

# TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

## Praktikumsbetreuung:

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Madhava Niraghatam (niraghatam@chemie.uni-frankfurt.de)

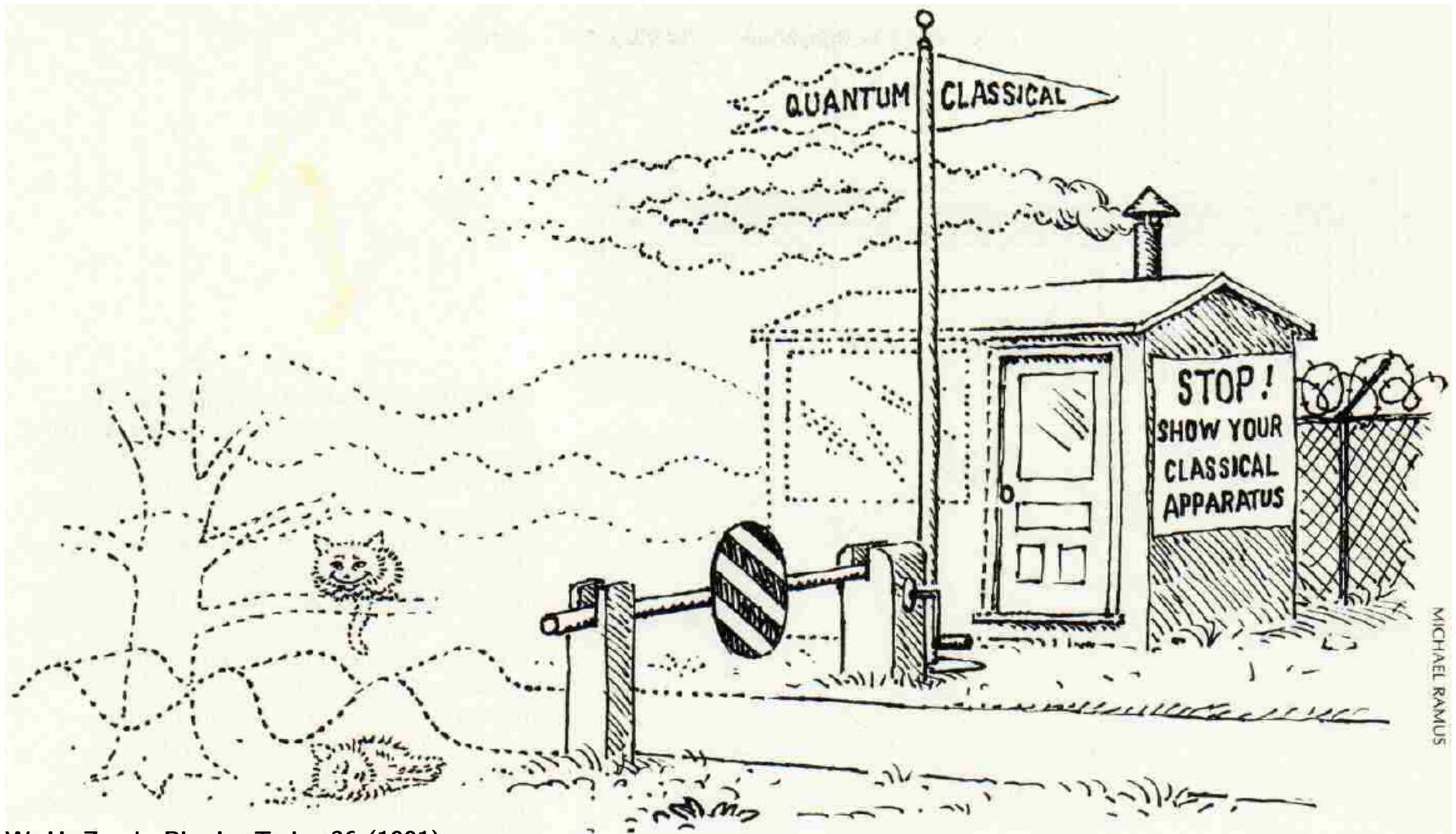
Wjatscheslaw Popp (wpopp@theochem.uni-frankfurt.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

