

Anfänge der Quantenmechanik - Wiederholung

- 1900-1930 Zusammenbruch des Weltbilds der klassischen Physik
- Vor 1900 Chemie: Daltons Atomhypothese (1803) begründet die „moderne“ Chemie (statt „Alchemie“)
Atome als unteilbare, kleinste Einheiten der Materie
Physik: **Newtons** Mechanik als Leitparadigma
 - ⇒ Uhrwerk-Bild von der Natur
 - ⇒ wissenschaftlicher Determinismus
 - Maxwellsche** Theorie der Elektrodynamik
 - ⇒ Vereinheitlichung von Elektrizität und Magnetismus
 - ⇒ Konzept der elektromagnetischen Wellen
- Wohlgeordnete wissenschaftl. Welt: Chemie $\Leftrightarrow$ Atome („Minibälle“)
Physik $\Leftrightarrow$ Wellen („Wasserwellen“)
- Nur noch ein paar scheinbar unbedeutende, kleinere Probleme übrig
↳ wissenschaftliche Revolution (Paradigmenwechsel)

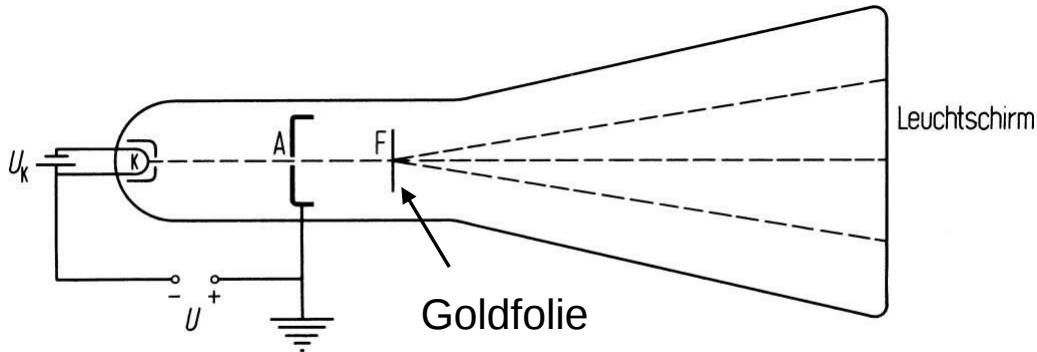
„Kleinere Probleme“ der klassischen Physik

- Schwarzer Strahler: Planck (1900) $\Rightarrow$ Energiequantisierung $\Rightarrow h$
- Photoelektrischer Effekt: Einstein (1905) $\Rightarrow$ Konzept des Photons ($E = h\nu$)
(Teilchennatur des Lichts)
- Compton-Effekt: Compton (1923) $\Rightarrow$ Stöße zwischen Elektronen und
Lichtquanten im Röntgenstreuexperiment
(Teilchennatur elektromagnet. Wellen)
- Spektrum des Wasserstoffatoms u.
Aufbau/Stabilität der Atome. $\Rightarrow$ Bohrsches Atommodell (1913); korrekte
Beschreibung des H-Spektrums

aber:
 - kann Stabilität der Atome nicht erklären
 - Quantisierung des Bahndrehimpulses
(Bohrsche Orbits) nicht begründbar
 - kann nur Spektren von Eielektronen-
Atomen beschreiben/vorhersagen
- Jetzt: Wellenverhalten von Teilchen $\Rightarrow$ Welle-Teilchen-Dualismus

Wellennatur des Elektrons - Elektronenbeugung

G.P. Thomson 1927: Messapparatur



Davisson&Germer 1925

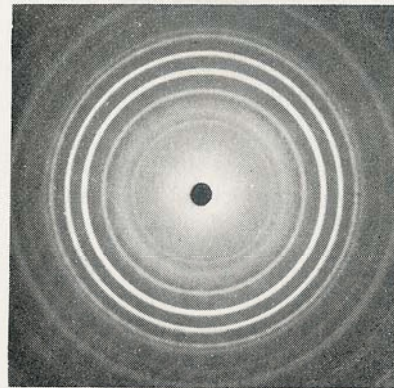
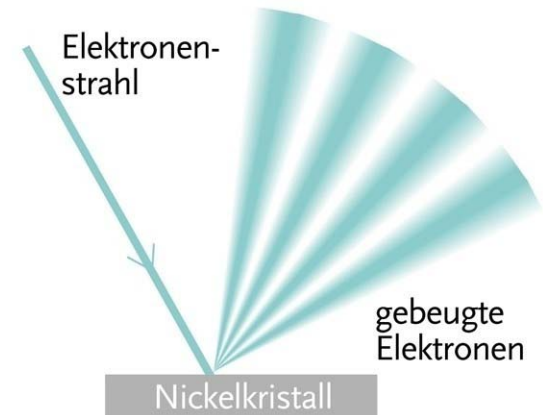
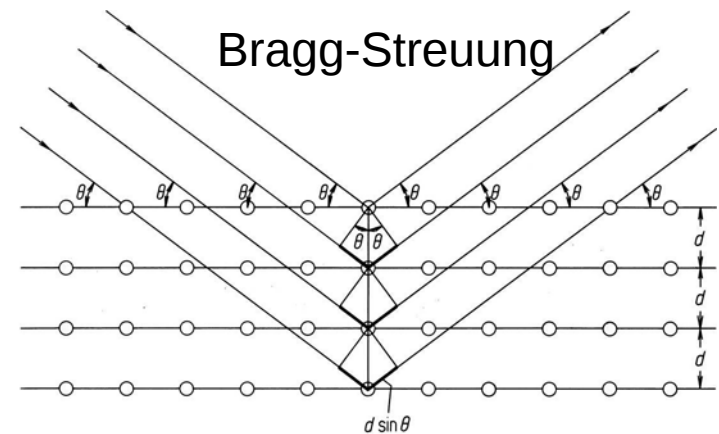


Figure 3-4 Top: The experimental arrangement for Debye-Scherrer diffraction of x rays or electrons by a polycrystalline material. Bottom left: Debye-Scherrer pattern of x-ray diffraction by zirconium oxide crystals. Bottom right: Debye-Scherrer pattern of electron diffraction by gold crystals.

