

Wiederholung

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

Betrachte Wellenfunktion mit wohldefiniertem Impuls:

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

$$-i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) = p_x \cdot \psi(x,t) \quad \xrightarrow{3\text{-dim}} \quad \hat{p} = -i \cdot \hbar \cdot \vec{\nabla}$$

Ab hier neu: Energieoperator analog zum Impulsoperator definiert:

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

Dies sind keine "Herleitungen" für Impuls- und Energieoperator, sondern machen nur ihre Form anhand einer besonders einfachen Wellenfunktion plausibel. Es wird postuliert, dass diese Form allgemein gilt.

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

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



Charles Hermite
(1822 - 1901)

Adjungierte Matrix: komplex konjugiert, Zeilen und Spalten vertauscht

Beispiel: Impulsoperator

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

unter Verwendung der partiellen Integration

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

Erinnerung: Vertauschungsrelation (Kommutator)

Kommutator ungleich null besagt, dass beide Observable nicht gleichzeitig präzise gemessen werden können, bzw. dass eine Unschärferelation zwischen beiden besteht, z.B. die Unschärfe bei zwei Messungen im zeitlichen Abstand t .

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

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

$$[\hat{x}(0), \hat{x}(t)] = i \cdot \hbar \frac{t}{m}$$

Wenn zwei Observablen 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.)



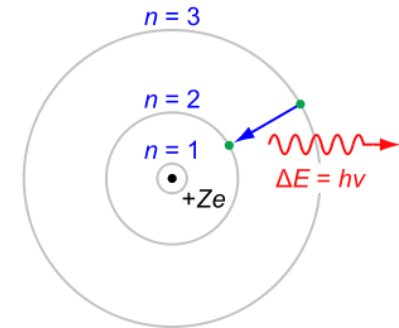
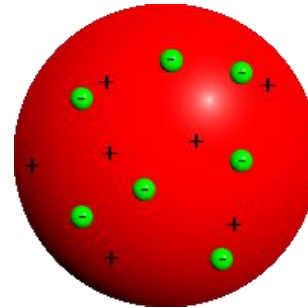
Platon
(428 - 348 v. Chr.)



Joseph J. Thomson
(1856 - 1940)



Niels Bohr
(1885 - 1962)



Erste experimentelle Hinweise:

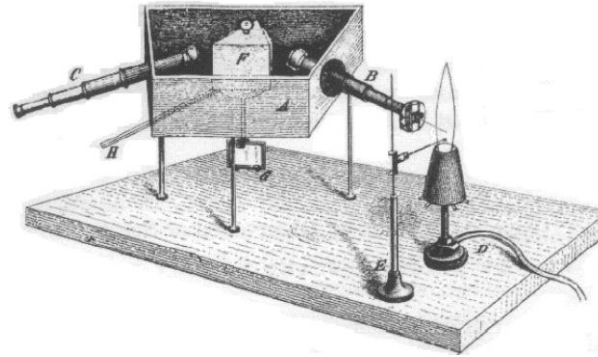
- ganzzahlige Gewichtsverhältnisse bei chemischen Reaktionen
- Brownsche Molekularbewegung und kinetische Gastheorie
- Entdeckung von Elektronen und Radioaktivität
- optische Spektralanalyse

später:

- Rutherford'sche Streuexperimente
- Röntgenbeugung an Kristallen

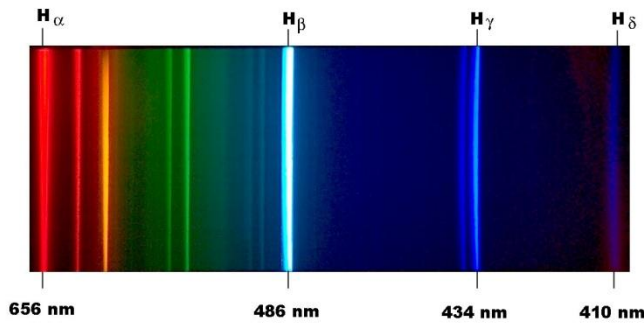
Atomspektren

- kontinuierliche Spektren (schwarzer Körper)
- Linienspektren (z.B. Gasentladung)



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

Balmerserie des Wasserstoffatoms



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

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

$$\lambda = 364,56 \text{ nm} \times \frac{9}{5} = \frac{16}{12} = \frac{n^2}{25/21} = \frac{n^2}{n^2 - 4} = \frac{36}{32}$$



Johannes Rydberg (1854 - 1919)



Johann Balmer (1825 - 1898)

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

allg. →

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

Rydberg-Formel
mit Rydbergkonstante R

Man beobachtet

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

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

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

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 2, 3, 4, \dots \quad \text{Lyman-Serie} \quad 121 \text{ nm} \rightarrow 91 \text{ nm}$$

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 3, 4, 5, \dots \quad \text{Balmer-Serie} \quad 656 \text{ nm} \rightarrow 365 \text{ nm}$$

$$n_1 = 3, \quad n_2 = 4, 5, 6, \dots \quad \text{Paschen-Serie} \quad 1874 \text{ nm} \rightarrow 820 \text{ nm}$$