# Quantenmechanische “Unschärfe”



W. H. Zurek, Physics Today 36 (1991)

# Eigenfunktionen & Eigenwerte

- Eine Funktion  $\psi$  ist **Eigenfunktion** eines Operators  $\hat{O}$ , wenn sie folgender **Eigenwertgleichung** genügt:

$$\hat{O}\psi = \omega\psi$$

- Z.B. Eigenwertgleichung des **Hamiltonoperators** (“zeitunabhängige Schrödingergleichung”):

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

# Physikalische Bedeutung der Eigenwerte

Eigenwerte sind **messbar**: wenn z.B. Impuls oder Energie durch eine geeignete Messapparatur gemessen werden, *und das System sich in einem Eigenzustand  $\psi_n$  befindet, wird der dazugehörige Eigenwert  $\omega_n$  gemessen.*

## Was, wenn $\psi$ keine Eigenfunktion ist?

$$\hat{O}\psi \neq \omega\psi$$

Allerdings lässt sich  $\psi$  wie folgt in Eigenfunktionen  $\{\psi_n\}$  entwickeln:

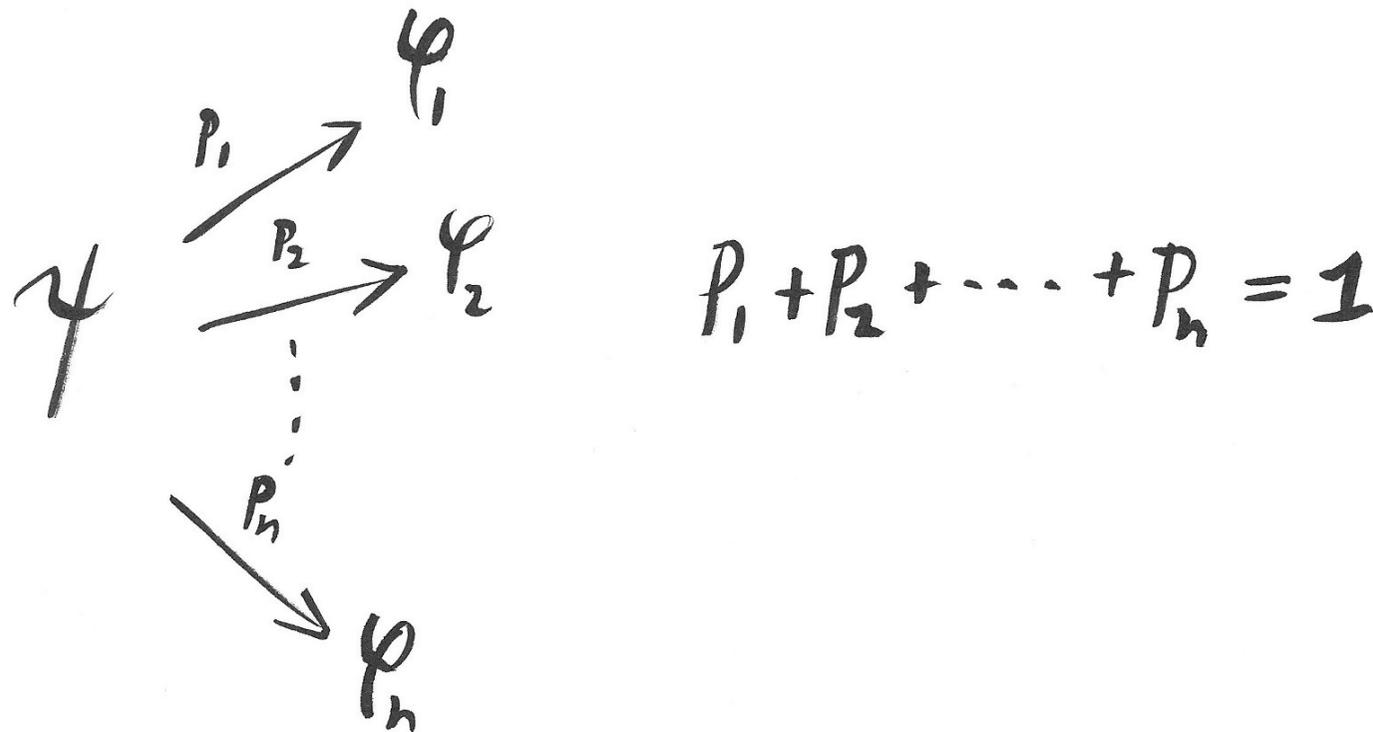
$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

wobei  $c_n$  komplexe Koeffizienten sind und  $\hat{O}\psi_n = \omega_n \psi_n$  gilt.

