

Besetzte Zustände und Messungen

In diesem Blatt betrachten Sie einfache Anwendungen der Postulate der Quantenmechanik: Eigenwerte und Messergebnisse.

Aufgabe 1: Elementare Quantenchemie

(12 Punkte)

Eine Anwendung der Quantenmechanik ist in der Chemie die verbesserte Bestimmung von Bindungsenergien zwischen Atomen, die klassisch nicht erhalten werden können. In dieser Aufgabe betrachten Sie welchen Effekt die Delokalisierung der Quantenmechanik auf die Bindungsenergie haben kann.

Während die physikalischen Motivationen zum Verständnis des physikalischen/chemischen Problems dienen, sind keine Details davon nötig um die Aufgaben zu lösen.

Physikalische Motivation:

Ethenmolekül: Das Ethenmolekül (C_2H_4) besteht aus zwei C (Elektronenorbitale $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$) und vier H ($1s^1$) Atomen (siehe Strukturformel in Bild 1). Jedes C Atom kann vier Bindungen eingehen, jeweils eine Einfachbindung mit zwei H Atomen und eine Zweifachbindung mit dem anderen C . Die Einfachbindungen bestehen aus den sehr stabilen σ -Bindungen, während die Zweifachbindung aus jeweils einer σ - als auch aus einer π -Bindung besteht. Die drei σ -Verbindungen werden durch eine sp^2 Hybridisierung der C Orbitale ermöglicht (siehe Bild 1). Die drei σ -Bindungen sind wesentlich stärker als die π -Bindung. Das zugehörige Ion $C_2H_4^{+2}$ kann daher als σ -Bindungsskelett bezeichnet werden (siehe 1).

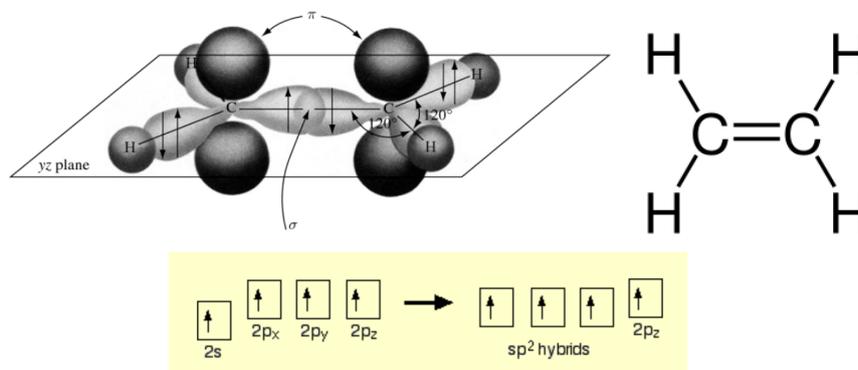


Abbildung 1: Ethenorbitale ohne π -Bindung, chemische Strukturformel, sowie Orbitalhybridisierung der C Orbitale.

Nehmen wir nun das σ -Skelett als gegeben an, dann können wir quantenmechanisch betrachten wie sich die p_z Orbitale idealerweise überlappen können um die π -Bindung zu erzeugen, sowie welche Energie diese besitzt. Wir nehmen hierfür vereinfachend an, dass die Interaktion zwischen den Elektronen (e^-) der verschiedenen Bindungen vernachlässigbar ist.

Problemstellung:

Zur Beschreibung des Systems nehmen wir an, dass der entsprechende Hilbertraum zweidimensional sei $\mathcal{H} = \{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$, wobei $|\varphi_i\rangle$ dem lokalisierten Zustand eines e^- bei C Atom $i = 1, 2$ entspricht - der Zustand entspricht der Möglichkeit eines Elektrons sich in einem der p_z -Orbitale zu befinden. Ist ein e^- lokalisiert bei einem der C Atome, so entspricht dies jeweils einer Bindungsenergie E_0 . Bei isolierten Atomen wäre der Hamiltonian also entsprechend $\hat{H}_0|\varphi_i\rangle = E_0|\varphi_i\rangle$. Da sich die p_z -Orbitale der C Atome überlappen, ist es möglich dass ein e^- von einem Atom zu einem anderen 'springt'. Dies können wir durch einen zusätzlichen Term im Hamiltonian modellieren. Der allgemeine Hamiltonian sei definiert durch die Wirkung auf die Basis des zweidimensionalen Hilbertraumes ($i = 1, 2$), wobei $A > 0$ als Delokalisierungsenergie bezeichnet werden kann,

