

Wiederholung und neue Schreibweise

Wellenfunktionen, Vektoren im "Hilbert-Raum"

$$\psi(s) \equiv |\psi\rangle$$

in diesem Raum ist ein Skalarprodukt definiert

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \cdot \psi \cdot dx \equiv \langle \phi | \psi \rangle$$

zu jeder Observablen gehört ein Operator, mit dem ihr Erwartungswert bestimmt werden kann

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \cdot \hat{A} \psi \cdot dx \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

Eigenwertgleichung (nicht immer erfüllt)

$$\hat{A} \psi = A \cdot \psi \equiv A \cdot |\psi\rangle$$



Paul A. M. Dirac
(1902 - 1984)

Dirac'sche Schreibweise mit "bra"- und "ket"-Vektoren (engl. "bracket" = Klammer)

Impuls- und Energieoperator

für ein Teilchen mit wohldefiniertem Impuls (aber in diesem Fall beliebig großer Ortsunschärfe)

$$\psi(x, t) = C_0 \cdot e^{i(k \cdot x - \omega t)} = C_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(p_x \cdot x - E t)}$$

$$-i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) = p_x \cdot \psi(x, t) \quad \text{und analog für } p_y \text{ und } p_z$$

Impulsoperator

$$\hat{p} = -i \cdot \hbar \cdot \vec{\nabla}$$

$$\vec{\nabla} \equiv \begin{pmatrix} \partial / \partial x \\ \partial / \partial y \\ \partial / \partial z \end{pmatrix}$$

Analog dazu:

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = E \cdot \psi(x, t) \quad \text{Energieoperator}$$

$$\hat{E} = i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t}$$

Dies ist keine "Herleitung" des Impuls- oder Energieoperators, sondern macht nur die Form dieser Operatoren anhand einer besonders einfachen Wellenfunktion plausibel. Es wird postuliert, dass diese Form allgemein gilt.

Eigenschaften von Operatoren

linear:

$$\hat{A}\{a\psi(x) + b\phi(x)\} = a\hat{A}\psi(x) + b\hat{A}\phi(x)$$

selbstadjungiert:

Erwartungswerte sind reell (messbare Größen). Das erfordert eine besondere Eigenschaft der Operatoren, sie sind "hermitesch"

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^* \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \psi \cdot dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{A} \psi)^* \cdot \psi \cdot dx$$

allgemein gilt
$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \psi \cdot dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{A}^+ \psi)^* \cdot \psi \cdot dx \quad \rightarrow \quad \hat{A}^+ = \hat{A}$$

wobei A^+ der "adjungierte" Operator ist, z.B. adjungierte Matrix: komplex konjugierte Elemente, Zeilen und Spalten vertauscht. Damit die Erwartungswerte reell sind, muss also der Operator gleich seinem adjungierten Operator sein. Operatoren in der Quantenmechanik sind "selbstadjungiert".

Beispiel: Impulsoperator

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi \cdot dx = \frac{\hbar}{i} \psi^* \cdot \psi \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi \right)^* \frac{\hbar}{i} \cdot \psi \cdot dx = + \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi \right)^* \cdot \psi \cdot dx$$

unter Verwendung der partiellen Integration

$$\int_a^b f \cdot g' \cdot dx = f \cdot g \Big|_a^b - \int_a^b f' \cdot g \cdot dx$$



Charles Hermite
(1822 - 1901)

Anwendung von Orts- und Impulsoperator nacheinander

hängt von der Reihenfolge ab (so wie z.B. die Multiplikation von Matrizen)

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = -i \cdot \hbar \cdot x \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad \hat{p}_x\hat{x}\psi = -i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial x}(x \cdot \psi) = -i \cdot \hbar \cdot \psi - i \cdot \hbar \cdot x \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi = i \cdot \hbar \cdot \psi$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i \cdot \hbar$$

Kommutator

allg. $[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i \cdot \hbar \cdot \delta_{jk}$

Orts- und Impulsoperator sind nicht vertauschbar ("inkompatible Observable"). Ebenso

$$[\hat{t}, \hat{E}] = i \cdot \hbar$$

Ganz allgemein gilt:

Zwei Observable können genau dann präzise Werte annehmen, wenn ihre Operatoren vertauschbar sind.

Kommutator ungleich null besagt, dass beide Observable nicht gleichzeitig präzise gemessen werden können, bzw. dass eine Unschärferelation zwischen beiden besteht.