### Was wird gemessen?

- einer der Eigenwerte  $\omega_n$
- mit einer Wahrscheinlichkeit  $P_n = |c_n|^2$

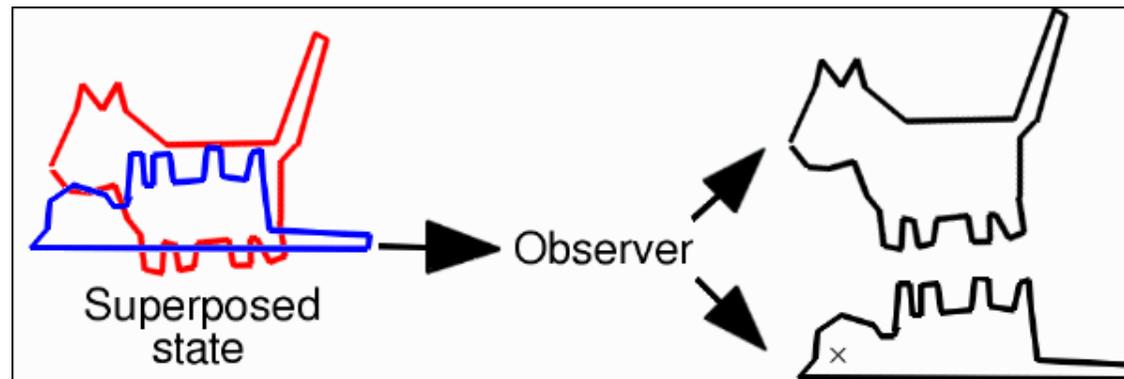
# Quantenmechanische “Unschärfe”: Das Messresultat ist nicht eindeutig!



- eine Messung projiziert auf *eine* der Eigenfunktionen  $\phi_n$
- $P_n$  ist die **Wahrscheinlichkeit**, mit der  $\phi_n$  beobachtet wird

