

Zusammenfassung

Theoretische Physik 2
Atom- und Quantenphysik

nach dem Buch „Experimentalphysik 3“ von Prof. Wolfgang Demtröder, Springer Verlag,
dem „Taschenbuch der Physik“ von Dr. Host Stöcker, Harri Deutsch Verlag
und den Skripten zu den Vorlesungen „Theoretische Physik 2“ von Prof. Lindner
und „Mathematische Methoden der Quantenmechanik“ von Dr. Ruffing, beide TU München 2001

TU München
4. Semester, SS 2001

Datum: 07.09.2001

von Christoph Moder
(© 2001)
<http://www.skriptweb.de>

Hinweise (z.B. auf Fehler) bitte per eMail an mich: cm@skriptweb.de – Vielen Dank.

Inhaltsverzeichnis

2. Entwicklung der Atomvorstellung.....	4
Erzeugung von freien Elektronen.....	6
Elektronenlinsen.....	6
Massenspektrometer.....	7
Streutheorie.....	7
Beobachtung von Atomen.....	8
3. Entwicklung der Quantenphysik.....	10
Wiederholung: Was ist eine elektromagnetische Welle?.....	10
Hohlraumstrahlung.....	10
Die Ultraviolett-Katastrophe.....	11
Lichtquanten und das Plancksche Strahlungsgesetz.....	12
Das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz.....	13
Photoeffekt.....	13
Compton-Effekt.....	14
Eigenschaften des Photons.....	16
Die Quantenstruktur der Atome – das Bohrsche Atommodell.....	16
Zusammenfassung: Unterschiede zwischen klassischer Physik und Quantenphysik.....	18
Materiewellen und Wellenfunktionen.....	18
Wellenpakete.....	19
Statistische Deutung der Wellenfunktion, Unschärferelation.....	20
4. Grundlagen der Quantenmechanik.....	22
Die Schrödinger-Gleichung.....	22
Anwendung: Das freie Teilchen.....	23
Anwendung: Potenzialstufe.....	24
Anwendung: Tunneleffekt.....	26
Anwendung: Potenzialkasten.....	27
Potenzialkasten mit unendlich hohen Wänden.....	27
Potenzialkasten mit endlich hohen Wänden.....	28
Anwendung: Harmonischer Oszillator.....	28
Mehrdimensionale Probleme.....	30
Erwartungswerte und Operatoren.....	30
Verteilungsfunktion und Erwartungswert.....	30
Observablen und Operatoren.....	31
Eigenfunktionen und Eigenwerte.....	32
Kommutatoren.....	33
Parität.....	34
Drehimpulsoperator und Quantenzahlen.....	35
Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, Bra und Ket.....	38
Lindner: Postulate der Quantenmechanik – Zusammenfassung.....	39
Lindner: Ehrenfestsches Theorem.....	40
Lindner: 5. Kugelsymmetrische Potenziale.....	40
5. Das Wasserstoffatom.....	41
Schrödingergleichung beim Wasserstoffatom.....	41
Normaler Zeeman-Effekt.....	41
Experimentelle Befunde zum Zeeman-Effekt.....	41
Elektronenspin.....	42
Stern-Gerlach-Experiment.....	42

Die Wellenfunktion im Impulsraum.....	43
[bearbeitet].....	43
[fehlt].....	43
Mathematische Methoden der Quantenmechanik.....	44
1. Die Schrödingergleichung als Eigenwertproblem.....	44
2. Einige Begriffe aus der Funktionalanalysis.....	44
3. Quadratische Potenziale und Leiteroperatoren.....	45
4. Hermite-Funktionen und Fourier-Transformationen.....	46
5. Selbstadjungierte und Adjungierte Operatoren.....	46
6. Die Hilbertraum-Struktur der Quantenmechanik.....	47

2. Entwicklung der Atomvorstellung

Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts setzte sich die Atomvorstellung allgemein durch, nachdem sie sich durch viele Experimente als sinnvoll erwiesen hatte. Aber bereits die griechischen Philosophen haben sich mit dem Gedanken beschäftigt, aus was die Materie besteht, und hatten dabei die Vorstellung sehr kleiner Teilchen.