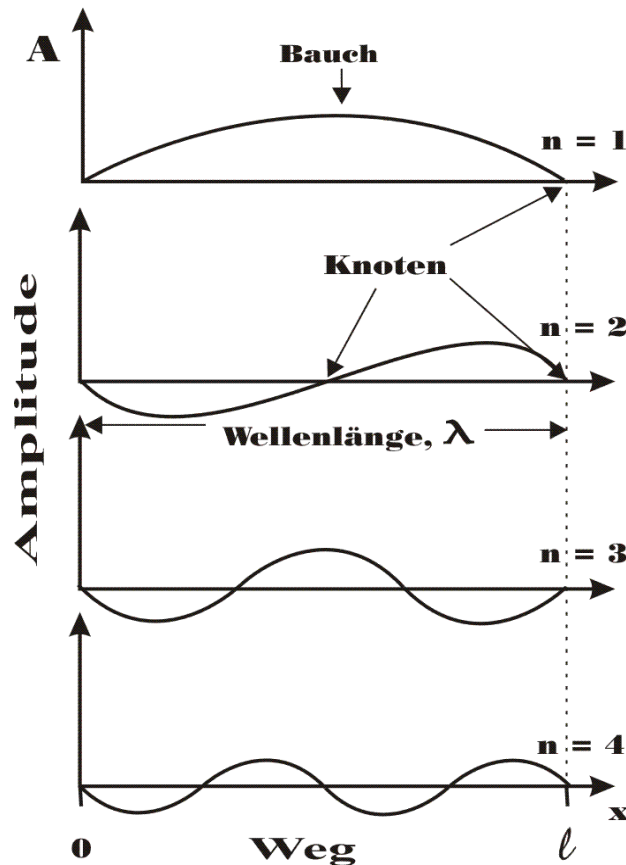


Braggsche Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta_n$$

Stehende Wellen: Gitarrensaiten

1. Bei schwingenden Saiten (Gitarre) bilden sich stehende Wellen aus, wenn die Schwingung an den eingespannten Enden einen Knoten besitzt, d.h. es können sich nur Schwingungen ausbilden, von denen ganzzahlige Vielfache der halben Wellenlänge zwischen die eingespannten Enden passen.

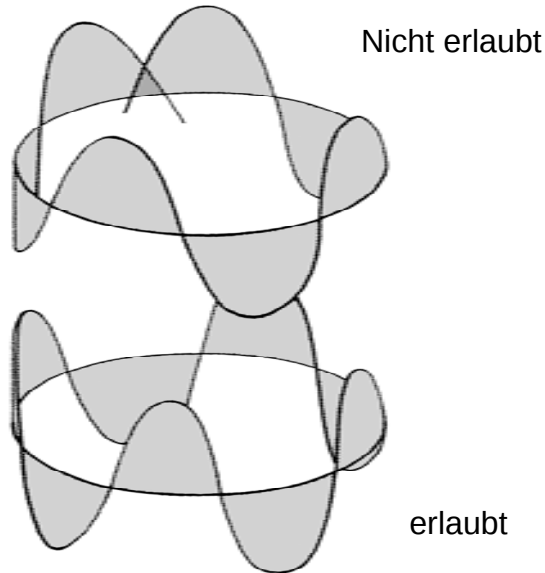


$$n \frac{\lambda}{2} = \ell, \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

Knoten: $A = 0$

Bauch: $A = A(\max)$

Stehende Wellen: Bohrsches Atommodell u. der Wellencharakter des Elektrons



Wenn man sich nun vorstellt, dass das Elektron, das um ein Proton kreist, eigentlich eine Elektronenwelle ist, so erhält man eine stehende Welle dann, wenn der Umfang des Kreises ($2\pi r$) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist.

$$n \cdot \lambda = 2\pi r \quad (3.4)$$

Alle anderen Wellenlängen löschen sich wegen Interferenz aus. Setzt man für λ die de Broglie-Wellenlänge ein, so ergibt sich $\left(\lambda = \frac{h}{p} \right)$

$$n \frac{h}{p} = 2\pi r \quad \text{oder} \quad pr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (3.5)$$

Diese Überlegung führt also direkt zu der von Bohr (ohne Begründung) eingeführten Drehimpulsquantelung (siehe Gl. 1.3.41)

Achtung: Dieses Bild ist eine inkonsistente Beschreibung des Elektrons in einem Atom; vermischt Teilchen- (Kreisbahn) und Wellencharakter (stehende Welle).

„Ableitung“ der Schrödinger-Gleichung

Die allgemeine Wellengleichung (in eine Richtung) lautet:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{u^2} \frac{d^2\phi}{dt^2} \quad (3.7)$$

ϕ = Amplitude der Welle (z.B. Höhe der Welle bei Wasserwelle, Größe des elektrischen Feldes bei elektromagnetischen Wellen, usw.).

u = Geschwindigkeit der Welle

Die Amplitude ϕ ist eine Funktion von Ort, x und Zeit, t : $\phi(x, t)$

Wir machen einen Produktansatz, um die Variablen zu separieren:

$$\phi(x, t) = \psi(x) \cdot \psi(t) \quad (\text{"Separationsansatz"}) \quad (3.8)$$

Für $\psi(t)$ machen wir den Ansatz:

$$\psi(t) = \psi_0 \sin 2\pi \nu t \quad (3.9)$$

ν = Frequenz
 t = Zeit

$$\phi(x,t) = \psi(x) \psi_0 \sin 2\pi v t \quad (3.10)$$

$$\frac{d\phi(x,t)}{dt} = \psi(x) \psi_0 \cdot 2\pi v \cdot \cos 2\pi v t \quad (3.11)$$

$$\frac{d^2\phi(t,x)}{dt^2} = -\psi(x) 4\pi^2 v^2 \underbrace{\psi_0 \sin 2\pi v t}_{=\psi(t)} = -\psi(x) \psi(t) 4\pi^2 v^2 \quad (3.12)$$

Einsetzen in die Ausgangsgleichung ergibt

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{d^2(\psi(x)\psi(t))}{dx^2} = \psi(t) \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{u^2} \frac{d^2\phi}{dt^2} = -\frac{1}{u^2} 4\pi^2 v^2 \psi(x) \psi(t) \quad (3.13)$$

Division durch $\psi(t)$: $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2 v^2}{u^2} \psi(x) = 0 \quad (3.15)$

Klassischer Ausdruck für stehende Wellen

$$\frac{v}{u} = ? \quad \Rightarrow \text{de Broglie}$$

Dies ist der klassische Ausdruck für eine stehende Welle (stationärer Zustand). Für jede Welle gilt:

$$u = v\lambda \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{u} \quad (3.16)$$

Für λ setzen wir jetzt die de Broglie Beziehung ein: $p = \frac{h}{\lambda}$ und erhalten:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{p}{h} = \frac{mv}{h} \quad (3.17)$$

Den Impuls drücken wir durch die Energie aus.

$$\text{Es gilt: } E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (3.18)$$

Wir schreiben im Folgenden für $E_{\text{pot}} = U$ und für die Gesamtenergie $E_{\text{ges}} = E$ und erhalten:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + U \quad | \cdot 2m \quad (3.19)$$

$$mv = \sqrt{2m(E - U)} \quad (3.20)$$

Damit ergibt sich aus Gl. 3.16, 3.17 und 3.20:

$$\frac{v}{u} = \frac{1}{\lambda} = \frac{mv}{h} = \frac{\sqrt{2m(E-U)}}{h} \quad (3.21)$$

Wir setzen 3.21 in 3.15 ein und erhalten:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2 2m(E-U)}{h^2} \psi(x) = 0 \quad \left| \cdot \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \right) \right. \quad (3.22)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - E\psi(x) + U\psi(x) = 0 \quad (3.23)$$

Mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ergibt sich schließlich

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.24)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (3.25)$$

Man kann dies für drei Raumrichtungen verallgemeinern und erhält:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + U \right\} \psi(x) = E \psi(x) \quad (3.26)$$

