Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum Übungsblatt 10
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2008/09 Prof. E. Bartsch

10.1 Beweisen Sie, dass $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ notwendigerweise reell und entweder positiv oder null ist. Hinweis: Schreiben Sie die Wellenfunktion als Summe eines Realteils $R(x,t)$ und eines Imaginärteils $I(x,t)$.

Lösung:

Jede komplexe Funktion $\Psi(x,t)$ lässt sich schreiben als

$$\Psi(x,t) = R(x,t) + iI(x,t) \, ,$$

wobei $R(x,t)$ und $I(x,t)$ reelle Funktionen sind und Realteil bzw. Imaginärteil genannt werden. Die zu $\Psi(x,t)$ komplex konjugierte Funktion ist definiert als

$$\Psi^*(x,t) = R(x,t) - iI(x,t) \, .$$

Multiplikation der beiden Funktionen liefert

$$\Psi^*\Psi = (R - iI)(R + iI)$$

oder, da $i^2 = -1$

$$\Psi^*\Psi = R^2 - i^2 I^2 = R^2 + I^2 \, .$$

Damit folgt

$$\Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = [R(x,t)]^2 + [I(x,t]^2.$$

$\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ ist folglich die Summe der Quadrate zweier reeller Funktionen und muss daher selbst reell und entweder positiv oder null sein. q.e.d.

10.2 Betrachten Sie ein Teilchen der Masse m, welches sich auf der x-Achse frei zwischen $x = -a/2$ und $x = +a/2$ bewegen kann, dessen Aufenthalt außerhalb dieser Region strikt verboten ist. Dieses Teilchen bewegt sich zwischen den Wänden eines eindimensionalen Kastens bei $x = -a/2$ und $x = +a/2$ hin und her. Die Wände seien als undurchdringlich angenommen, egal wieviel Energie das Teilchen besitzt (diese Annahme ist eine nützliche Näherung für viele quantenphysikalische Probleme). Aus der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung findet man für den Zustand des

Teilchens mit der niedrigsten Energie (den „Grundzustand“) die folgende Wellenfunktion

$$\Psi(x,t) = \begin{cases} A\cos\dfrac{\pi x}{a}e^{-iEt/\hbar} & -a/2 < x < +a/2 \\ 0 & x \le -a/2 \quad oder \quad x \ge +a/2\,, \end{cases}$$

wobei A eine reelle (Normierungs)Konstante ist und E die Gesamtenergie des Teilchens im Grundzustand bedeutet. a) Stellen Sie die zeitabhängige Schrödingergleichung für das Kasteninnere auf und zeigen Sie, dass die angegebene Wellenfunktion eine Lösung ist. b) Welche Anforderung ergibt sich daraus für die Gesamtenergie? c) Zeichnen Sie die Wellenfunktion für t = const für den gesamten x-Bereich.

Lösung:

a) Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad -a/2 < x < +a/2\,.$$

Wir verifizieren, dass die Wellenfunktion eine Lösung ist durch Einsetzen der entsprechenden Ableitungen in die zeitabhängige Schrödingergleichung. Mit

$$\Psi(x,t) = A\cos\frac{\pi x}{a}e^{-iEt/\hbar}$$

erhalten wir:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x} = -\left(\frac{\pi}{a}\right)A\sin\frac{\pi x}{a}e^{-iEt/\hbar}$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 A\cos\frac{\pi x}{a}e^{-iEt/\hbar} = -\left(\frac{\pi}{a}\right)^2\Psi$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\left(\frac{iE}{\hbar}\right)A\cos\frac{\pi x}{a}e^{-iEt/\hbar} = -\left(\frac{iE}{\hbar}\right)\Psi\,.$$

Einsetzen liefert:

$$+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{a^2}\Psi = -i\hbar\frac{iE}{\hbar}\Psi$$

oder

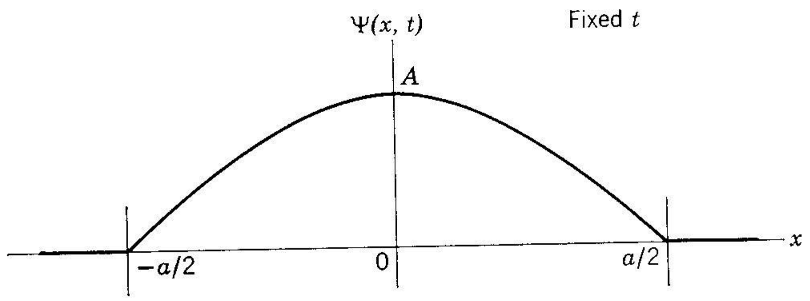
$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\Psi = E\Psi .$$

b) Diese Gleichung ist erfüllt, wenn

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} .$$

Damit haben wir den Wert der Gesamtenergie E ermittelt, für den die angegebene Wellenfunktion eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist.

c) Die Zeichnung der Ortsabhängigkeit von Ψ für t = const ergibt:



Man bemerke, dass die inneren Werte (innerhalb des Kastens) von $\Psi(x,t)$ sich an den Grenzen des Kastens $x = -a/2$ und $x = +a/2$ an die äußeren Werte (außerhalb des Kastens) anpassen, da die Kosinus-Funktion gegen Null geht, wenn x gegen $\pm a$ geht. Die äußeren Werte von $\Psi(x,t)$ sind natürlich Null, da die Wellenfunktion ein Teilchen beschreibt, dessen Aufenthalt außerhalb des Kastens streng verboten ist.