- Leukipp und Demokrit: Materie besteht aus unendlich kleinen, raumfüllenden, unteilbaren („ατομος“ = „atomos“) Teilchen. Es gibt verschiedene Atome (verschieden in Größe und Form).
- Platon: Grundelemente Wasser, Feuer, Erde, Luft entsprechen den platonischen Körpern Ikosaeder, Tetraeder, Würfel, Oktaeder. Diese Körper bestehen alle aus Dreiecken, d.h. so können die Elemente ineinander umgeformt werden. Platons Atomvorstellung ist also eher mathematisch als stofflich.
- Epikur: Atome wie von Demokrit beschrieben, sie haben auch Masse.
- Clausius, Maxwell, Boltzmann: Kinetische Gastheorie, die die makroskopischen Eigenschaften von Gasen (Druck, Temperatur) auf elastische Stöße zwischen Atomen zurückführt. Vorarbeiten: Gesetz von Boyle-Mariotte, Erklärung durch Bernoulli.
- Dalton: Gesetz der konstanten Proportionen:
 - Chemische Elemente bestehen aus kleinsten, unteilbaren Teilchen.
 - Alle Atome eines Elements sind gleich. Die Eigenschaften eines Elements werden durch die Eigenschaften seiner Atome bestimmt.
 - Bei chemischen Verbindungen verbinden sich die Atome der beteiligten Elemente immer in ganzzahligen Mengenverhältnissen.
- Gay-Lussac und Humboldt: Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist das Verhältnis der Volumina von Gasen, die miteinander reagieren, immer gleich.
- Avogadro: Molekülbegriff (aus Atomen aufgebaut, kleinstes Teilchen, das noch Eigenschaften eines Gases hat); bei gleichem Druck und gleicher Temperatur haben gleiche Gasvolumina gleich viele Moleküle.

Messung der Avogadro-Konstanten:

- Über das Gasgesetz aus der Gaskonstante, die man über die innere Energie und spezifische Wärme bestimmen kann
- Über das Gasgesetz aus der Boltzmann-Konstante, die man aus dem Sedimentationsgleichgewicht kleiner Teilchen (die von den Molekülen bewegt werden, vgl. Milikan-Versuch) bestimmen kann (Diffusionsstrom, Stokessche Reibung).
- Verhältnis Molmasse und absolute Masse (Molmasse z.B. aus Molvolumen eines Gases)
- Elektrolyse: transportierte Ladung ist proportional zur transportierten Masse ($Q = N_A \cdot e$)
- Vermessung eines Kristalls mittels Bragg-Effekt, dadurch erhält man die Anzahl der Atome
- Beobachtungen: Stromleitung durch Ionen in Flüssigkeiten, d.h. Moleküle dissoziieren in positive und negative Ladungsträger, die im elektrischen Feld in entgegengesetzte Richtungen wandern und Ladung und Masse zu den Elektroden transportieren. Gasentladungen werden durch elektrische und magnetische Felder stark beeinflusst, ebenso radioaktive Strahlung (α -Teilchen)

müssen schwere, positiv geladene Teilchen, β -Teilchen müssen leichte, negativ geladene Teilchen sein). Folgerung: Atome müssen aus positiven und negativen Bestandteilen aufgebaut sein.

- Hittorf: Experimente mit Gasentladungen (möglich durch inzwischen verfügbare Vakuumröhren mit ausreichend hohem Vakuum); weil die Strahlen durch positive Ladungen beschleunigt wurden und Gegenstände im Strahlengang Schatten auf dem Schirm warfen, mussten es negative Strahlen sein, die sich geradlinig ausbreiten.
- Thompson: Kathodenstrahlröhre (durch Loch in Anode), Messung von e/m
- Goldstein: Kanalstrahlen (positiv geladene Strahlen, die entstehen, wenn man in die Kathode ein Loch bohrt); Wien konnte zeigen, dass diese Kanalstrahlen die positiv geladenen Ionen des Füllgases sind. Jetzt war klar, dass Atome aus Elektronen und einer entsprechenden positiven Ladung, die Frage war jedoch, wie die Ladung verteilt ist.
- Beobachtung: Bei Atomen ist kein Unterschied zwischen dem Betrag der positiven und der negativen Ladung messbar.
- Thomson: Rosinenkuchen-Modell, d.h. in einem Atom sind die positiven und negativen Ladungsträger statistisch verteilt, die Elektronen liegen also gewissermaßen wie Rosinen im Kuchen.