Die Größe $\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) = \Delta$ nennt man den Laplace Operator (3.27)

Damit erhält man aus 3.26:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right) \psi(x) = E \psi(x). \quad (3.28)$$

Die Größe $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right) = \hat{H}$

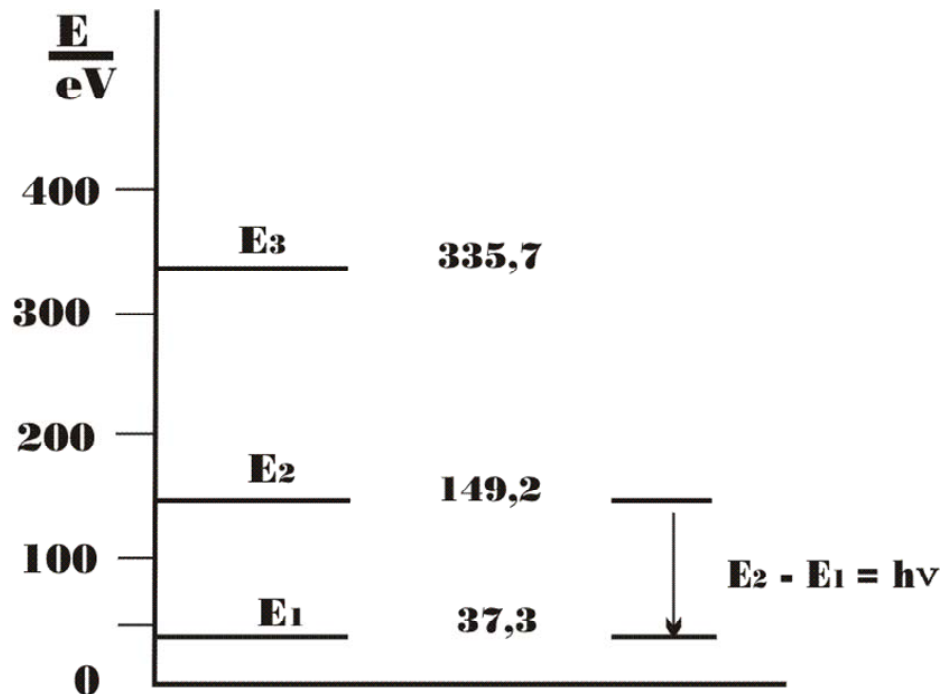
nennt man den Hamilton Operator und damit ergibt sich schließlich die Schrödinger-Gleichung in der Kurzschreibweise:

$\hat{H} \psi = E \psi$	E Gesamtenergie des Systems	U Potentielle Energie des Systems
$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$	Operator für die kinetische Energie des Systems	ψ Wellenfunktion des Systems

Beispiele:

- 1) Wie groß ist die Energie für ein Elektron in einem eindimensionalen Potentialkasten der Länge $l = 10^{-10} \text{ m}$ (etwa Atomdurchmesser))

$$\begin{aligned} E &= \frac{h^2 n^2}{8m\ell^2} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m\ell^2} = n^2 \frac{(3,14)^2 (1 \cdot 10^{-34})^2 \text{ J}^2 \text{ s}^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} \\ &= 6 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cdot n^2 = 37,3 \text{ eV} \cdot n^2 \end{aligned}$$



2. Elektron im Zustand E_2 geht über nach E_1 . Wie groß ist die Wellenlänge des abgestrahlten Photons?

$$E_2 - E_1 = h \nu = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m\ell^2} (n_2^2 - n_1^2)$$

$$= 6 \cdot 10^{-18} \text{ J} (4 - 1) = 1,8 \cdot 10^{-17} \text{ J} = \text{Energie des Photons}$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{1,8 \cdot 10^{-17} \text{ J}}{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} = 2,7 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} = \text{Frequenz des Photons}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2,7 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ m} = \text{Wellenlänge de Photons}$$

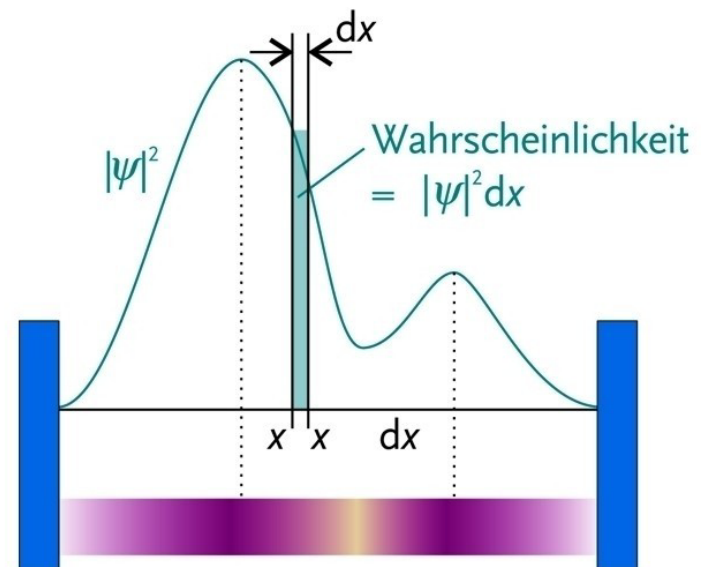
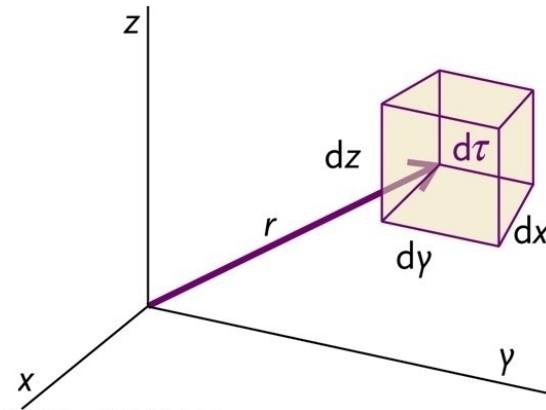
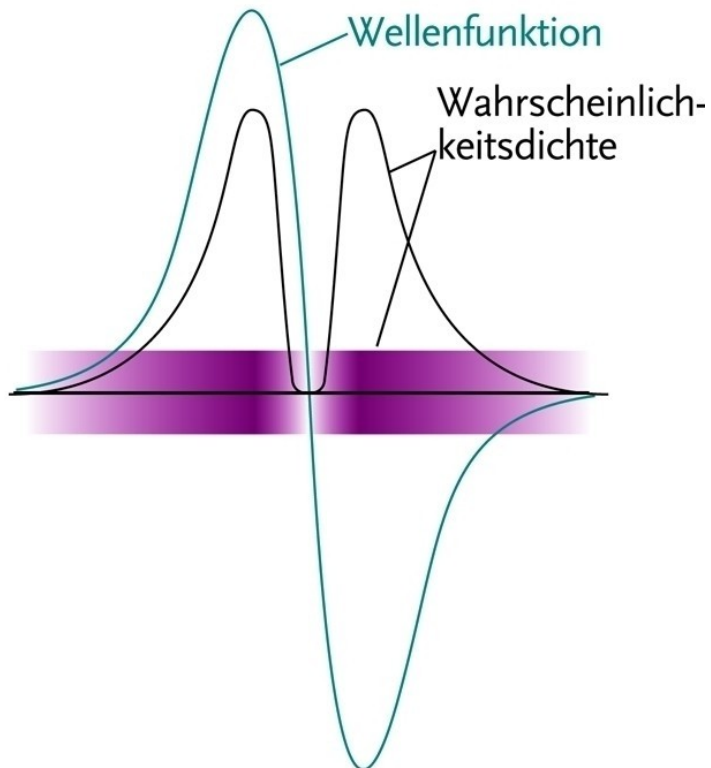
Gleiche Rechnung für ein Elektron im Kasten der Länge 1 cm führt zu:

