Quantenmechanik I

FSU Jena - SS 08

Serie 12 - Lösungen

Stilianos Louca

11. Juli 2008

Korollar 01

Zu Observablen J, Eigenzustand ψ ($J\psi = \lambda\psi$) und beliebigen Operatoren A, B mit $B = [A, J]$ gilt:

$$\langle \psi, B\psi \rangle = 0$$

Beweis:

$$\langle \psi, B\psi \rangle = \langle \psi, [A, J]\,\psi \rangle = \langle \psi, AJ\psi \rangle - \langle \psi, JA\psi \rangle = \langle \psi, A\lambda\psi \rangle - \left\langle J^\dagger \psi, A\psi \right\rangle$$

$$\overset{J=J^\dagger}{=} \lambda \langle \psi, A\psi \rangle - \langle J\psi, A\psi \rangle = \lambda \langle \psi, A\psi \rangle - \langle \lambda\psi, A\psi \rangle \overset{\lambda\in\mathbb{R}}{=} \lambda \langle \psi, A\psi \rangle - \lambda \langle \psi, A\psi \rangle = 0$$

Aufgabe 01

Eigenzustände des Wasserstoffatoms

Die normierten Eigenzustände des Wasserstoffatoms sind gegeben durch

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\ ,\ n \in \mathbb{N},\ l = 0, .., n-1,\ m = -l, .., l$$

$$\text{mit}\ \ R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\,[(n+l)!]}}\, e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot \rho^l \cdot L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho)\ ,\ \rho = \frac{2r}{na_0}$$

wobei Y_{lm} die Kugelflächenfunktionen und L^{2l+1}_{n-l-1} die zugeordneten Laguerre-Polynome sind:

$$L^k_n(x) = \frac{e^x x^{-k}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \left(e^{-x} x^{n+k}\right)$$

Dabei ist

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu \mathrm{e}^2}$$

der Bohrsche Radius, mit der Elementarladung e und der reduzierten Masse μ des Elektron-Proton Systems. Der Zustand Ψ_{nlm} ist per Konstruktion gemeinsamer Eigenzustand zu den Observablen $\mathcal{H},\ \mathbf{L}^2,\ L_z$ jeweils zu den Eigenwerten

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2 n^2} = -\frac{\mu \mathrm{e}^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2},\ \hbar^2 l(l+1),\ \hbar m$$

und es ist speziell

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Wahrscheinlichkeit

Die Wahrscheinlichkeit das Elektron im Inneren der Kugel $B_{a_0}(0)$ zu finden ist nach der Kopenhagener Deutung gegeben durch

$$\mathcal{P} = \int\limits_{B_{a_0}(0)} |\Psi_{100}(\vec{r})|^2 \ d^3x = \int\limits_0^{a_0} dr \ r^2 \int\limits_{S^2} d\Omega \ |\Psi_{100}(r,\vartheta,\varphi)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int\limits_0^{a_0} dr \ r^2 \int\limits_{S^2} d\Omega \ e^{-2r/a_0}$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \int\limits_0^{a_0} dr \ r^2 e^{-2r/a_0} = \frac{4}{a_0^3} \cdot \underbrace{\left[- \left(\frac{a_0 r^2}{2} + \frac{a_0^2 r}{2} + \frac{a_0^3}{4} \right) \cdot e^{-2r/a_0} \right]_{r=0}^{a_0}}_{\frac{a_0^3}{4}[1-5e^{-2}]} = 1 - \frac{5}{e^2}$$

Erwartungswerte

Betrachten den Zustand Ψ_{nlm}. Dieser ist Eigenzustand des Hamilton-Operators, das heißt $\mathcal{H}\Psi_{nlm} = E_n \Psi_{nlm}$, so dass sich der Energie-Erwartungswert ergibt als

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{nlm} = \langle \Psi_{nlm}, \mathcal{H}\Psi_{nlm} \rangle = E_n \underbrace{\langle \Psi_{nlm}, \Psi_{nlm} \rangle}_{1} = E_n$$