Problem: Wenn die positiven Ladungen eine homogen geladene Kugel bilden, kann man die elektrische Feldkraft auf ein Elektron in Abhängigkeit von der Entfernung vom Kugelmittelpunkt berechnen, und daraus die Resonanzfrequenz einer harmonischen Schwingung. Wenn man dann annimmt, dass die negativen Ladungen ebenfalls homogen verteilt sind und kollektiv schwingen, kann man diese Frequenz, die sogenannte Plasmafrequenz, ausrechnen. Bei dieser Frequenz und ihren Vielfachen sollte das Atom Licht absorbieren und emittieren können – aber die Frequenz stimmt nicht mit den Experimenten überein.

Weiteres Problem: Die Winkelverteilung beim Streuversuch stimmt ebenfalls nicht mit den theoretischen Werten überein. (Dazu berechnet man die Kraft, die auf das Teilchen wirkt, wenn es durch das Atom mit homogen verteilter positiver Ladung fliegt, und daraus den Impulsübertrag.) Man muss dabei annehmen, dass ein Teilchen wegen der Dicke der im Experiment verwendeten Materialien nicht nur einmal gestreut wird, das führt mathematisch auf das Random-Walk-Problem (Jemand wirft bei jedem Schritt in x -Richtung eine Münze, die entscheidet, ob er dabei einen Schritt nach $+y$ oder $-y$ macht. Die Wahrscheinlichkeit, nach m Schritten um y vom ursprünglichen Weg abgewichen zu sein, wird durch die Gauß-Verteilung (Glockenkurve) gegeben.)

- Rutherford: Streuversuch (Beschuss von Goldfolie mit α -Teilchen, Beobachtung der gestreuten α -Teilchen mit Szintillationszähler) ergab, dass praktisch die gesamte Masse und positive Ladung in einem sehr kleinen Punkt versammelt sein muss. Die Streuung geschieht also im Coulombpotenzial einer Punktladung $Q = Z \cdot e$:

$$\cot \frac{\vartheta}{2} = \frac{2 E_{kin}}{E_{pot}} = \frac{4 \pi \epsilon_0}{q \cdot Q} \cdot \mu \cdot v_0^2 \cdot b$$

($q = 2 e$, b : Stoßparameter, μ : reduzierte Masse des Systems Kern-Alpha-Teilchen)

Es ergibt sich: Die Atomkerne sind so winzig (Stoßparameter so klein), dass selbst bei einer Goldfolie, die mehrere zehntausend Atomlagen dick ist, praktisch nur Einfachstreuung vorkommt.

[Berechnung mit Streuquerschnitt, Rutherfordsche Streuformel]

Erzeugung von freien Elektronen

- Glühelektronen (Aufheizen auf eine hohe Temperatur)
- Feldemission (durch eine sehr hohe elektrische Feldstärke)
- Photoeffekt auf Metalloberflächen
- Sekundärelektronen bei Beschuss mit schnellen Elektronen oder Ionen

Die Erzeugung von Ionen funktioniert analog.

Elektronenlinsen

Weil auf ein geladenes Teilchen im elektrischen Feld immer eine Kraft wirkt, die senkrecht zu den Äquipotenzialflächen steht, kann man durch entsprechende Felder Elektronenstrahlen ablenken und abbilden, genauso wie Lichtstrahlen durch Linsen.

Wenn ein Elektron „schräg“ in ein homogenes elektrisches Feld eintritt, dann ändert sich nur seine Geschwindigkeit in Feldrichtung. Aus dem Energiesatz ($E'_{kin} = E_{kin} + e \cdot U$) ergibt sich, dass auch für Elektronen ein dem Snelliusschen Brechungsgesetz ähnliches Gesetz gilt:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v'}{v} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \sqrt{1 + \frac{U}{U_0}} \quad (U_0: \text{ Beschleunigungsspannung, } U: \text{ Spannung des ablenkenden Feldes})$$

Innerhalb des homogenen Feldes beschreibt das Elektron eine Parabelbahn (da konstante Geschwindigkeit senkrecht zur Feldrichtung und konstante Beschleunigung in Feldrichtung).