$$E_2 - E_1 \approx 10^{-34} \text{ J}$$

Bornsche Interpretation

$|\psi|^2 dx dy dz = \psi \psi^* d\tau$ Wahrscheinlichkeit, Teilchen in Volumenelement $d\tau$ um Ort $\vec{r} = (x,y,z)$ anzutreffen

$\psi\psi^*$ Wahrscheinlichkeitsdichte

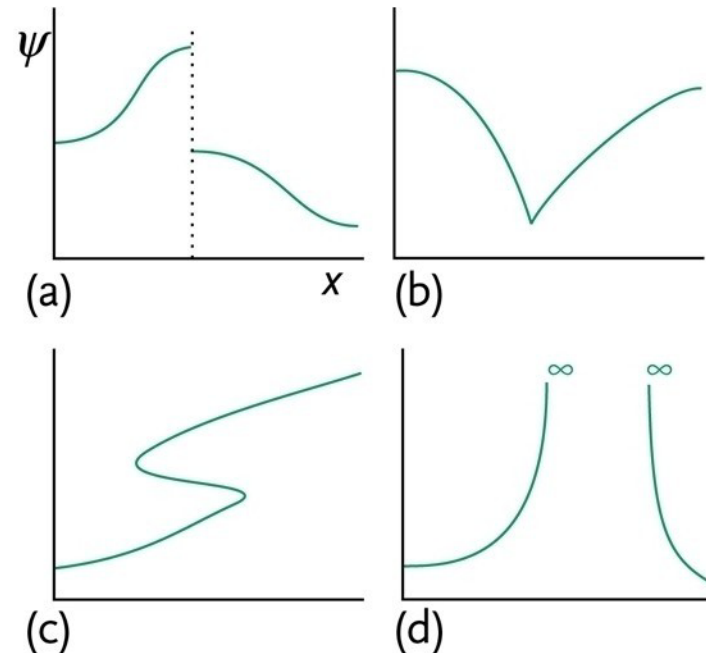


Anforderungen an Wellenfunktion:

- quadratisch integrierbar
- endlich
- eindeutig
- stetig
- stetig differenzierbar
- nicht überall null

Randbedingungen für Lösung der Schrödinger-Gleichung $\Rightarrow$ Energiequantisierung

Nicht erlaubte Wellenfunktionen



Entsprechung zwischen physikalischen Observablen und quantenmechanischen Operatoren

Messgröße	Klassischer Ausdruck	Operator	
Ort	x	$\hat{x}$	(1.5)
Impuls	p_x	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} = -i \hbar \frac{d}{dx}$	(1.6)
Potentielle Energie	U	$\hat{U}(x, y, z)$	(1.7)
Kinetische Energie	$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{p_x^2}{2m}$	$\hat{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \right)$ $= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$	(1.8)
Gesamtenergie	$H = \frac{1}{2}mv^2 + U$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z)$	(1.9)
		Mit $\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$	(1.10)
Gesamtenergie	E	$\hat{E} = i \hbar \frac{d}{dt}$	(1.11)

Teilchen im eindimensionalen Potentialtopf – exakte quantenmech. Behandlung

1. Klassische Beschreibung des Problems (Definition von H)
2. Umwandlung von H in den Hamilton-Operator $\hat{H}$ und Aufstellen der Schrödinger-Gleichung (SGL)
3. Formale Lösung der SGL $\Rightarrow$ allgemeine Lösung
4. Randbedingungen des Problems $\Rightarrow$ spezielle Lösung $\Rightarrow$ Quantisierung

Die Sgl. für den stationären Zustand (zeitunabhängig) lautet:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (2.1.3)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi = E \psi \quad (2.1.4)$$

3. Lösung der Sgl.

Wir formen Gleichung (2.1.4) um und erhalten:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + (E - V(x)) \psi = 0 \quad (2.1.5)$$

Die Größe von $V(x)$ war nach unserer Beschreibung:

$$\left. \begin{array}{ll} V(x) = 0 & \text{für } 0 \leq x \leq \ell \\ V(x) = \infty & \text{für } \ell \leq x \leq 0 \end{array} \right\} \quad (2.1.6)$$

Außerhalb des Potentialtopfs ist $V(x) = \infty$, d.h. es gilt $E \ll V(x)$ und wir erhalten aus (2.1.5)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \infty \psi \quad (2.1.7)$$

Es gibt keine Funktion, die bei zweimaligem Differenzieren, die Funktion selbst multipliziert mit ∞ ergibt, und deren Quadrat integriert über den gesamten Raum gleich 1 ist (Axiom 2).

$$\text{Daraus folgt: } \psi = 0 \quad \text{für } x \geq \ell \text{ und } x \leq 0 \quad (2.1.8)$$

Innerhalb des Potentialtopfs ist $V(x) = 0$, und wir erhalten aus (2.1.5)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + E \psi = 0 \quad (2.1.9)$$

oder

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{E - E_0}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (2.1.10)$$

$$\text{Wir substituieren: } \alpha^2 = \frac{E - E_0}{\hbar^2} \quad (2.1.11)$$

und erhalten:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \alpha^2 \psi = 0 \quad (2.1.12)$$

Wir erhalten als allgemeine Lösung die Gleichungen (Lösung siehe Gl. (2.9) – (2.14))

$$\psi = A \exp(i \alpha x) + B \exp(-i \alpha x) \quad (2.1.13)$$

$$\psi = C \cos \alpha x + D \sin \alpha x \quad (2.1.14)$$

Wir führen nun Randbedingungen ein. Aus dem Axiom 1 ergeben sich Bedingungen für eine physikalische sinnvolle Funktion, z.B. muss ψ stetig sein.