10.3 Berechnen Sie die Normierungskonstante A der Wellenfunktion des Teilchens im Kasten aus Aufgabe 10.2.

Hinweis: $\int \cos^2 bx = \frac{1}{2}x + \frac{1}{4b}\sin(2bx) + const$

Lösung:

Die Normierungskonstante ergibt sich aus der Bedingung, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo zu finden 1 sein muss, d.h.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x,t)dx = 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx .$$

Einsetzen der Wellenfunktion aus Aufgabe 10.2 ergibt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = 1 ,$$

wobei benutzt wurde, dass $\Psi = 0$ für $x \geq +a/2$ und $x \leq -a/2$. Mit der Substitution

$$u = \frac{\pi x}{a}; \qquad du = \frac{\pi}{a} dx$$

erhalten wir

$$A^2 \frac{a}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 u \, du = 2A^2 \frac{a}{\pi} \int_{0}^{+\pi/2} \cos^2 u \, du = 1 ,$$

wobei verwendet wurde, dass $\cos^2(x)$ eine gerade Funktion ist. Die Integration liefert

$$2A^2 \frac{a}{\pi} \left[\frac{1}{2} x + \frac{1}{4} \sin 2u \right]_0^{\pi/2} = 2A^2 \frac{a}{\pi} \left[\frac{\pi}{4} - 0 + 0 - 0 \right] = A^2 \frac{a}{2} = 1 .$$

Daraus folgt für die Normierungskonstante:

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}} .$$

10.4 Berechnen Sie für das Teilchen im Kasten aus Aufgabe 10.2 die Erwartungswerte für x, p_x, x^2 und p_x^2.

Hinweis: $\int_0^{\pi/2} x^2 \cos^2 x \, dx = \frac{\pi}{8} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right)$

Lösung:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x \Psi dx = \int_{-a/2}^{+a/2} A \cos \frac{\pi x}{a} e^{+iEt/\hbar} x A \cos \frac{\pi x}{a} e^{-iEt/\hbar} dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} x \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = 0$$

x ist eine *ungerade* Funktion, $\cos^2 x$ ist eine *gerade* Funktion. Damit ist der Integrand eine *ungerade* Funktion. Das Integral über eine *ungerade* Funktion mit Integrationsgrenzen symmetrisch zur y-Achse ist aber gleich Null (siehe Mathe-Vorlesung I). Physikalische Begründung: das Teilchen bewegt sich frei zwischen den beiden Wänden hin und her. Daher ist die Wahrscheinlichkeit es am Ort +x anzutreffen, genauso groß wie die Wahrscheinlichkeit, es am Ort –x anzutreffen. Der Mittelwert (=Erwartungswert) ist daher gleich 0.

$$\left\langle p_x \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| \hat{p}_x \middle| \Psi \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* (-i\hbar) \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx = -i\hbar \int_{-a/2}^{+a/2} A \cos\frac{\pi x}{a} e^{+iEt/\hbar} \left(-\frac{\pi}{a} \right) A \sin\frac{\pi x}{a} e^{-iEt/\hbar} dx$$

oder

$$\left\langle p_x \right\rangle = i\hbar \left(\frac{\pi}{a} \right) A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos\frac{\pi x}{a} \sin\frac{\pi x}{a} dx = 0$$

cos(x) = *gerade*; sin(x) = *ungerade*. Physikalische Begründung: Das Teilchen bewegt sich frei zwischen den beiden Wänden hin und her. Die Bewegung in +x-Richtung ist genauso wahrscheinlich wie die Bewegung in –x-Richtung. Daher ist der Impuls p_x = +mv genau wahrscheinlich wie der Impuls p_x = -mv und die Mittelung über viele Teilchen ergibt den Wert 0.

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \, x^2 \, \Psi \, dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} x^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx$$

Hier ist das Integral nicht 0, da sowohl x^2 als auch $\cos^2 x$ *gerade* Funktionen. Der Integrand ist daher auch eine *gerade* Funktion und das Integral lässt sich somit schreiben als:

$$\left\langle x^2 \right\rangle = 2A^2 \int_{0}^{+a/2} x^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx \,.$$

Wir substituieren wieder

$$u = \frac{\pi x}{a}\,; \qquad du = \frac{\pi}{a} dx$$

und erhalten damit

$$\left\langle x^2 \right\rangle = 2A^2 \left(\frac{a}{\pi} \right)^3 \int_{0}^{+\pi/2} u^2 \cos^2 u \, du = 2A^2 \left(\frac{a}{\pi} \right)^3 \frac{\pi}{8} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) = A^2 \frac{a^3}{4\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right)$$

Mit der Normierungskonstante $A = (2/a)^{1/2}$ ergibt sich:

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \frac{2}{a} \frac{a^3}{4\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) = \frac{a^2}{2\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) = 0.033 a^2 \,.$$

$$\left\langle p_x^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{p}_x^2 \Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* (-i\hbar)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left(\frac{\hbar \pi}{a} \right)^2 \Psi dx = \left(\frac{\hbar \pi}{a} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx$$

Für eine normierte Wellenfunktion gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = 1 .$$

Damit folgt

$$\langle p_x^2 \rangle = \left(\frac{\hbar \pi}{a} \right)^2 .$$

Mit diesen Erwartungswerten lässt sich die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ überprüfen. Die Unschärfe eines Messwertes lässt sich beschreiben als die mittlere Abweichung vom Mittelwert (dies bezeichnet man auch als *Fluktuation*):

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 - 2x\langle x \rangle - \langle x \rangle^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \ ;$$

$$\Rightarrow \Delta x = \sqrt{0.033 a^2 - 0} = 0.18 a \ ;$$

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2} = \sqrt{\left(\frac{\hbar \pi}{a} \right)^2 - 0} = \frac{\hbar \pi}{a} \ ;$$

$$\Rightarrow \Delta x \Delta p_x = 0.18 a \frac{\hbar \pi}{a} = 0.57 \hbar \geq \frac{\hbar}{2} .$$