Axialsymmetrische Felder können als Linsen wirken. So ein Feld erzeugt man z.B. durch zwei Rohre, zwischen deren Enden ein Luftspalt ist; das Elektron fliegt hindurch durch beide Rohre. Wenn man an beide Rohre auf unterschiedliche Potenziale legt, dann entsteht am Luftspalt ein Feld mit gekrümmten Äquipotenzialflächen, das auf das Elektron eine radiale Kraft ausübt und es zuerst zur Achse hin und dann von der Achse weg ablenkt. Ist das erste Potenzial kleiner als das zweite, werden die Elektronen beschleunigt, und deshalb nicht mehr so stark von der Achse weg abgelenkt als zur Achse hin. Der fokussierende Effekt ist größer als der defokussierende Effekt, man hat eine Sammellinse.

Ein weiteres Beispiel ist ein Feld zwischen einem Drahtnetz und einer Kreisblende. Die Äquipotenzialflächen sind durch die Kreisblende „ausgebeult“; je nach Durchgangsrichtung der Elektronen wird der Elektronenstrahl fokussiert (wenn er durch die Kreisblende hereinkommt, wird er in einem Brennpunkt fokussiert) oder aufgeweitet (wenn er durch das Drahtnetz hereinkommt). So lassen sich auch Linsensysteme bauen, z.B. aus drei Kreisblenden; wenn die mittlere Kreisblende gegenüber den beiden anderen ein positives Potenzial hat, wirken die Blenden als Zerstreuungslinse, andernfalls als Sammellinse.

Bei der Berechnung eines hyperbolischen Potentials $\phi(r, z) = a(z^2 - 1/2 r^2)$ ergibt sich, dass das Potenzial in jedem Punkt durch das Potenzial auf der z -Achse ($r=0$) berechnet werden kann: $\phi(r, z) = \phi(0, z) - 1/4 \phi''(0, z) r^2$. Dies gilt in der paraxialen Näherung sogar für beliebige axialsymmetrische Felder – man kann das Potenzial eines beliebigen Punktes also berechnen, wenn man das Potenzial auf der Achse hat.

Wenn man divergent z.B. aus einem Spalt austretende Elektronen durch einen Zylinderkondensator schickt (d.h. ein Plattenkondensator mit konzentrisch gebogenen Platten mit Radien R_1, R_2), werden sie am Ende fokussiert, es wird gewissermaßen der Eintrittsspalt scharf auf die Brennebene abgebildet. Dabei hängt die Lage des Spaltbildes von der Energie der Elektronen ab; schnellere

Elektronen werden weniger stark abgelenkt – der Kondensator ist also ein Energieanalysator. Die Spannung zwischen den Platten muss $U = 2 U_0 \cdot \ln(R_2/R_1)$ betragen. In der Optik entspricht dieser Anordnung eine Kombination aus Zylinderlinse und Prisma.

Magnetfelder können wegen der Lorentzkraft ebenfalls als Linsen wirken. Wenn man die Lorentzkraft (die immer senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen und zum Magnetfeld steht und so Elektronen auf Kreisbahnen zwingt) mit der Zentripetalkraft gleichsetzt, ergibt sich für den Bahnradius und für die Umlaufzeit:

$$R = \frac{m}{e} \frac{v_{\perp}}{B}, \quad T = \frac{2 \pi R}{v_{\perp}} = \frac{2 \pi m}{e B},$$

d.h. die Umlaufzeit ist unabhängig von der Geschwindigkeit. Alle von einem Punkt divergent ausgehenden Elektronen (mit gleicher Energie – die Geschwindigkeit senkrecht zur Kreisbahn, durch das Magnetfeld hervorgerufen, ist meist vernachlässigbar gegenüber der Tangentialgeschwindigkeit) werden im Ort

$$z_f = v_z \cdot T = \frac{2 \pi m}{e \cdot B} v_z$$

fokussiert, d.h. die Brennweite beträgt

$$f = \frac{1}{4} z_f = \frac{\pi}{2 B} \cdot \sqrt{\frac{2 U m}{e}}.$$

Ein solches Magnetfeld, das auch als Sektorfeld realisiert sein kann, wirkt wie eine Zylinderlinse. [Herleitung Hauptebeine bei magnetischen Sektorfeldern]

Massenspektrometer

Grundprinzip: Die Ablenkung eines Teilchens in einem elektrischen Feld ist umgekehrt proportional zu seiner Geschwindigkeit, im magnetischen Feld umgekehrt proportional zu seinem Impuls.

Der Massenspektrograph von Thomson verwendet nur ein homogenes Magnetfeld. Daher werden gleiche Massen mit verschiedenen Geschwindigkeiten auf verschiedene Punkte gelenkt, die sich auf Parabeln befinden. Die Gleichung lautet $x = a y^2$ (Magnetfeld wirkt in x -Richtung), der Vorfaktor a ist (neben E und B) vom Verhältnis q/m abhängig.