Da an der Stelle $x = 0$ und $x = \ell$ außerhalb des Potentialtopfes $\psi = 0$ ist, muss dies auch an der gleichen Stelle innerhalb des Potentialtopfes so sein, d.h.

$$\psi(x=0) = 0 \quad \text{und} \quad \psi(x=\ell) = 0 \quad (2.1.15)$$

Setzen wir dies in Gleichung (2.1.13) ein, so ergibt sich:

$$0 = A + B \quad \text{und} \quad 0 = A \exp(i \alpha \ell) + B \exp(-i \alpha \ell) \quad (2.1.16)$$

Wir setzen $A = -B$ ein und erhalten:

$$A \{ \exp(i \alpha \ell) - \exp(-i \alpha \ell) \} = 0$$

1. Triviale Lösung: $A = 0$, dann $B = 0$ und dann $\psi = 0$

2. Nichttriviale Lösung: $\exp(i \alpha \ell) - \exp(-i \alpha \ell) = 0$

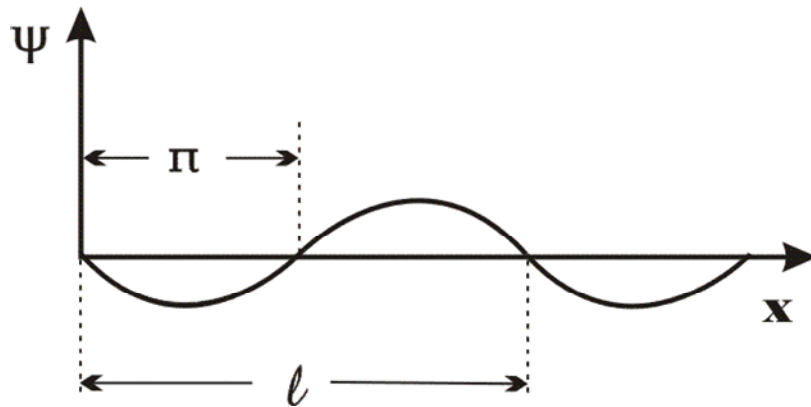
Wir setzen cos- und sin-Funktion ein und erhalten:

$$\cos(\alpha \ell) + i \sin(\alpha \ell) - \cos(\alpha \ell) + i \sin(\alpha \ell) = 0$$

$$2 i \sin(\alpha \ell) = 0$$

$$\sin(\alpha \ell) = 0 \quad (2.1.17)$$

Diese Gleichung ist nicht für beliebige Werte von α erfüllt sondern nur dann, wenn $(\alpha \ell) = n \pi$.



Man sieht an dieser Auftragung, dass nur bei ganzzahligen Vielfachen von π die Funktion Null wird, d.h. bei gegebenem Wert der Länge ℓ des Kastens gibt es nur bestimmte Werte von α , die dies erfüllen.

$$\alpha \ell = n \pi \quad \rightarrow \quad \alpha = \frac{n \pi}{\ell} \quad (2.1.18)$$

Man nennt diese Werte von α die "Eigenwerte" der Gleichung (2.1.12).

Die Eigenfunktion ist dann:

$$\psi = D \sin(\alpha x) = D \sin\left(\frac{n \pi}{\ell} x\right) \quad (2.1.19)$$

D ist eine beliebige Konstante, die aus einer weiteren Bedingung bestimmt werden kann.

Allgemein gilt: Einführung von Randbedingungen führt zu diskreten Eigenwerten!

Substituieren wir α über die Gleichung (2.1.11) zurück, so ergibt sich

$$\alpha \ell = n \pi = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \ell \quad (2.1.20)$$

.h. die Gleichung (2.1.10) ist nur erfüllt für die folgenden Energiewerte:

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m \ell^2} \quad \text{oder mit } \hbar = \frac{h}{2 \pi} \\
 &= \frac{h^2}{8 m \ell^2} n^2 \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots
 \end{aligned} \tag{2.1.21}$$

Bestimmung von D durch Normierung:

$$\int_0^\ell \psi \cdot \psi^* dx = \int_0^\ell \psi^2 dx = \int_0^\ell D^2 \sin^2 \left(\frac{n \pi}{\ell} x \right) dx = 1 \tag{2.1.22}$$

Integration: Substitution: $k = \frac{n \pi}{\ell}$

$$\begin{aligned}
 \int_0^\ell \sin^2(k x) dx &= \left[\frac{1}{2} x - \frac{1}{4 k} \sin(2 k x) \right]_0^\ell \\
 &= \frac{1}{2} \ell - \frac{1}{4 k} \sin(2 k \ell) - 0 - \frac{1}{4 k} \underbrace{\sin(2 k \cdot 0)}_0
 \end{aligned}$$

Rücksubstitution:

$$= \frac{1}{2}\ell - \frac{1}{4\frac{n\pi}{\ell}} \underbrace{\sin\left(2\frac{n\pi \cdot \ell}{\ell}\right)}_0 = \frac{1}{2}\ell$$

$$D^2 \int_0^\ell \sin^2\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right) dx = D^2 \cdot \frac{1}{2}\ell = 1$$

$$\rightarrow D = \sqrt{\frac{2}{\ell}}$$

Die normierte Funktion lautet also:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right) = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) \quad (2.1.23)$$

$$\psi^2 = \frac{2}{\ell} \sin^2\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right) \quad (2.1.24)$$

Grafische Darstellung der Ergebnisse:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin \frac{n\pi}{\ell} x$$

Einheit von ψ : $\ell^{-\frac{1}{2}}$ z.B. $\text{m}^{-\frac{1}{2}}$

$$dW = \psi^2 dx$$

$$\frac{dW}{dx} = \psi^2 \text{ Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte}$$

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

Einheit von ψ^2 : ℓ^{-1} z.B. m^{-1}

Orthogonalität von Wellenfunktionen

Integriert man das Produkt der beiden Eigenfunktionen für $n = 1$ und $n = 2$, so erhält man:

$$\int_0^{\ell} \psi_1 \psi_2 dx = \int_0^{\ell} \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin \left(\frac{\pi}{\ell} x \right) \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin \left(\frac{2\pi}{\ell} x \right) dx$$

$$\text{Hinweis: } \sin k_1 x \cdot \sin k_2 x = \frac{1}{2} \{ \cos(k_1 - k_2)x - \cos(k_1 + k_2)x \}$$

$$= \int_0^{\ell} \frac{2}{1} \left\{ \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{\pi}{\ell} - \frac{2\pi}{\ell} \right) x - \cos \left(\frac{\pi}{\ell} + \frac{2\pi}{\ell} \right) x \right] \right\} dx$$

$$= \frac{1}{1} \int_0^{\ell} \left[\cos \left(-\frac{\pi}{\ell} x \right) - \cos \left(\frac{3\pi}{\ell} x \right) \right] dx$$