Wenn zwei Observable gleichzeitig präzise messbar sind, gelten für ihre Operatoren die Eigenwertgleichungen

$$\hat{A}\psi = A \cdot \psi \quad \hat{B}\psi = B \cdot \psi$$

$$\hat{A}(\hat{B}\psi) = \hat{A}(B \cdot \psi) = B \cdot \hat{A}\psi = B \cdot A \cdot \psi = A \cdot B \cdot \psi = A \cdot \hat{B}\psi = \hat{B}(A \cdot \psi) = \hat{B}(\hat{A}\psi)$$

und die Operatoren sind vertauschbar

2.7 Die Atomvorstellung

Vor dem Aufstellen der Wellengleichung für Materiewellen (der sog. Schrödinger-Gleichung) soll noch eine weitere Motivation für die Quantenmechanik (außer den Hinweisen auf Photonen) erwähnt werden: die Atome.



Leukippos
(5. Jh. v. Chr.)



Demokritos
(um 400 v. Chr.)



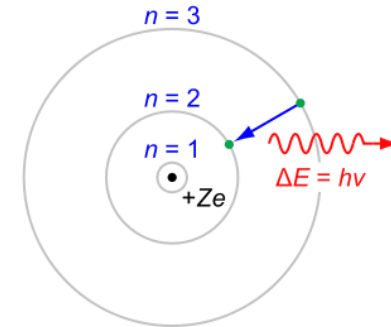
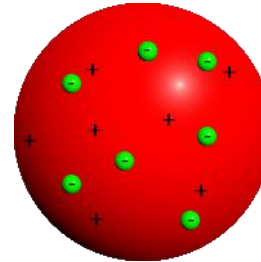
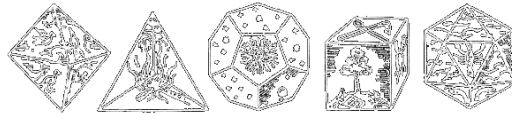
Platon
(428 - 348 v. Chr.)



Joseph J. Thomson
(1856 - 1940)



Niels Bohr
(1885 - 1962)



Erste experimentelle Hinweise:

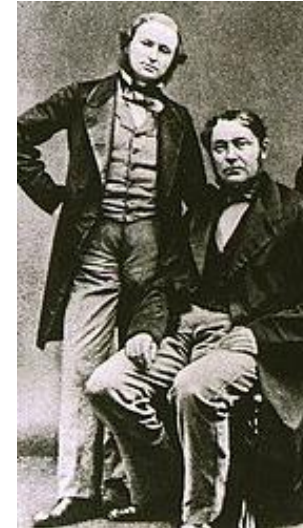
- ganzzahlige Gewichtsverhältnisse bei chemischen Reaktionen
- Brownsche Molekularbewegung und kinetische Gastheorie
- Entdeckung von Elektronen und Radioaktivität
- Spektralanalyse von Licht

Später:

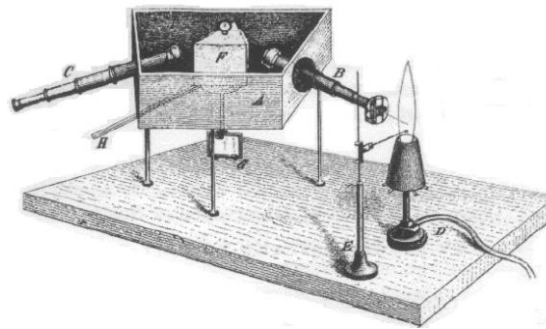
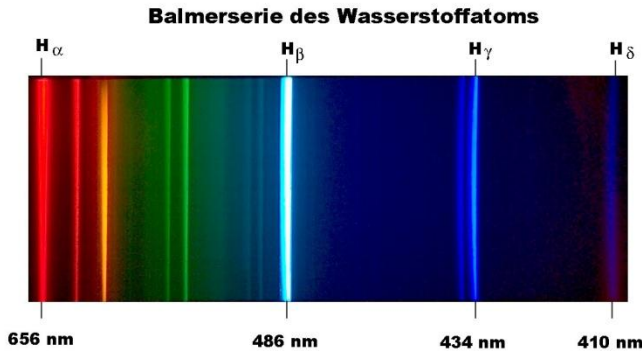
- Rutherfordsche Streuexperimente
- Röntgenbeugung an Kristallen

Atomspektren

Linienspektren (z.B. Gasentladung) im Gegensatz zum kontinuierlichen Spektrum eines schwarzen Strahlers. Die Spektralanalyse z.B. von Flammen oder Sonnenlicht zeigt Linien, deren Wellenlängen für das jeweilige chemische Element charakteristisch sind (Bunsen, Kirchhoff). Hier die sog. Balmer-Serie des Wasserstoff:



links: Gustav Kirchhoff (1824 - 1887)
rechts: Robert Bunsen (1811 - 1899)

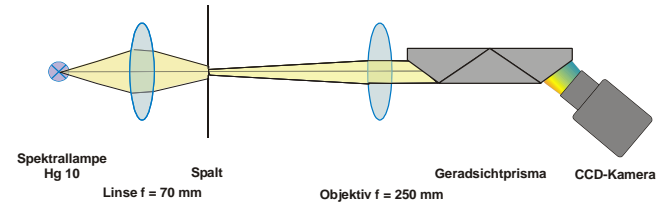


Führt man mit diesen Coëfficienten und der Grundzahl 3645,6 die Berechnung der Wellenlängen aus, so erhält man folgende Zahlen in 10^{-7} mm für dieselben.