[...]

Der Massenspektrograph von Aston hat dem gegenüber vor dem Magnetfeld noch ein zusätzliches elektrisches Feld eingebaut, das in entgegengesetzte Richtung wirkt. Für die Ablenkungen im elektrischen bzw. magnetischen Feld gilt (Länge L_1 bzw. L_2):

$$\tan \alpha = \frac{q E L_1}{m v^2}, \quad \tan \beta = \frac{q B L_2}{m v}.$$

[...]

Streutheorie

Definition: Der **integrale Streuquerschnitt** σ ist die Querschnittsfläche um ein Atom B, durch die ein Teilchen A fliegen muss, damit es um einen bestimmten Winkel θ (größer als der kleinste nachweisbare Winkel) abgelenkt wird.

Entlang der Strecke dx ändert sich die Zahl der Teilchen um $d\dot{N} = -\dot{N} \sigma n dx$. Daraus ergibt sich: $\dot{N} = \dot{N}_0 e^{-n \sigma x}$. Die mittlere freie Weglänge beträgt $\Lambda = 1/(n \cdot \sigma)$.

Messen kann man den integralen Streuquerschnitt, indem man einen Spalt benutzt, durch den die Teilchen nur dann kommen, wenn sie um weniger als den Winkel, den der Spalt definiert, abgelenkt wurden ($\theta_0 = b/(2d)$), b : Stoßparameter, d : Entfernung zwischen Streuebene und Spalt).

Definition: Der **differenzielle Streuquerschnitt** ist die Querschnittsfläche um ein Atom B, durch die ein Teilchen A fliegen muss, damit es um einen bestimmten Winkel $\theta \pm 1/2 \cdot \Delta \theta$ gestreut wird.

Definition: Der geringste Abstand, den ein Teilchen bei geradliniger Bahn vom Streuzentrum erreichen würde, heißt **Stoßparameter** b .

[Streuung mit reduzierter Masse, Energiesatz, Drehimpuls]

Es ergibt sich: zentral stoßende Teilchen (also Stoßparameter 0) werden um 180° gestreut, also zurückreflektiert in die Einflugrichtung.

Beobachtung von Atomen

- **Streuung:** Atome absorbieren Photonen aus einem Lichtstrahl, und emittieren diese dann wieder, in eine beliebige Richtung (also nicht in Richtung des Lichtstrahls). Diese Lichtblitze kann man messen, jeder Lichtblitz entspricht einem Atom.
- **Brownsche Bewegung:** Zitterbewegung, die kleine Teilchen ausführen, weil sie durch die Molekülbewegung angestoßen werden. Kann z.B. mit der Anordnung von Eugen Kappler gemessen werden: Ein drehbar an einem Faden aufgehängter Spiegel macht winzige Zitterbewegungen wegen der Stöße der Luftmoleküle; über einen Laserstrahl und der damit erreichten Verstärkung der Bewegung kann man diese Zitterbewegung sichtbar machen.
- **Nebelkammer:** Kammer mit übersättigtem Wasserdampf (z.B. Expansionsnebelkammer, in der der Luftdruck reduziert wird und so laufend Wasser auskondensiert; oder kontinuierliche Nebelkammer, in der durch eine Heizung laufend neuer Dampf erzeugt wird, der in der Nähe der gekühlten Platte auskondensiert). Hochenergetische Teilchen können Atome des Füllgases ionisieren, diese Ionen wirken als Kondensationskeime für den Wasserdampf. Analog: Blaskammer (Unterschied: dichteres Medium, daher kürzere und intensivere Spuren).
- **Feldemissionsmikroskop:** Eine Metallspitze dient als Kathode, ein gekrümmter Leuchtschirm als Anode, dazwischen liegt eine Hochspannung an. An der Metallspitze ist die Feldstärke so hoch, dass Elektronen aus dem Metall herausgerissen werden (Feldemission). Jeder Lichtblitz entspricht einem Atom auf der Spitze. Trägt man auf die Spitze andere Atome auf (z.B. Bedampfung mit Barium), kann man diese Atome beobachten.
- **Transmissionselektronenmikroskop:** Ein Elektronenstrahl wird durch Magnetfelder gebündelt und durch die Probe geschickt (analog zum optischen Mikroskop; Elektronen statt Licht, Magnetfelder statt Linsen). Nachteile: nur dünne Proben, hohe Intensität => viele Materialien werden dabei zerstört.
- **Rasterelektronenmikroskop:** Elektronenstrahl wird ebenfalls durch Magnetfelder fokussiert, aber er trifft punktförmig auf die Oberfläche der Probe und löst dort Sekundärelektronen oder Photonen aus. Diese Sekundärelektronen oder Photonen oder auch die gestreuten Elektronen aus dem Elektronenstrahl können gemessen werden (statt der transmittierten Elektronen). So kann man die Probe rasterförmig abtasten, ein Punkt nach dem anderen.
- **Rastertunnelmikroskop:** Eine feine Metallspitze (Wolfram) wird sehr dicht über die Probe gehalten und der Tunnelstrom gemessen. Über Piezoelemente kann man die Spitze so steuern,