$$\hat{H}|\varphi_1\rangle = E_0|\varphi_1\rangle - A|\varphi_2\rangle, \quad \hat{H}|\varphi_2\rangle = E_0|\varphi_2\rangle - A|\varphi_1\rangle. \quad (1)$$

- (a) Ist die Annahme gleicher Lokalisierungsenergie eines Elektrons bei jeweils einem der C Atome, $\hat{H}_0|\varphi_i\rangle = E_0|\varphi_i\rangle$ für $i = 1, 2$, physikalisch sinnvoll? Bestimmen Sie den Operator \hat{H} explizit. Bestimmen Sie des weiteren die Eigenvektoren und Eigenwerte von \hat{H} .
- (b) Vergleichen Sie die Zustände aus (a) mit der ursprünglichen Basis des Hilbertraumes $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$, in welchem Zustand wird ein Elektron sich aus energetischer Sicht befinden? Kann man diesen Zustand auch als eine Bindung der zwei C Atome verstehen? Aufgrund des Pauli- Prinzips kann jeder Zustand mit zwei Elektronen besetzt sein, welcher Energie im gebundenen Zustand entspricht dann also die Bindung?

Benzenmolekül:

Physikalische Motivation: Das Benzenmolekül (C_6H_6) ist ein Kohlenstoffring bestehend aus 6 C Atomen, die sowohl σ -, als auch π -Bindungen eingehen. Jedes C Atom ist mit zwei weiteren über eine σ Bindung verbunden. Nehmen wir dieses σ -Bindungsskelett von $C_6H_6^{6+}$ ebenfalls als gegeben an, so betrachten wir für dieses Molekül nun erneut wie sich die sechs e^- delokalisieren und welche Auswirkungen dies auf die Energien hat. Nach der Formel von Kekulé¹² besteht der Kohlenstoffring

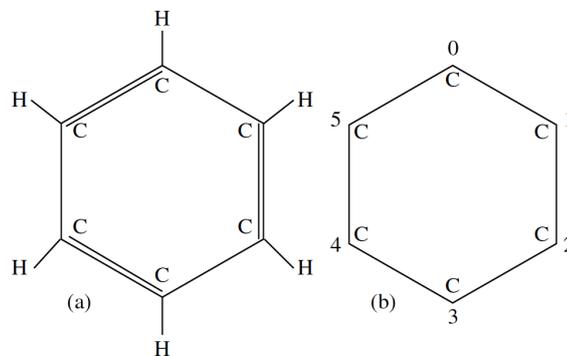


Abbildung 2: Strukturformel von Benzen nach der Kekulé Formel.

aus jeweils drei Einfach- sowie drei Doppelbindungen (siehe Bild 2). Mit dem Ergebnis für das Ethenmolekül würden drei Doppelbindungen mit insgesamt $6 e^-$ zu einer Gesamtenergie im gebundenen Zustand von $6(E_0 - A)$ für die π -Bindungen führen. Je zwei Elektronen sind dabei zwischen zwei Atomen lokalisiert. Im Folgenden möchten wir prüfen ob dieses Modell korrekt ist.