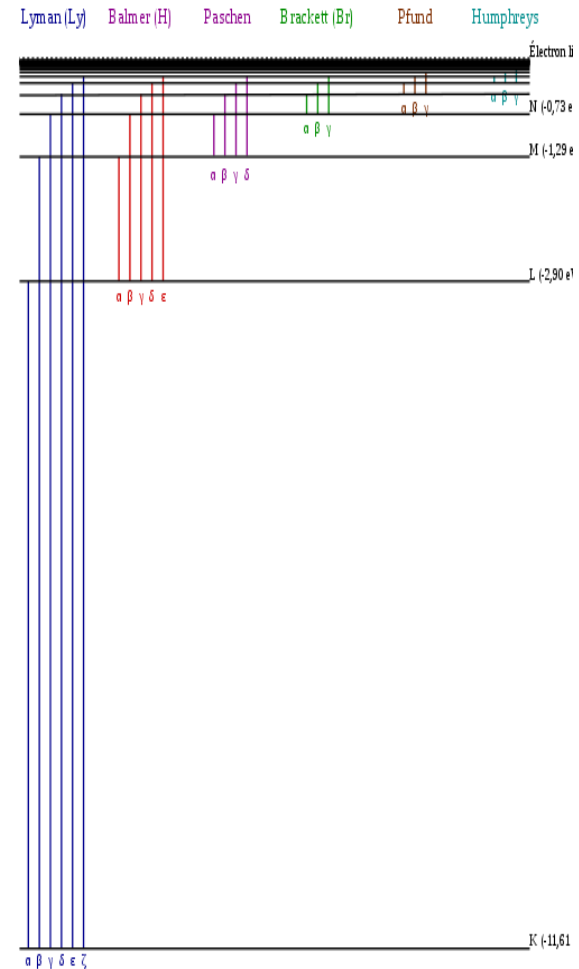
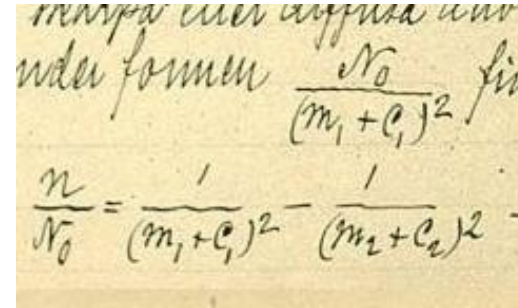
$$n_1 = 4, \quad n_2 = 5, 6, 7, \dots \quad \text{Brackett-Serie} \quad 4051 \text{ nm} \rightarrow 1458 \text{ nm}$$

$$n_1 = 5, \quad n_2 = 6, 7, 8, \dots \quad \text{Pfund-Serie} \quad 7456 \text{ nm} \rightarrow 2278 \text{ nm}$$

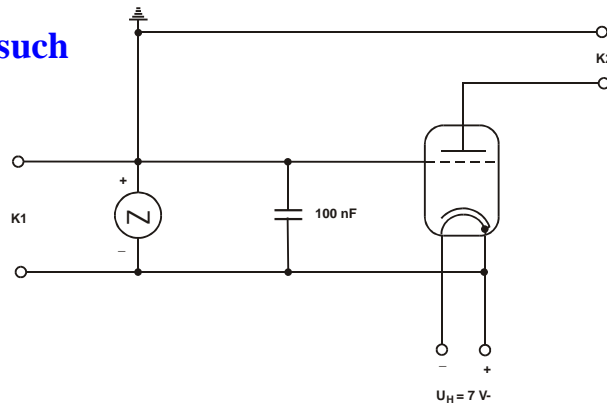
Für wasserstoff-ähnliche Ionen (Kern + 1 Elektron) gilt

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

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



Der Franck-Hertz-Versuch



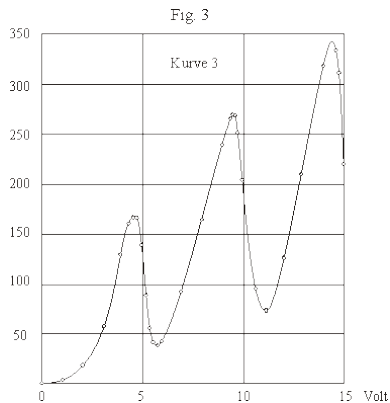
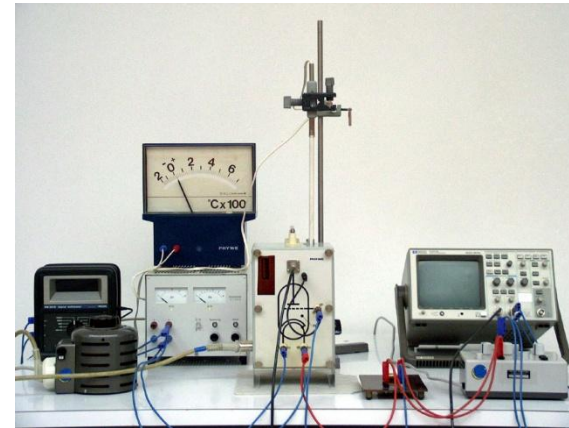
James Franck
(1882 - 1964)



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.

- Auf den Oszillografenbild:
1. Beschleunigungsspannung
 2. Elektronenstrom



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