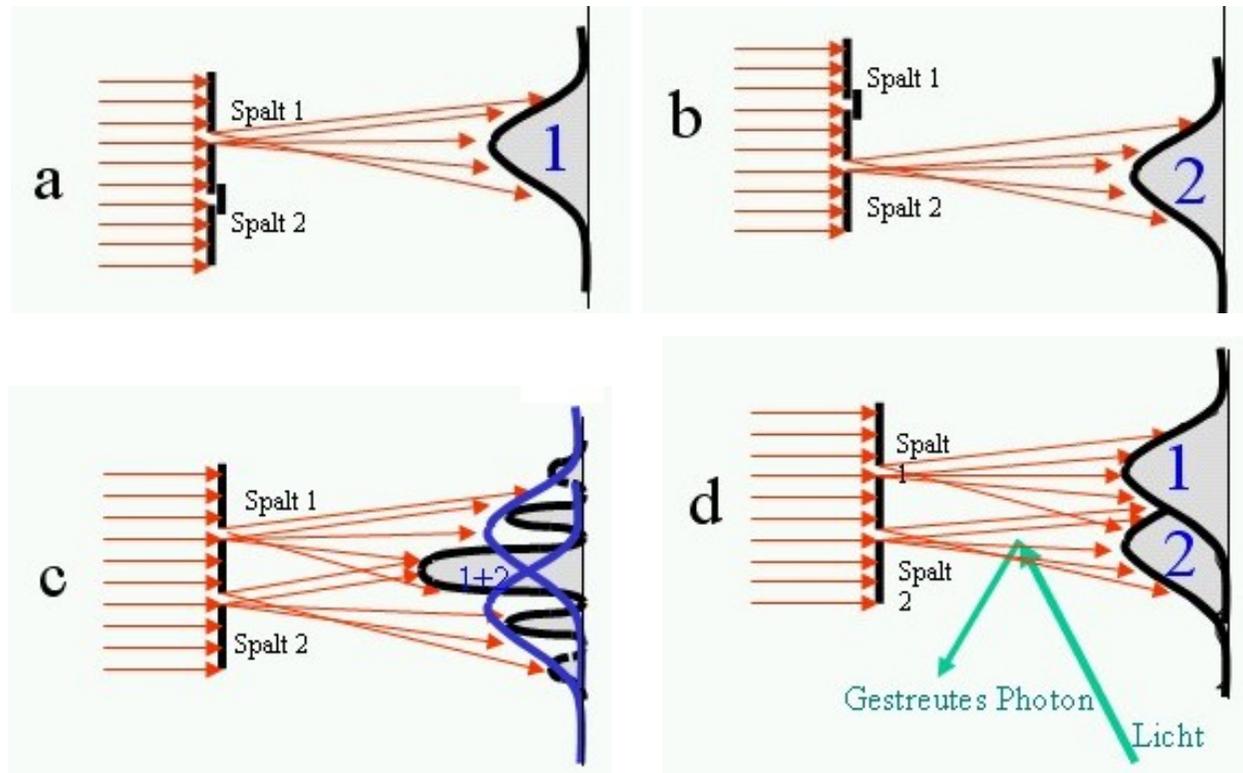
# Beispiel: Schrödingers Katze

$$\Psi_{\text{cat}} = 1/\sqrt{2} \left( \Psi_{\text{alive}} + \Psi_{\text{dead}} \right)$$



- gemessen wird der Eigenzustand  $\Psi_{\text{alive}}$  *oder*  $\Psi_{\text{dead}}$
- **Wahrscheinlichkeiten:**  $P_{\text{alive}} = P_{\text{dead}} = 1/2$
- durch die Messung wird das System verändert: es kommt zur Projektion auf den betreffenden Eigenzustand: “wavefunction collapse”

# Beispiel: Doppelspaltversuch

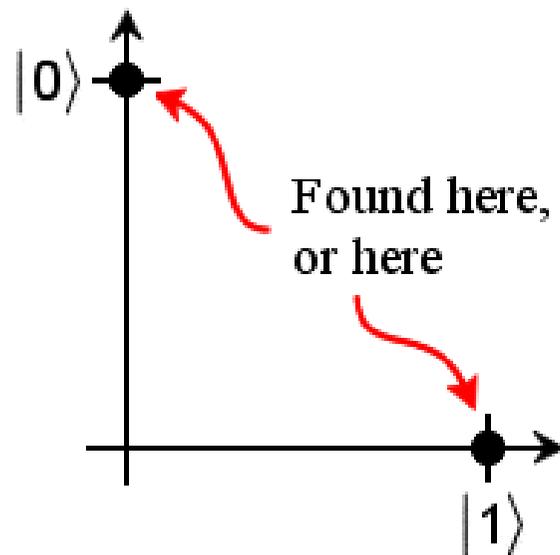


<http://physik.uni-graz.at/cbl/QM/contents/Projekte2004/p1/G2Doppelspalt/DSKlaWirk.html>

Versucht man zu “messen”, durch welchen der beiden Spalte (1 oder 2) das Teilchen durchtritt (Fall d), wird das das Interferenzmuster zerstört: die Wellenfunktion “kollabiert”

# Beispiel: Qubit

$P_n =$  Wahrscheinlichkeit, mit der der Eigenwert  $\omega_n$  gemessen wird



$$|\psi\rangle = c_1|0\rangle + c_2|1\rangle$$
$$P_1 = c_1^*c_1, P_2 = c_2^*c_2$$

A qubit is found in state  $|0\rangle$  or  $|1\rangle$

- eine einzelne Messung liefert den zu  $|0\rangle$  oder  $|1\rangle$  gehörigen Eigenwert
- bei **wiederholten Messungen** werden die Eigenwerte mit den jeweiligen Wahrscheinlichkeiten  $P_1$  vs.  $P_2$  gemessen

# Erwartungswerte

wenn sich das System *nicht* in einem Eigenzustand befindet, können wir **“Erwartungswerte”** = Mittelwerte bzgl. vieler Messungen bestimmen:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int dx \psi^* \hat{O} \psi}{\int dx \psi^* \psi}$$