Da Ψ_{nlm} auch Eigenzustand von $\mathbf{L}^2$ zum Eigenwert $l(l+1)\hbar^2$ ist, ergibt sich analog

$$\langle \mathbf{L}^2 \rangle_{nlm} = l(l+1)\hbar^2$$

Ferner ist Ψ_{nml} Eigenzustand von L_z zum Eigenwert $m\hbar$, so dass wegen

$$L_x = \left[\frac{L_y}{i\hbar}, L_z \right] , \ L_y = \left[\frac{L_x}{-i\hbar}, L_z \right]$$

und Korollar 01 folgt:

$$\begin{aligned} \langle L_x \rangle_{nlm} &= \langle \Psi_{nlm}, L_x \Psi_{nlm} \rangle = 0 \\ \langle L_y \rangle_{nlm} &= \langle \Psi_{nlm}, L_y \Psi_{nlm} \rangle = 0 \\ \langle L_z \rangle_{nlm} &= \langle \Psi_{nlm}, L_z \Psi_{nlm} \rangle = m\hbar \underbrace{\langle \Psi_{nlm}, \Psi_{nlm} \rangle}_{1} = m\hbar \end{aligned}$$

das heißt

$$\langle \mathbf{L} \rangle_{nml} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ m\hbar \end{pmatrix}$$

Speziell für den Grundzustand also:

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{100} = E_1 \approx -13.6 \text{ eV} \ , \ \langle \mathbf{L} \rangle_{100} = \vec{0} \ , \ \langle \mathbf{L}^2 \rangle_{100} = 0$$

Virialsatz

Die Laguerre-Polynome erfüllen die Orthogonalitäsbeziehung

$$\int\limits_0^\infty d\rho \ r^k e^{-\rho} L_n^k(\rho) L_{n'}^k(\rho) = \frac{[(n+k)!]}{n!} \cdot \delta_{nn} \tag{1}$$

Betrachten nun den Zustand Ψ_{nlk} im Coulomb-Potential $V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$. Der Erwartungswert des Potentials ergibt sich dann als

$$\langle V\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} V(r)\left|\Psi_{nlk}(\vec{r})\right|^2 \, d^3x = \int_0^\infty dr\; V(r)\left|R_{nl}(r)\right|^2 \underbrace{\int_{S^2} d\Omega\;\left|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\right|^2}_{1}$$

$$= \left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]} \cdot \int_0^\infty V(r)\cdot e^{-\rho(r)}\cdot \rho^{2l}(r)\cdot \left|L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\rho(r)\right)\right|^2 r^2\, dr$$

$$= -\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]} \cdot \int_0^\infty e^{-\rho(r)}\rho^{2l}(r)\left|L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho(r))\right|^2 r\, dr$$

$$= -\frac{\mathrm{e}^2}{\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{na_0}\frac{(n-l-1)!}{4n\left[(n+l)!\right]}\cdot\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l+1}\left|L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)\right|^2\, d\rho \overset{(1)}{=} -\frac{q^2}{\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{na_0}\frac{(n-l-1)!}{4n\left[(n+l)!\right]}\cdot\frac{\left[(n+l)!\right]}{(n-l-1)!}$$

$$= -\frac{\mathrm{e}^2}{a_0 n^2 4\pi\varepsilon_0} = 2E_n = 2\langle E\rangle$$

Dies bestätigt den Virialsatz über homogene Potentiale vom Grad p:

$$\langle V\rangle = \frac{2}{2+p}\langle E\rangle$$

Speziell ist das Coulomb-Potential vom Grad -1, das heißt also wie schon berechnet:

$$\boxed{\langle V\rangle = 2\langle E\rangle}$$

Berechnen wir andernfalls den Erwartungswert der kinetischen Energie:

$$\langle T\rangle = \left\langle\frac{\mathbf{P}^2}{2\mu}\right\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3x\;\Psi_{nlm}^*(\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial}{\partial r^2}r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]\Psi_{nlm}(\vec{r})$$

$$\overset{\Omega:=\frac{\hbar^2}{2\mu}}{=} \int_0^\infty dr \int_{S^2} d\Omega\; r^2 R_{nl}^*(r)Y_{lm}^*(\vartheta,\varphi)\left[-\frac{\Omega}{r}\frac{\partial}{\partial r^2}r + \frac{l(l+1)\Omega}{r^2}\right]R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

$$= \int_0^\infty dr\; r^2 R_{nl}^*(r)\left[-\frac{\Omega}{r}\frac{\partial}{\partial r^2}r + \frac{l(l+1)\Omega}{r^2}\right]R_{nl}(r)\cdot\underbrace{\int_{S^2} d\Omega\left|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\right|^2}_{1}$$

