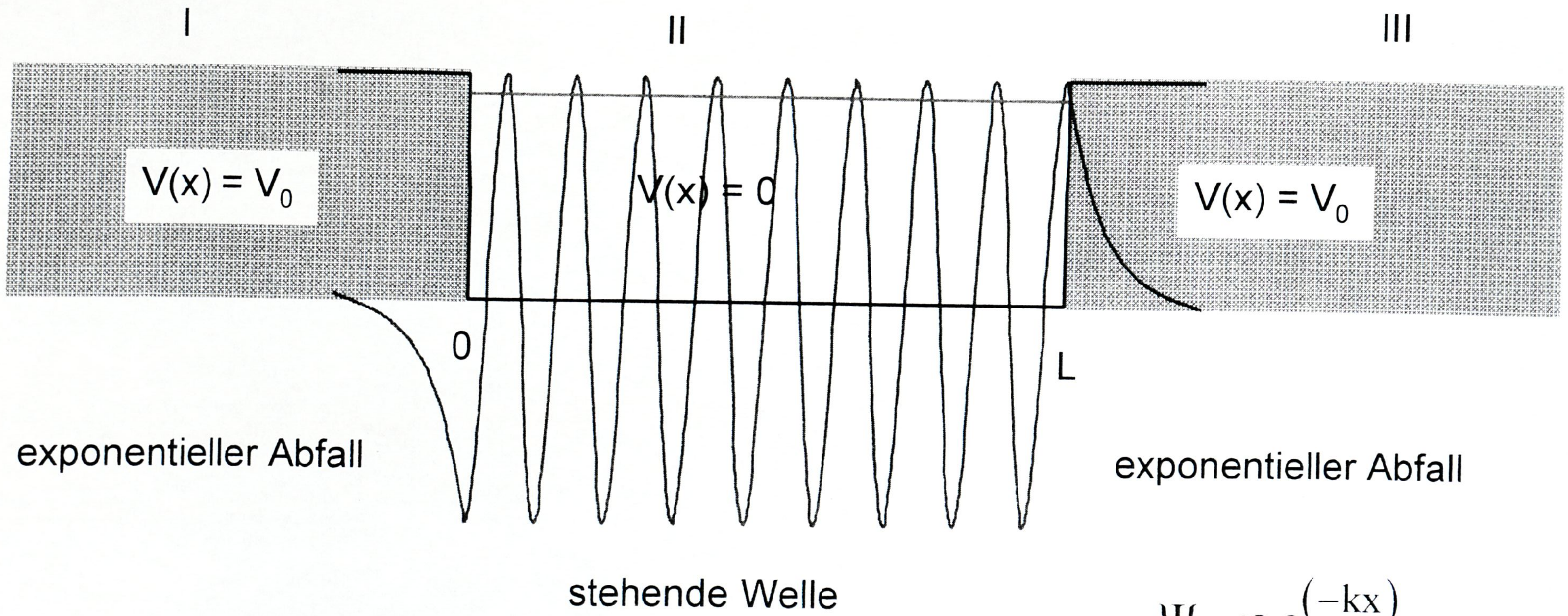
$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\underbrace{\left(E - V_0\right)}_{<0}\Psi = 0$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$$\Psi_3 = Ee^{(-k_1 x)} + \cancel{Fe^{(k_1 x)}}$$

Tunneleffekt –

Teilchen in einem endlich hohen Kasten



$$\Psi \propto e^{(-kx)}$$

$$k = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$