Problemstellung:

Verglichen mit dem vorangegangenen Aufgabenteil ist der betrachtete Hilbertraum sechsdimensional. Der lokalisierte Zustand an dem n -ten Atom ist gegeben durch den Ket-Zustand $|\varphi_n\rangle$, mit $n = 0, \dots, 5$. Sei $|\varphi_{n+6m}\rangle = |\varphi_n\rangle, m \in \mathbb{Z}$, dann kann der Hamiltonian analog zu (1) definiert werden, mit $A > 0$, $\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_0|\varphi_n\rangle - A(|\varphi_{n-1}\rangle + |\varphi_{n+1}\rangle)$. Die Kekulézustände entsprechen in diesem Hilbertraum $|\Psi_i\rangle = 1/\sqrt{2}(|\varphi_i\rangle + |\varphi_{i+1}\rangle)$ mit $i = 1, 3, 5$ (siehe Bild 2). Definieren wir des weiteren einen unitären Operator \hat{U}_p der die Zustände zyklisch permutiert $\hat{U}_p|\varphi_n\rangle = |\varphi_{n-1}\rangle, \hat{U}_p^{-1}|\varphi_n\rangle = |\varphi_{n+1}\rangle$, so kann der Hamiltonian geschrieben werden als

$$\hat{H} = E_0\mathbb{1} - A(\hat{U}_p + \hat{U}_p^\dagger). \quad (2)$$

Da dieser Hilbertraum sechsdimensional ist, ist eine Bestimmung der Eigenwerte und -vektoren via Matrizen sehr umständlich. Daher wird im Folgenden mittels der Braket Notation der Hamiltonian diagonalisiert und dessen Eigenwerte bestimmt.

- (c) Wieso muss \hat{U}_p unitär sein? Zeigen Sie, dass $[\hat{H}, \hat{U}_p] = 0$ gilt. Was bedeutet dies für die Eigenbasis, wenn zwei Operatoren miteinander kommutieren?

\hat{U}_p besitzt eine simplere Form als \hat{H} und daher ist es auch einfacher dessen Eigenwerte und -vektoren $\hat{U}_p|\chi_n\rangle = \lambda_n|\chi_n\rangle$ zu bestimmen.

- (d) Berechnen Sie die Eigenwerte von \hat{U}_p . Zeigen Sie dafür, dass für die Eigenwerte eines unitären Operator $\lambda_n = e^{i\delta_n}$ gilt. Zeigen Sie des weiteren, dass $\hat{U}_p^6 = \mathbb{1}$ ist und bestimmen Sie damit die Eigenwerte explizit. Bestimmen Sie dann die Koeffizienten der Eigenvektoren in der $|\varphi_n\rangle$ -Basis $|\chi_n\rangle = \sum_m c_m^n |\varphi_m\rangle$.

Hinweis: Nutzen Sie die Eigenwertgleichung um die Koeffizienten c_m^n für die normierten Zustände zu bestimmen.

- (e) Bestimmen Sie mit den Ergebnissen aus (d) die Eigenenergien des Hamiltonians \hat{H} in (2). Zeichnen Sie ein Energiediagramm, wie oft sind die verschiedenen Energien entartet? Welche minimale Gesamtbindungsenergie können die 6 Elektronen, unter Beachtung des Pauli-Prinzips, also mittels π -Bindungen erreichen?

Vergleichen Sie die energetisch günstigsten (besetzten) Eigenvektoren mit den Zuständen von Kekulé, wie unterscheidet sich deren Delokalisierung? Ist die stabilste berechnete Bindung besser oder schlechter als von Kekulé vorhergesagt? Man sagt häufig, dass die p_z -Elektronen sich frei im Ring in einem 'Elektronengas' bewegen können, ist das eine mögliche Schlussfolgerung durch die besetzten Zustände?

¹ Aug. Kekulé, Untersuchungen über aromatische Verbindungen. Annalen der Chemie und Pharmacie. 137 (2): 129–196 (1866).

² Während die 1866 Arbeit das Hexagon einführt, ist die Annahme dass 3 Doppel- und Einfachbindungen bestehen über die folgenden Jahre entstanden. Eine geschichtliche Aufarbeitung kann der interessierte Leser in der Arbeit von Günter Paulus Schiemenz (hyperlink) finden.