dass bei Bewegung über die Probe ihr Abstand zur Probe konstant bleibt (indem man die Spitze so steuert, dass der Tunnelstrom konstant bleibt). Aus der Vertikalbewegung der Spitze kann man auf die Oberfläche der Probe schließen.

- Rasterkraftmikroskop: Wie Rastertunnelmikroskop, aber man nutzt statt des Tunnelstroms die atomaren Kräfte zwischen Spitze und Oberflächenatomen. Sie lenken die Spitze aus, ihre Auslenkung kann über einen reflektierten Laserstrahl gemessen werden. Vorteil: funktioniert auf nichtleitenden Oberflächen. Man kann damit auch einzelne Atome verschieben, so entstanden beispielsweise die kleinsten Schriftzüge der Welt aus einzelnen Atomen.

3. Entwicklung der Quantenphysik

Während Newton wegen der geradlinigen Ausbreitung des Lichts vom Teilchencharakter des Lichts überzeugt war, vertrat Huygens die Auffassung, es handele sich um eine Welle, wegen der Interferenz- und Beugungseffekte. Letzteres Modell setzte sich dann durch, als Hertz die elektromagnetischen Wellen entdeckte und klar wurde, das Licht nur ein Spezialfall, ein bestimmter Wellenlängenbereich der elektromagnetischen Wellen, ist. Es schien so, als sei dieses Problem gelöst.

Es gab später jedoch einige experimentelle Befunde, die man nur schlecht oder gar nicht mit dem klassischen Teilchen- oder Wellenmodell erklären kann (Wärmestrahlung (Hohlraumstrahlung), Photo- und Compton-Effekt, Radioaktivität, Emissions-/Absorptionsspektren). Dies war der Grund für die Entwicklung der Quantenphysik, die erstens das klassische Wellenmodell von elektromagnetischen Wellen erweitert, so dass Energie nur paketweise abgegeben werden kann. Diese Energiepakete, Lichtquanten oder Photonen genannt, führen dazu, dass man den Lichtwellen auch Teilcheneigenschaften zuschreiben kann. Der nächste große Schritt war es, entsprechend den Materieteilchen Welleneigenschaften zuzuschreiben (was sich dann in Experimenten auch als sinnvoll erwies), d.h. es gibt eine Materiewellenlänge, und Materieteilchen können auch interferieren. Und als dritten Schritt bekamen diese Konzepte ein mathematisches Fundament: man beschreibt die Teilchen mit Materiewellenfunktionen, deren Absolutquadrate (in der Wellenoptik sind das die Intensitäten) werden als die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Teilchen gedeutet, und Teilcheneigenschaften wie Ort, Energie oder Impuls werden mit Hilfe von Operatoren aus der Wellenfunktion berechnet. Das klassische Teilchen- oder Wellenmodell ist zum Welle-Teilchen-Dualismus geworden – Materieteilchen und elektromagnetische Wellen haben beide sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften, die sich je nach Experiment zeigen. Die mathematische Beschreibung durch Materiewellenfunktionen spiegelt das wider.

Wiederholung: Was ist eine elektromagnetische Welle?

Eine ebene elektromagnetische Welle wird durch die Wellenfunktion

$$\vec{E} = \vec{A} \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

beschrieben ($\vec{A} = |A| \cdot \hat{e}_p$ ist die Amplitude, in Richtung des Polarisationsvektors \hat{e}_p ; \vec{k} ist der Wellenvektor, der die Ausbreitungsrichtung angibt).