- wenn  $\psi = \psi_n$  Eigenfunktion des Operators  $\hat{O}$  mit Eigenwert  $\omega_n$  ist, erhalten wir:  $\langle \hat{O} \rangle = \omega_n$
- wenn  $\psi$  keine Eigenfunktion des Operators  $\hat{O}$  ist, ergibt eine Entwicklung in Eigenfunktionen  $\{\psi_n(x)\}$ :

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n c_n^* c_n \omega_n \equiv \sum_n P_n \omega_n$$

# Standardabweichung als Maß für die quantenmechanische Unschärfe

- Erwartungswerte machen Aussagen über **statistische Resultate wiederholter Messungen**:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \text{ Erwartungswert (Mittelwert)}$$

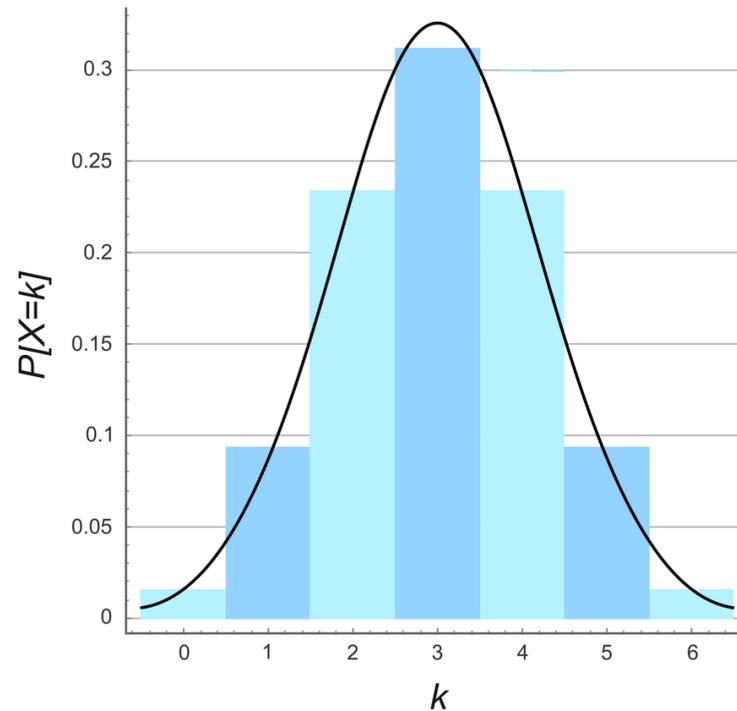
$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \text{ Standardabweichung}$$

- Die Standardabweichung beschreibt die **“Unschärfe”** des Zustands
- Wird das System als Eigenfunktion des Operators  $\hat{A}$  präpariert, so gilt  $\Delta A = 0$ : Der Zustand ist **“scharf”**!

# Erwartungswerte, Forts.

$$\langle X \rangle = \langle \psi | \hat{X} | \psi \rangle$$

$$\begin{aligned} \Delta X &= \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle \hat{X} - \langle X \rangle \rangle^2} \end{aligned}$$



- diskrete/kontinuierliche Eigenwertspektrum Verteilung für diskretes/kontinuierliches