Es wird nach der Formel

$$\lambda = 364,56 \text{ nm}$$

	• Ångström hat	Differenz	×
H_α (C-Linie) = $\frac{9}{5} h = 6562,08$	6562,10	+0,02	9/5
H_β (F-Linie) = $\frac{16}{3} h = 4860,8$	4860,74	-0,06	$\frac{16}{12} = \frac{n^2}{n^2 - 4}$
H_γ (vor G) = $\frac{25}{21} h = 4340$	4340,1	+0,1	
H_δ (h-Linie) = $\frac{36}{8} h = 4101,3$	4101,2	-0,1	36/32



(in der Vorlesung wurde ein Geradsichtprisma und eine CCD-Kamera verwendet)

Empirischer Befund: Frequenz ν

$$\nu = \frac{R}{4} \cdot \frac{n^2 - 4}{n^2} = R \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

allg. \rightarrow

$$\nu = R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Rydberg-Formel
mit der Rydbergkonstante R

Man beobachtet

- Emissionslinien treten auch als Absorptionslinien auf
- Linien sind für jedes chemische Element charakteristisch
- Linien sind nicht beliebig scharf

$$\nu = R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 < n_2$$

$$R = 3,289 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \rightarrow 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \rightarrow 13,6 \text{ eV}$$

$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$ Lyman-Serie 121 nm → 91 nm

$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \dots$ Balmer-Serie 656 nm → 365 nm

$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \dots$ Paschen-Serie 1874 nm → 820 nm

$n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \dots$ Brackett-Serie 4051 nm → 1458 nm

$n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \dots$ Pfund-Serie 7456 nm → 2278 nm

Für wasserstoff-ähnliche Ionen (Kern + 1 Elektron) gilt

$$\nu = Z^2 R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 < n_2$$

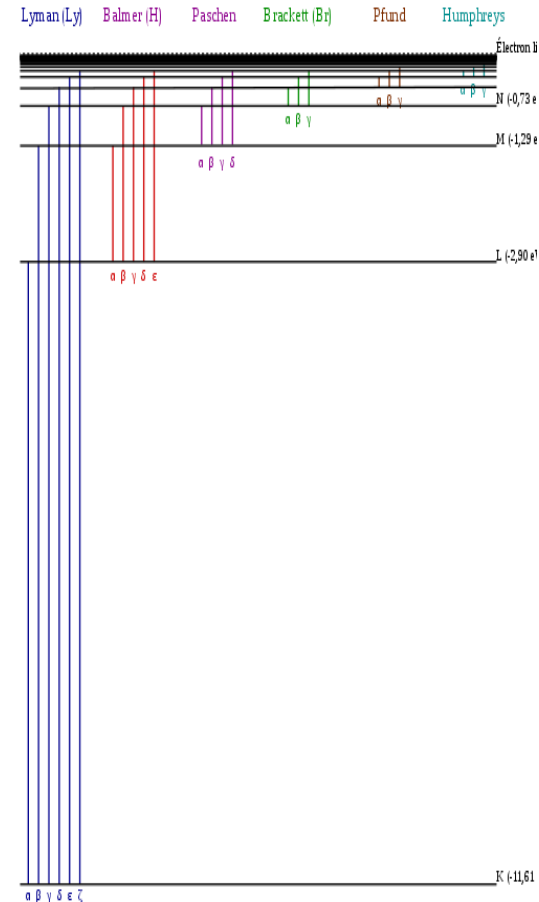
Fazit: Sprünge in einem Energieschema der Form $E_n = -R \cdot \frac{Z^2}{n^2}$



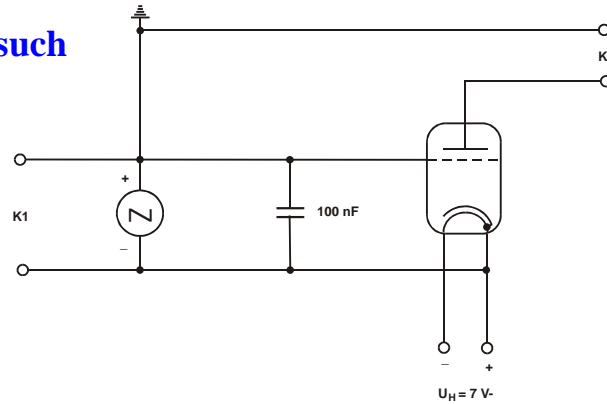
Johannes Rydberg
(1854 - 1919)