$$= \Omega\int_0^\infty dr\; R_{nl}^*(r)\cdot\left[-2r\partial_r R_{nl}(r) - r^2\partial_r^2 R_{nl}(r) + l(l+1)R_{nl}(r)\right]$$

so ergibt sich speziell für den Grundzustand, mit

$$R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}\cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

der Erwartungswert

$$\langle T\rangle = \frac{4\Omega}{a_0^3}\cdot\int\limits_0^\infty dr\ \left[\frac{2r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right]\cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{4\Omega}{a_0^3}\cdot\left[\left(-r-\frac{a_0}{2}+\frac{1}{2a_0}r^2+\frac{1}{2}r+\frac{a_0}{4}\right)\cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}\right]_0^\infty$$

$$= \frac{\Omega}{a_0^2} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} = -E_1 = -\langle E\rangle_{100}$$

was auch genau dem Virialsatz und der Tatsache $\langle T\rangle + \langle V\rangle = \langle E\rangle$ entspricht!

Aufgabe 02

a) Die Norm eines beliebigen Zustands Φ mit der Form

$$\Phi = \sum_{(n,l,m)\in M} C_{nlm}\Psi_{nlm}\ ,\ M\subset\mathbb{Z}^3 : \text{Indexmenge}\ ,\ C_{nlm}\in\mathbb{C} \tag{2}$$

ist gegeben durch

$$\|\Phi\|^2 = \langle\Phi,\Phi\rangle = \left\langle \sum_{(n,l,m)\in M} C_{nlm}\Psi_{nlm}, \sum_{(n',l',m')\in M} C_{n'l'm'}\Psi_{n'l'm'}\right\rangle$$

$$= \sum_{\substack{(n,l,m)\in M\\(n',l',m')\in M}} C^*_{nlm}C_{n'l'm'}\underbrace{\langle\Psi_{nlm},\Psi_{n'l'm'}\rangle}_{\delta_{ll'}\delta_{mm'}\delta_{nn'}} = \sum_{(n,l,m)\in M}|C_{nlm}|^2$$

Speziell in unserem Fall ist dann

$$\|\psi(0)\|^2 = |4N|^2+|3N|^2+|-N|^2+|2N|^2+\left|\sqrt{6}N\right|^2 = 36\,|N|^2$$

Fordern wir die Normierung von $\psi(0)$ so ergibt sich

$$|N| = \frac{1}{6}\ \rightarrow\ N = \frac{e^{i\varphi}}{6}\ ,\ \varphi\in\mathbb{R}\ ,\ \text{o.B.d.A}\ \varphi = 0$$

Für einen die Schrödingergleichung $i\hbar\partial_t\Psi = \mathcal{H}\Psi$ lösenden Zustand der Form (2) gilt bekanntlich

$$\Psi(t) = \sum_{(n,l,m)\in M} C_{nlm}\cdot e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\cdot\Psi_{nlm}$$

das heißt es ist

$$\psi(t) = \frac{4}{6}e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}\cdot\Psi_{100}+\frac{3}{6}e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\cdot\Psi_{211}-\frac{1}{6}e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\cdot\Psi_{210}+\frac{2}{6}e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\cdot\Psi_{21-1}+\frac{\sqrt{6}}{6}e^{-i\frac{E_3}{\hbar}t}\cdot\Psi_{311}$$

$$= \frac{2}{3}\exp\left[i\frac{q^2t}{8\pi\varepsilon_0\hbar a_0}\right]\cdot\Psi_{100}+\exp\left[i\frac{q^2t}{32\pi\varepsilon_0\hbar a_0}\right]\cdot\left[\frac{1}{2}\cdot\Psi_{211}-\frac{1}{6}\cdot\Psi_{210}+\frac{1}{3}\cdot\Psi_{21-1}\right]+\frac{1}{\sqrt{6}}\exp\left[i\frac{q^2t}{72\pi\varepsilon_0\hbar a_0}\right]\cdot\Psi_{311}$$

b) **Bezeichung:** Sei P_A^λ der Orthogonalprojektor auf den Eigenraum $E_\lambda(A)$ der Observablen A zum Eigenwert λ.
Die Wahrscheinlichkeiten jeden einzelnen der drei Werte bei einer Individuellen Messung zu finden sind gegeben durch:

$$\mathcal{P}(\mathcal{H}=E_2) = \left\| P_{\mathcal{H}}^{E_2}\psi \right\|^2 = \| N\,(3\Psi_{211} - \Psi_{210} + 2\Psi_{21-1}) \|^2 = |N|^2 \cdot \left(|3|^2 + |-1|^2 + |2|^2 \right) = \frac{7}{18}$$