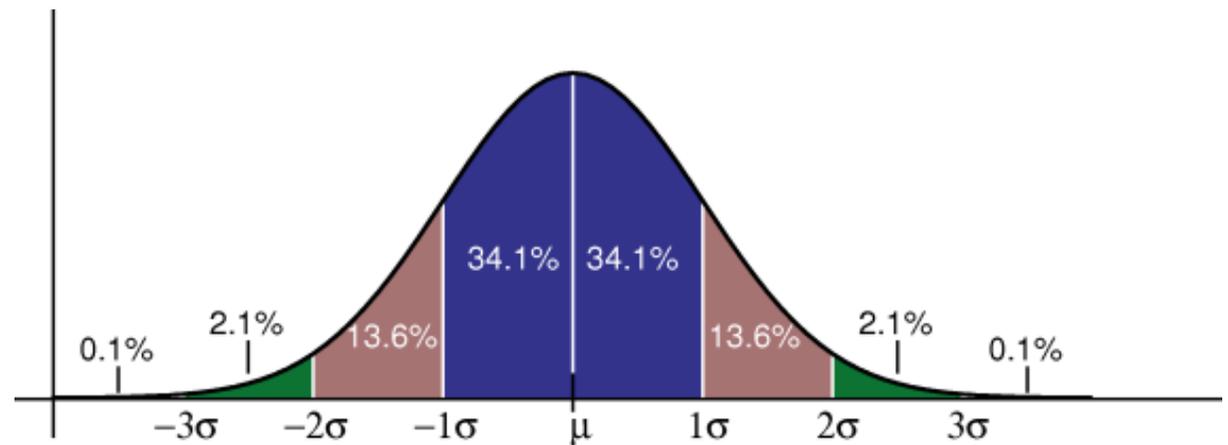
# Mittelwert & Standardabweichung

$$\mu = \langle X \rangle = \langle \psi | \hat{X} | \psi \rangle$$

$$\sigma = \Delta X$$

$$= \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$$

$$= \sqrt{\langle \hat{X} - \langle X \rangle \rangle^2}$$



- $\sigma =$  Standardabweichung ;  $\sigma^2 =$  Varianz

## Beispiel: Harmonischer Oszillator (Grundzustand)

$$\psi(x) = N \exp\left[-\Gamma(x - x_0)^2\right] \quad (\Gamma = \sqrt{mk/2\hbar})$$

$$\langle H \rangle = E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad \Delta E = 0$$

$$\langle x \rangle = x_0 \quad \Delta x = \sqrt{\frac{1}{4\Gamma}}$$

$$\langle p \rangle = 0 \quad \Delta p = \hbar\sqrt{\Gamma}$$

- Je größer  $\Gamma$  ist, desto **kleiner** ist die “Unschärfe” in  $x$
- Je größer  $\Gamma$  ist, desto **größer** ist die “Unschärfe” in  $p$
- Das Produkt  $\Delta x \Delta p = \hbar/2$  ist **konstant!**

# Unschärferelation

Die sog. “Unschärferelation” impliziert, dass die Standardabweichungen bzgl. der Variablen (“Observablen”)  $A$  und  $B$  (z.B.  $x$  und  $p$ ) nicht unabhängig voneinander sind.

- z.B. Grundzustand des harmonischen Oszillators (1D):