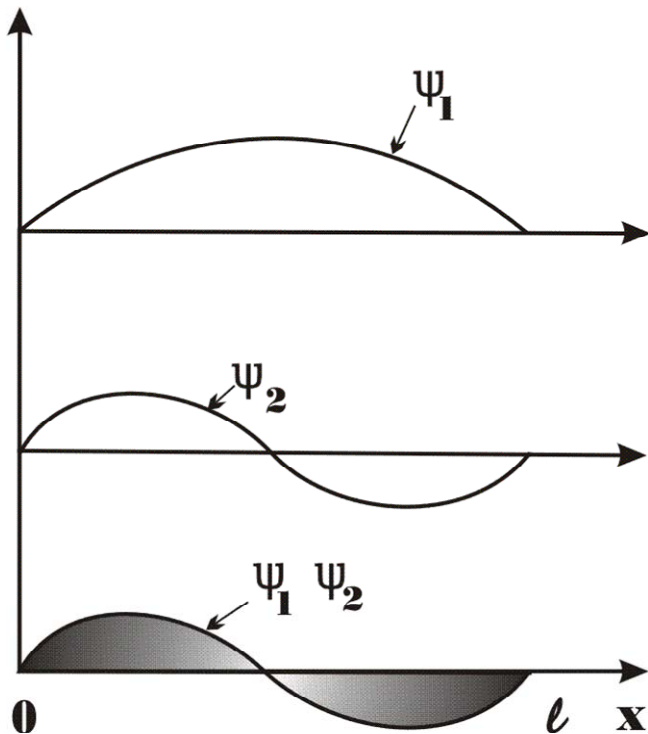
$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\ell} \left[\frac{\ell}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) - \frac{\ell}{3\pi} \sin\left(\frac{3\pi}{\ell} x\right) \right]_0^\ell \\
&= \frac{1}{\pi} \underbrace{\sin \frac{\pi \ell}{\ell}}_0 - \frac{\ell}{3\pi} \underbrace{\sin \frac{3\pi \ell}{\ell}}_0 - \frac{\ell}{\pi} \underbrace{\sin 0}_0 + \frac{\ell}{3\pi} \underbrace{\sin 0}_0 \\
&= 0
\end{aligned}$$

Hinweis:

$$\cos(-\varphi) = \cos(\varphi)$$

$$\int \cos(kx) dx = \frac{1}{k} \sin(kx)$$

Funktionen, die diese Eigenschaft haben, sind zueinander "orthogonal" (im Bereich 0 bis ℓ).
Anschaulich:



Integral über $\psi_1 \psi_2$ von 0 bis ℓ ergibt 0, da positive und negative Flächen gleich groß sind.

Allgemein gilt:

$$\frac{2}{\ell} \int_0^\ell \sin\left(\frac{n\pi}{\ell} x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{\ell} x\right) dx = 0$$

wenn n, m beliebige ganze Zahlen sind und $n \neq m$.

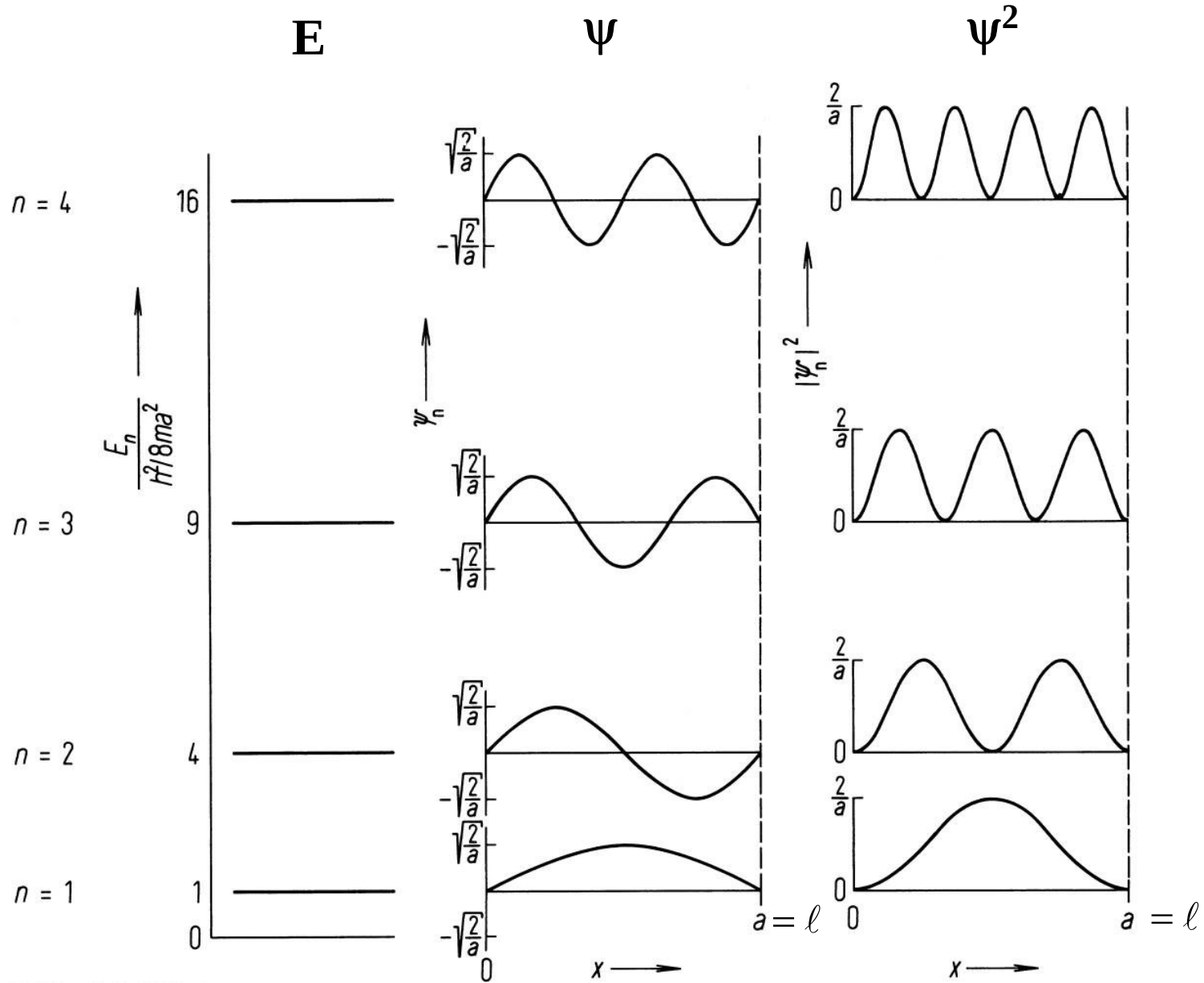
Wenn $n = m$, gilt

$$\frac{2}{\ell} \int_0^\ell \sin\left(\frac{n\pi}{\ell} x\right) \sin \frac{n\pi}{\ell} x dx = \ell$$

Dies ist dann die Normierung.

Energietermschema

$$\text{Energie: } E = \frac{\hbar^2}{8m\ell^2} n^2 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m\ell^2}$$



Weiteres Rechenbeispiel – Übergang zu makroskopischen Dimensionen

3. H-Atom im Kasten der Länge 1 cm:

Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert das gleiche Ergebnis wie für Elektron nur die Masse des Elektrons, m_e , wird ersetzt durch die Masse des Wasserstoffatoms, m_p

Wir erhalten:

$$\begin{aligned} E &= n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m_p \ell^2} = n^2 \cdot 6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \frac{m_e}{m_p}, & \frac{m_e}{m_p} &= \frac{1}{1835} \\ &= n^2 3,2 \cdot 10^{-37} \text{ J} \end{aligned}$$

Die mittlere thermische Energie eines H-Atoms (x-Richtung) bei Raumtemperatur ist:

$$E_{\text{therm}} = \frac{1}{2} k T = \frac{1}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = 2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Welcher Quantenzahl entspricht diese thermische Energie?

$$\begin{aligned} E_{\text{therm}} &= n^2 \cdot 3,2 \cdot 10^{-37} \text{ J} \rightarrow n = \sqrt{\frac{E_{\text{therm}}}{3,2 \cdot 10^{-37} \text{ J}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{3,2 \cdot 10^{-37} \text{ J}}} \\ &= 7,9 \cdot 10^7 \approx 10^8 \end{aligned}$$

$$= 7,9 \cdot 10^7 \approx 10^8$$

d.h. die Zahl der Knoten ist etwa 10^8 .