Aufgabe 2: Messung der Drehimpulsoperatoren

(9 Punkte)

Der Drehimpuls in der Quantenmechanik wird beschrieben durch die folgenden Operatoren

$$\hat{L}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

- Bestimmen Sie die möglichen Messwerte von \hat{L}_z .
- Bestimmen Sie den zugehörigen Eigenzustand zum Eigenwert $\hat{L}_z = 1$. Geben Sie $\langle \hat{L}_x \rangle$, $\langle \hat{L}_x^2 \rangle$ und $\Delta \hat{L}_x$ in diesem Zustand an.
- Bestimmen Sie die Eigenwerte und normalisierten Eigenvektoren von \hat{L}_x in der \hat{L}_z Basis.
- Gehen Sie davon aus, dass sich das Teilchen im Eigenzustand zum Eigenwert $\hat{L}_z = -1$ befindet und nun \hat{L}_x gemessen wird. Was sind die möglichen Messergebnisse und ihre zugehörigen Wahrscheinlichkeiten?
- Gehen Sie von folgendem Zustand aus

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix},$$

welcher in der L_z Basis gegeben ist. Wenn L_z^2 in diesem Zustand gemessen wird und Sie das Ergebnis $+1$ erhalten, was ist dann der Zustand des Systems nach der Messung? Mit welcher Wahrscheinlichkeit erhalten Sie diesen? Wenn Sie stattdessen L_z messen, was sind die Möglichen Messergebnisse und ihre zugehörigen Wahrscheinlichkeiten?

- Ein Teilchen befinde sich in einem Zustand, für den folgende Wahrscheinlichkeiten gelten: $P(L_z = 1) = 1/4$, $P(L_z = 0) = 1/2$ und $P(L_z = -1) = 1/4$. Zeigen Sie, dass der allgemeinste normalisierte Zustand mit diesen Eigenschaften gegeben ist durch

$$|\psi\rangle = \frac{e^{i\delta_1}}{2} |L_z = 1\rangle + \frac{e^{i\delta_2}}{\sqrt{2}} |L_z = 0\rangle + \frac{e^{i\delta_3}}{2} |L_z = -1\rangle$$

Aus der Vorlesung ist bekannt, dass zwei Zustände, die sich nur durch eine Phase unterscheiden identisch sind. Bedeutet dies, dass die Faktoren $e^{i\delta_i}$ im obigen Zustand irrelevant sind? Berechnen Sie hierzu z.B. $P(L_x = 0)$.

Aufgabe 3: Messung und Zeitentwicklung eines Zwei-Niveau-Systems

(9 Punkte)

Gegeben seien zwei normalisierte Eigenzustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ eines Hamiltonians \hat{H} mit zugehörigen Eigenwerten E_1 und E_2 .

- Zeigen Sie, dass $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ zueinander orthogonal sind.
- Gehen Sie vom Zustand $|\psi_-\rangle = [|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle]/\sqrt{2}$ aus. Bestimmen Sie den Erwartungswert der Energie $\langle E \rangle$ und die Dispersion ΔE in diesem Zustand.

- (c) Das System befinde sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand $|\psi_-\rangle$. Was ist der Zustand des Systems $|\psi(t)\rangle$ zu einem späteren Zeitpunkt t ?
- (d) Gehen Sie von einer Observablen \hat{A} mit folgenden Eigenschaften aus

$$\hat{A}|\psi_1\rangle = |\psi_2\rangle, \quad \hat{A}|\psi_2\rangle = |\psi_1\rangle$$

Was sind die Eigenwerte a von \hat{A} im Unterraum, der von $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ aufgespannt wird?

- (e) Konstruieren Sie mit $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ die zugehörigen Eigenvektoren von \hat{A} .
- (f) Das System befinde sich nun zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand $|\psi_-\rangle$, welcher dem Eigenwert $a = -1$ zugeordnet ist. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit für das Messergebnis $a = -1$ bei einer Messung von A zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt t .