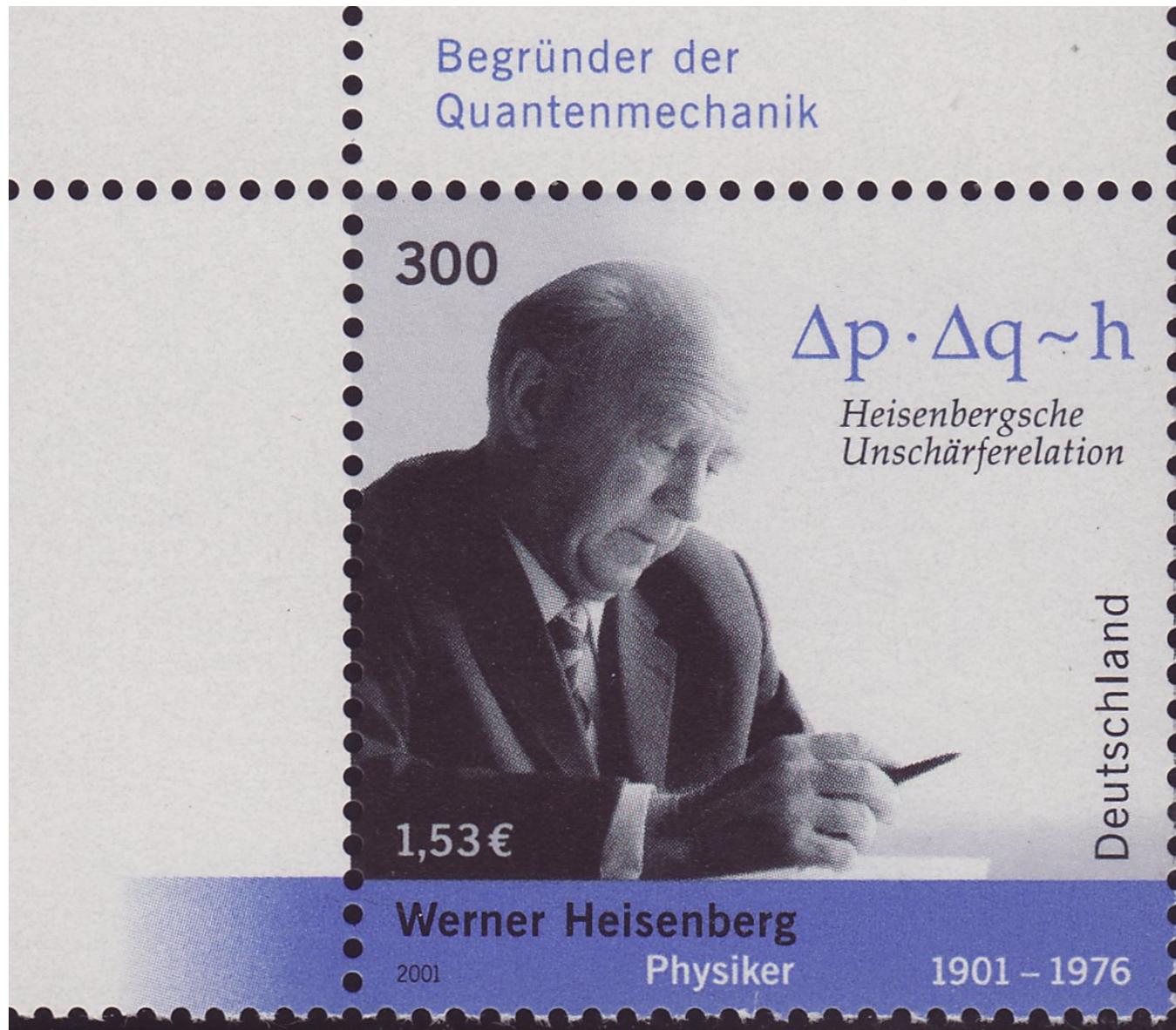
$$\Delta x \Delta p = \hbar/2$$

oder:

$$\Delta x = \frac{1}{2} \hbar / \Delta p$$

- **Je schärfer der Impuls, desto unschärfer der Ort!** (Grenzfall: ebene Welle  $\exp(\pm ikx)$ : scharfer Impuls + vollständige Delokalisierung)

# Unschärferelation



# Unschärferelation

- Wenn zwei Operatoren keine gemeinsamen Eigenfunktionen haben, **kommutieren sie nicht**, d.h. ihre Wirkung auf die Wellenfunktion hängt von der Reihenfolge ab:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$$

- Für diesen Fall lässt sich zeigen:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$$

wobei  $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$  = Standardabweichung und  $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]$

- Spezialfall: Ort/Impuls können nicht gleichzeitig festgelegt werden:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

# Sequenzielle $x/p$ Messungen: Resultat hängt von der Reihenfolge ab!

**zuerst Ort, dann Impuls:**

a) Startfunktion  $|\psi\rangle \longrightarrow$  Projektion auf Orts-Eigenfunktion (EF)  $|x_n\rangle$   
Wahrscheinlichkeit  $P_n = |c_n|^2$ , wobei  $|\psi\rangle = \sum c_n |x_n\rangle$

b) gemessene Orts-EF  $|x_n\rangle \longrightarrow$  Projektion auf Impuls-EF  $|p_m\rangle$   
Wahrscheinlichkeit  $P_m = |b_m|^2$ , wobei  $|x_n\rangle = \sum b_m |p_m\rangle$

**zuerst Impuls, dann Ort:**

a) Startfunktion  $|\psi\rangle \longrightarrow$  Projektion auf Impuls-EF  $|p_{m'}\rangle$   
Wahrscheinlichkeit  $P_{m'} = |c'_{m'}|^2$ , wobei  $|\psi\rangle = \sum c'_{m'} |p_{m'}\rangle$

b) gemessene Impuls-EF  $|p_{m'}\rangle \longrightarrow$  Projektion auf Orts-EF  $|x_{n'}\rangle$   
Wahrscheinlichkeit  $P_{n'} = |b'_{n'}|^2$ , wobei  $|p_{m'}\rangle = \sum b'_{n'} |x_{n'}\rangle$