Die Abstände der Knoten sind: $\frac{1 \text{ cm}}{10^8} = 10^{-8} \text{ cm}$ (etwa Atomdurchmesser). Dies ist zu klein um beobachtet werden zu können, d.h. überall im Potentialkasten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H-Atoms gleich groß.

4.3 Teilchen im dreidimensionalen Potentialtopf

Wir betrachten ein Teilchen, das in einem quaderförmigen Kasten (dreidimensionalen Potentialtopf) eingeschlossen ist und diesen nicht verlassen kann.

1. Klassische Beschreibung

Kinetische Energie: $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2; \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Potentielle Energie: $E_{\text{pot}} = 0 \quad \text{im Topf}$

$$E_{\text{pot}} = \infty \quad \text{außerhalb Topf}$$

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} m v^2 + E_{\text{pot}} = \frac{p^2}{2 m} + E_{\text{pot}} \quad (2.2.1)$$

2. Quantenmechanische Beschreibung

$$p = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} + \frac{d}{dz} \right) \quad \text{und} \quad E_{\text{pot}} = V(x, y, z)$$

Wir erhalten für die Gesamtenergie (= Hamiltonoperator)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + V(x, y, z) \quad (2.2.2)$$

und die Sgl. lautet:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi + V(x, y, z) \psi = E\psi \quad (2.2.3)$$

3. Lösung der Sgl.

Außerhalb des Topfes ist $V(x, y, z) = \infty$. Mit der gleichen Argumentation wie beim eindimensionalen Potentialtopf folgt, dass dann $\psi = 0$.

Innerhalb des Potentialtopfes ist $V(x, y, z) = 0$ und wir erhalten:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi \quad (2.2.4)$$

Die Wellenfunktion ist eine Funktion von x , y und z , d.h. $\psi = \psi(x, y, z)$.

Um die Gleichung zu lösen, machen wir einen Separationsansatz:

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z) \quad (2.2.5)$$

Setzen wir dies in Gleichung (2.2.4) ein, so erhalten wir, da jeweils die Größen, nach denen nicht differenziert wird, konstant bleiben und vor das Differenzierungszeichen gezogen werden:

$$\psi_2(y) \psi_3(z) \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \psi_1(x) \psi_3(z) \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} + \psi_1(x) \psi_2(y) \frac{\partial^2 \psi_3(z)}{\partial z^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi \quad (2.2.6)$$

Division durch $\psi = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z)$ ergibt:

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{\psi_3(z)} \frac{\partial^2 \psi_3(z)}{\partial z^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2.2.7)$$

Wir bringen das Glied mit der Variablen z auf die rechte Seite

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = -\frac{1}{\psi_3(z)} \frac{\partial^2 \psi_3(z)}{\partial z^2} \quad (2.2.8)$$

Beide Seiten dieser Gleichung sind Funktionen von verschiedenen Variablen, die unabhängig voneinander variiert werden können. Für solche beliebige Werte der Variablen können die beiden Seiten der Gleichung nur dann gleich sein, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten

beiden Seiten der Gleichung nur dann gleich sein, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten sind. Wir erhalten:

$$-\frac{1}{\psi_3(z)} \frac{\partial^2 \psi_3(z)}{\partial z^2} = C \quad (2.2.9)$$

und

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = C \quad (2.2.10)$$

Wir schreiben C als Kombination von 3 Konstanten: $C = \frac{2m}{\hbar^2} E_z$ und erhalten aus Gleichung (2.2.9):

$$\frac{\partial^2 \psi_3(z)}{\partial z^2} = -C \psi_3(z) = -\frac{2m}{\hbar^2} E_z \psi(z) \quad (2.2.11)$$

und aus Gleichung (2.2.10):

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{2mE_z}{\hbar^2} = -\frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} \quad (2.2.12)$$

Auch für Gleichung (2.2.12) gilt das gleiche Argument: Beide Seiten sind Funktionen von verschiedenen Variablen. Die Gleichung kann für beliebige Werte dieser Variablen nur erfüllt sein, wenn beide Seiten gleich einer (anderen) Konstante C' sind.

Wir erhalten

$$-\frac{d^2\psi_2(y)}{dy^2} = C'\psi_2(y) \quad (2.2.13)$$

Wir nennen $C' = \frac{2m}{\hbar^2} E_y$

Damit ergibt sich: $-\frac{d^2\psi_2(y)}{dy^2} = \frac{2mE_y}{\hbar^2}\psi_2(y)$

und entsprechend:

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{2mE_z}{\hbar^2} = C' = \frac{2m}{\hbar^2} E_y \quad (2.2.14)$$

Aus (2.2.14) erhalten wir:

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{d^2 \psi_1(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_z - E_y) \quad (2.2.15)$$

Wir nennen $E - E_z - E_y = E_x$ und erhalten

$$\frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} = -\frac{2m E_x}{\hbar^2} \psi_1(x) \quad (2.2.16)$$

Die Lösung der Gleichung (2.2.16) ist vom eindimensionalen Potentialtopf schon bekannt (Siehe Gleichung (2.1.22)):

Wir erhalten also:

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{\ell_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{\ell_x} x\right), \quad E_x = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8m \ell_x^2} \quad (2.2.17)$$

Aus der Lösung der Gleichung (2.2.13) erhalten wir entsprechend:

$$\psi_2(y) = \sqrt{\frac{2}{\ell_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{\ell_y} y\right), \quad E_y = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8m \ell_y^2} \quad (2.2.18)$$

Aus der Lösung der Gleichung (2.2.11) ergibt sich:

$$\psi_3(z) = \sqrt{\frac{2}{\ell_z}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{\ell_z} x\right), \quad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8m \ell_z^2} \quad (2.2.19)$$

Für die Energie ergibt sich:

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{\ell_x^2} + \frac{n_y^2}{\ell_y^2} + \frac{n_z^2}{\ell_z^2} \right) \quad (2.2.20)$$

und für die Wellenfunktion erhalten wir:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z) \\ &= \sqrt{\frac{8}{\ell_x \ell_y \ell_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{\ell_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{\ell_y} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{\ell_z} z\right) \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

Besonders einfach ist der Spezialfall eines würfelförmigen Kastens. In diesem Fall sind die Abmessungen in allen Raumrichtungen gleich, d.h. $\ell_x = \ell_y = \ell_z = \ell$, und man erhält für die Energie:

$$E = \frac{h^2}{8m\ell^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.2.22)$$

Betrachten wir die Energie im Grundzustand d.h. $n_x = n_y = n_z = 1$ ergibt sich

$$E = \frac{3h^2}{8m\ell^2} \quad (2.2.23)$$

Für die Energie im 1. angeregten Zustand ergibt sich:

$$\left. \begin{array}{lll} n_x = 2 & n_x = 1 & n_x = 1 \\ n_y = 1 & n_y = 2 & n_y = 1 \\ n_z = 1 & n_z = 1 & n_z = 2 \end{array} \right\} E = \frac{6h^2}{8m\ell^2} \quad (2.2.24)$$

Wenn verschiedene Zustände (beschrieben durch verschiedene Quantenzahlen) die gleiche Energie haben, so nennt man diese Zustände "entartet".