$$\mathcal{P}(\mathbf{L}^2 = 2\hbar^2) = \left\| P_{\mathbf{L}^2}^{2\hbar^2}\psi \right\|^2 \overset{2\hbar^2 \simeq l=1}{=} \left\| N \left(3\Psi_{211} - \Psi_{210} + 2\Psi_{21-1} + \sqrt{6}\Psi_{311} \right) \right\|^2$$

$$= |N|^2 \cdot \left(|3|^2 + |-1|^2 + |2|^2 + \left|\sqrt{6}\right|^2 \right) = \frac{5}{9}$$

$$\mathcal{P}(L_z = \hbar) = \left\| P_{L_z}^{\hbar} \right\|^2 \overset{\hbar \sim m=1}{=} \left\| N \cdot \left(3\Psi_{211} + \sqrt{6}\Psi_{311} \right) \right\|^2 = |N|^2 \cdot \left(|3|^2 + \left|\sqrt{6}\right|^2 \right) = \frac{5}{12}$$

Anderseits ist die Wahrscheinlichkeit alle drei Messwerte gleichzeitig zu messen gegeben durch

$$\mathcal{P}(\mathcal{H}=E_2, \mathbf{L}^2 = 2\hbar^2, L_z = \hbar) = \left\| P_{L_z}^{\hbar} P_{\mathbf{L}^2}^{2\hbar^2} P_{\mathcal{H}}^{E_2} \Psi \right\|^2 = |N|^2 \cdot \left\| P_{L_z}^{\hbar} P_{\mathbf{L}^2}^{2\hbar^2} \left(3\Psi_{211} - \Psi_{210} + 2\Psi_{21-1} \right) \right\|^2$$

$$= |N|^2 \cdot \left\| P_{L_z}^{\hbar} \left(3\Psi_{211} - \Psi_{210} + 2\Psi_{21-1} \right) \right\|^2 = |N|^2 \cdot \| 3\Psi_{211} \|^2 = |N|^2 \cdot |3|^2 = \frac{1}{4}$$

c) Für einen Zustand der Form (2) ist der Erwartungswert von $\mathcal{H}$ gegeben durch

$$\langle \mathcal{H} \rangle_\Psi = \langle \Psi, \mathcal{H}\Psi \rangle = \left\langle \sum_{(n,l,m)\in M} C_{nlm}\Psi_{nlm}, \mathcal{H} \sum_{(n',l',m')\in M} C_{n'l'm'}\Psi_{n'l'm'} \right\rangle = \sum_{\substack{(n,l,m)\in M \\ (n',l',m')\in M}} C_{nlm}^* C_{n'l'm'} \underbrace{\langle \Psi_{nlm}, \mathcal{H}\Psi_{n'l'm'} \rangle}_{E_{n'} \cdot \underbrace{\langle \Psi_{nlm}, \Psi_{n'l'm'} \rangle}_{\delta_{ll'}\delta_{mm'}\delta_{nn'}}}$$

$$= \sum_{(n,m,l)\in M} |C_{nlm}|^2 E_n$$

Speziell in unserem Fall also

$$\langle \mathcal{H} \rangle = |N|^2 \cdot \left[|4|^2 \cdot E_1 + |3|^2 \cdot E_2 + |-1|^2 \cdot E_2 + |2|^2 \cdot E_2 + \left|\sqrt{6}\right|^2 \cdot E_3 \right] \overset{E_n = \frac{E_1}{n^2}}{=} \frac{121}{216} E_1$$

Analog auch

$$\left\langle \mathbf{L}^2 \right\rangle = |N|^2 \cdot \left[|4|^2 \cdot 0\hbar^2 + |3|^2 \cdot 2\hbar^2 + |-1|^2 \cdot 2\hbar^2 + |2|^2 \cdot 2\hbar^2 + \left|\sqrt{6}\right|^2 \cdot 2\hbar^2 \right] = \frac{10}{9}\hbar^2$$

$$\langle L_z \rangle = |N|^2 \cdot \left[|4|^2 \cdot 0\hbar + |3|^2 \cdot \hbar + |-1|^2 \cdot 0\hbar + |2|^2 \cdot (-1)\hbar + \left|\sqrt{6}\right|^2 \cdot \hbar \right] = \frac{11}{36}\hbar$$