Die Energiedichte beträgt

$$w_{em} = \epsilon_0 E^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 (E^2 + c^2 B^2)$$

und die Intensität (Leistung pro bestrahlter Flächeneinheit)

$$I = c \epsilon_0 E^2,$$

Energiedichte und Intensität hängen also quadratisch von der Amplitude ab und sind kontinuierliche Funktionen.

Die Impulsdichte (Impuls pro Volumeneinheit) beträgt

$$\pi_{st} = \frac{1}{c^2} \cdot \vec{S} = \epsilon_0 (\vec{E} \times \vec{B}),$$

ist also proportional zum Poynting-Vektor (der die Richtung des Energieflusses angibt und dessen Betrag gleich der Intensität ist).

Hohlraumstrahlung

Einen idealen schwarzen Körper kann man durch einen Hohlraum (mit absorbierenden Wänden ausgekleidet, die Größe der Öffnung ist im Vergleich zum Körper vernachlässigbar klein) in guter

Näherung realisieren. Strahlung, die durch die Öffnung in den Körper eindringt, läuft sich innen tot, weil sie innen entweder gleich absorbiert wird oder andauernd reflektiert wird, ohne die Öffnung wieder zu erreichen.

Das Absorptionsvermögen eines idealen schwarzen Körpers beträgt 1 (d.h. die komplette Strahlung, die durch die Öffnung des Hohlraums eindringt, wird geschluckt). Umgekehrt hat ein idealer schwarzer Körper auch das höchstmögliche Emissionsvermögen (wenn seine Temperatur deutlich über der Temperatur der Umgebung liegt, wenn er also deutlich mehr Strahlung aussendet, als er von außen erhält). (Versuch: Granitblock mit tief eingefrästen Löchern; diese Löcher sehen dunkel aus, wenn der Block Umgebungstemperatur hat, aber wenn man ihn stark aufheizt, dass er glüht, sind die Löcher heller als der restliche Körper.)

Es stellt sich also immer ein Gleichgewicht zwischen absorbierter und emittierter Strahlungsleistung ein (unabhängig von der Wellenlänge). Die Temperatur der Hohlraumstrahlung ist dann die Temperatur der Wände des Hohlraums, und die Strahlung ist isotrop und homogen (d.h. in alle Richtungen und in jedem Ort gleich) – das muss sie auch sein, denn sonst gäbe es im Hohlraum Stellen, die stärker in eine bestimmte Richtung strahlen, und jene Bereiche, die diese stärkere Strahlung auffangen, würden sich stärker aufheizen, was dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik (Wärme fließt nur vom wärmeren zum kälteren Körper) widerspricht. Es ergibt sich:

Kirchhoffsches Gesetz:

In einem Hohlraum, der sich im thermischen Gleichgewicht befindet,
ist das spektrale Emissionsvermögen gleich der spektralen
Strahlungsdichte des Hohlraums.

$$\frac{E_{\nu}^*}{A_{\nu}} = S_{\nu}^*(T)$$

[was ist E, A und S?]

Die Ultraviolett-Katastrophe

Mit den Randbedingungen für stehende Wellen sind in einem kubischen Hohlraum nur ganz bestimmte Eigenschwingungen des elektromagnetischen Feldes möglich, die sogenannten **Moden des Hohlraums**. Wenn die Größe des Hohlraums sehr groß gegenüber der Wellenlänge ist, wird die spektrale Modendichte $n(\nu)$ (d.h. die Anzahl der Moden pro Volumen für das Frequenzintervall ν bis $\nu + d\nu$), für die gilt:

$$n(\nu) d\nu = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} d\nu,$$

unabhängig von der Form des Hohlraums.

Die spektrale Energiedichte ist dann:

$$w_{\nu}(\nu) d\nu = n(\nu) \cdot \bar{W}_{\nu}(T) d\nu,$$

wenn \bar{W}_{ν} die mittlere Energie pro Eigenschwingung im Frequenzintervall $d\nu$ ist. Wenn man jeder Eigenschwingung die mittlere Energie $k \cdot T$ zuordnet, erhält man:

$$w_\nu(\nu) d\nu = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} k T d\nu$$

Rayleigh-Jeanssches Strahlungsgesetz

Während diese Formel für den Infrarotbereich recht gut funktioniert, gibt es bei höheren Frequenzen Probleme: für $\nu \rightarrow \infty$ würde die Energiedichte unendlich groß werden – es kommt zur **Ultraviolett-Katastrophe**.