Energieschema:

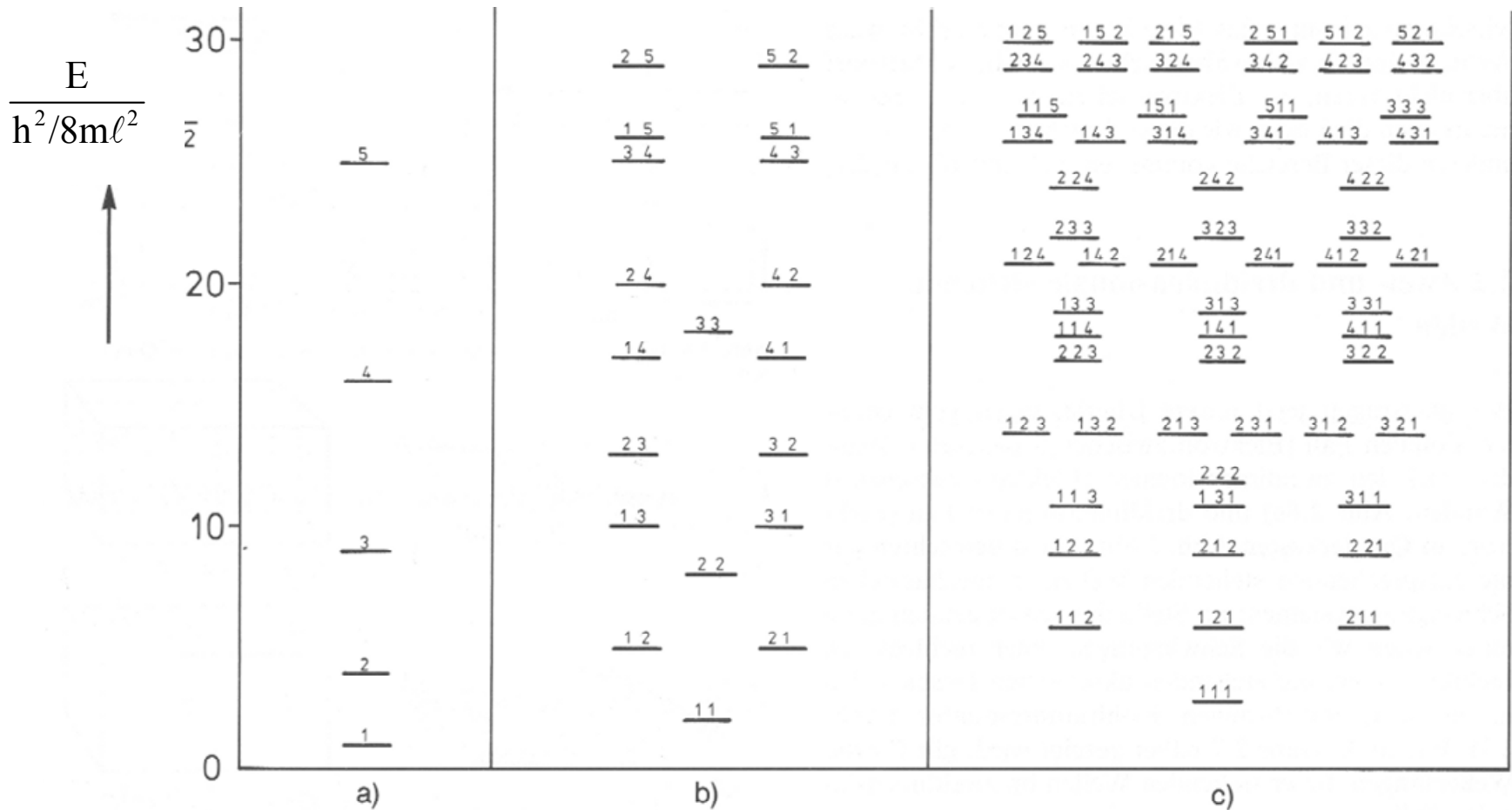
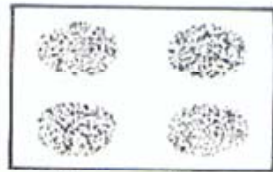


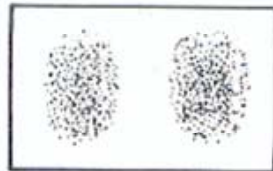
Abb. 2.8a-c. Energieschemata für (a) Elektron zwischen zwei parallelen Wänden: $E = \frac{h^2}{8m\ell^2} n^2$. (b) Elektron zwischen vier parallelen, quadratisch angeordneten Wänden: $E = \frac{h^2}{8m\ell^2} (n_x^2 + n_y^2)$.

(c) Elektron im würfelförmigen Hohlraum:
 $E = \frac{h^2}{8m\ell^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Es sind jeweils die zugehörigen Quantenzahlen n_x bzw. n_x , n_y bzw. n_x , n_y , n_z aufgeführt.

a)



$$n_x=2 \quad n_y=2$$

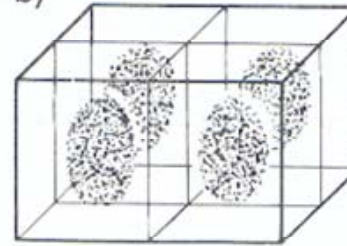


$$n_x=2 \quad n_y=1$$

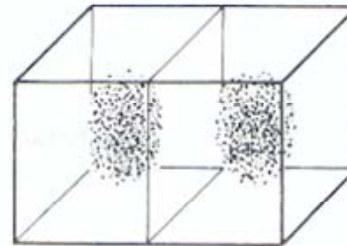


$$n_x=1 \quad n_y=1$$

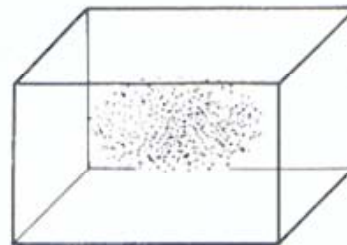
b)



$$n_x=2 \quad n_y=2 \quad n_z=1$$



$$n_x=2 \quad n_y=1 \quad n_z=1$$



$$n_x=1 \quad n_y=1 \quad n_z=1$$

Abb. 2.12a, b. Wolkendarstellung für die Wahrscheinlichkeitsdichte ψ^2 einiger stehender Wellen, (a) zweidimensionaler Fall, (b) dreidimensionaler Fall.