Johann Balmer
(1825 - 1898)



Der Franck-Hertz-Versuch



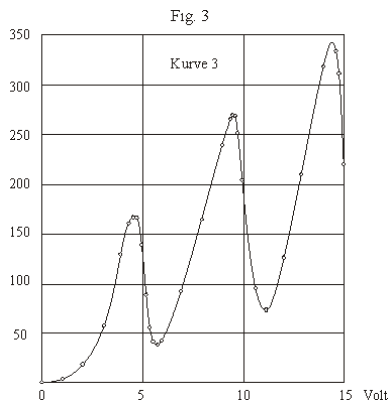
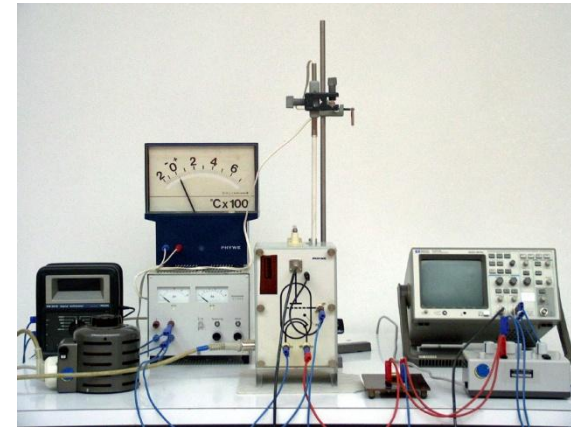
James Franck
(1882 - 1964)



Gustav Hertz
(1887 - 1975)

Elektronen werden in einer mit Quecksilberdampf gefüllten Triode beschleunigt. Bei einer Beschleunigungsspannung von Vielfachen von 4,9 V geht der Elektronenstrom deutlich zurück. Die Quecksilberatome nehmen bei Stößen mit den Elektronen Energie in Quanten von 4,9 eV auf.

Obwohl die ersten Experimente schon 1911 durchgeführt wurden, sind die Details immer noch Gegenstand der Forschung, sie z.B. G. Rapior et al., American Journal of Physics 74 (2006), 423. Hier werden u.a. Abweichungen von der Äquidistanz der Maxima untersucht und erklärt.



J. Franck und G. Hertz:
Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben.
In: Verh. Dtsch. Phys. Ges.. Nr. 16 (1914), S. 457



Oszillograf: 1. Beschleunigungsspannung
2. Elektronenstrom

2.8 Das Bohrsche Atommodell

Zentripetalkraft = Coulombkraft *)

$$\frac{\mu \cdot v^2}{r} = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{r^2}$$

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_{\text{Kern}}}{m_e + m_{\text{Kern}}} \approx m_e$$

"reduzierte Masse"

$$r = \frac{Z \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \mu \cdot v^2}$$

$$p = \mu \cdot v = \hbar \cdot k = \frac{h}{\lambda}$$



Niels Bohr
(1885 - 1962)

zusätzliche Bedingung: Umfang der Bahn = ganzzahliges Vielfaches der de-Broglie-Wellenlänge λ

$$2\pi \cdot r = n \cdot \lambda = n \cdot \frac{h}{\mu \cdot v} \rightarrow v = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot r \cdot \mu}$$

diskrete Werte von v und r

$$r = \frac{Z \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \mu} \cdot \frac{4\pi^2 \cdot r^2 \cdot \mu^2}{n^2 \cdot h^2} \rightarrow r = \frac{n^2 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot Z \cdot e^2 \cdot \mu} = \frac{n^2}{Z} \cdot a_0 \rightarrow v = \frac{h \cdot Z}{2\pi \cdot \mu \cdot a_0 \cdot n}$$

$$a_0 = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot e^2 \cdot \mu} = 5,292 \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,53 \text{ Angstrom}$$

Bohrscher Radius (Wasserstoffatom im Grundzustand)

diskrete Werte der kinetischen Energie: Anwendung von *)

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu \cdot v^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \frac{Z \cdot e^2}{r} = -\frac{1}{2} E_{pot} \quad E = E_{kin} + E_{pot} = -E_{kin}$$

$$E = -\frac{1}{2} \mu \cdot v^2 = -\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot \mu \cdot a_0^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot \mu} \cdot \frac{\pi^2 \cdot e^4 \cdot \mu^2}{h^4 \cdot \epsilon_0^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

$$E = -\frac{e^4 \cdot \mu}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \leftrightarrow E = -R \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (R_\infty \text{ für } \mu \rightarrow m_e)$$

Rydberg-Konstante