Lichtquanten und das Plancksche Strahlungsgesetz

Zur Vermeidung der Ultraviolett-Katastrophe nahm Planck an, dass die Energie nicht in beliebig kleinen Beträgen aufgenommen werden kann, sondern nur in **Energiequanten**, die ein ganzes Vielfaches des Mindestquants $h \cdot \nu$ ist (h : Plancksches Wirkungsquantum, eine Naturkonstante). Dieses Mindestquant heißt **Photon**. Im Experiment von Taylor (Lichtquelle, im Kreis außen herum Detektoren) zeigt sich dann auch: bei ausreichend geringer Intensität trifft die Energie nicht mehr gleichmäßig auf den Detektoren ein, sondern statistisch verteilt – die Photonen werden also statistisch in alle Richtungen verteilt ausgesendet, aber jedes Photon hat eine bestimmte Richtung. Die Wellenoptik ist demnach der Grenzfall großer Intensitäten.

$$E_{ph} = h f = \hbar \omega$$

Energie eines Lichtquants

$$\vec{p}_{ph} = \hbar \vec{k}$$

Impuls eines Lichtquants

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Mit diesen Annahmen erweiterte Planck das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz (das davon der Grenzfall $h \nu \ll k T$ ist):

$$w_\nu(\nu) d\nu = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1}$$

Plancksche Strahlungsformel

Das Plancksche Strahlungsgesetz ist die Grundlage der optischen Pyrometrie (Messung von hohen Temperaturen durch die ausgesandte Strahlung).

Um die Frequenz des Intensitätsmaximums der Planckschen Strahlung (d.h. der Strahlung des schwarzen Körpers) zu finden, muss man die Plancksche Strahlungsformel ableiten und gleich 0 setzen. Das Ergebnis lautet $\nu_m = 2,82 k T / h$, das bedeutet: die Frequenz des Strahlungsmaximums ist direkt proportional zur Temperatur. Wenn man das auf die Wellenlänge umrechnet, ergibt sich:

$$\lambda_m \cdot T = b = \text{const}$$

Wiensches Verschiebungsgesetz

b : Wiensche Konstante

Das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz

Wenn man die Energiedichte der Hohlraumstrahlung über alle Frequenzen integriert, erhält man:

$$w(T) = a \cdot T^4 \quad \text{mit} \quad a = \frac{4 \pi^5 k^4}{15 h^3 c^3}.$$

$S^* = c/(4 \pi) w$ liefert die Strahlungsdichte, die von einem Flächenelement des schwarzen Körpers in ein Raumwinkelement abgestrahlt wird. Umgerechnet auf den gesamten Halbraum, der über dem Flächenelement liegt ($d \Omega = 2 \pi$), ergibt das:

$$\frac{d W}{d t} = \sigma \cdot T^4$$

Stefan-Boltzmannsches Strahlungsgesetz

$$\text{mit} \quad \sigma = \frac{c}{2} a = \frac{2 \pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} \quad (\text{Stefan-Boltzmann-Konstante})$$

Photoeffekt

Wird eine Metallplatte mit ultraviolettem Licht bestrahlt, dann verlassen Elektronen die Metallplatte, sie können z.B. von einer Anode (Metallring vor der Metallplatte, der nicht bestrahlt wird) aufgefangen werden. Wenn man Metallplatte und Anode verbindet, kann man den Photostrom messen, und wenn man eine Gegenspannung anlegt, die Photospannung (entspricht der Gegenspannung, die nötig ist, damit der Photostrom zusammenbricht). Die Messungen liefern folgende Merkwürdigkeiten:

- Es gibt eine Grenzwellenlänge. Nur Licht mit kürzerer Wellenlänge (je nach Metall UV- oder auch sichtbares Licht) kann Elektronen auslösen (unabhängig von der Intensität), es gibt keinen fließenden Übergang, sondern eine scharfe Grenze.
Das ist klassisch nicht erklärbar, man würde vermuten, dass sich nur ausreichend viel Energie ansammeln muss, um die Elektronen auszulösen – bei einer längeren Wellenlänge würde das etwas länger brauchen, der Photostrom wäre dann geringer, aber prinzipiell gäbe es einen Photostrom bei jeder Wellenlänge.
- Die Photospannung (und damit die kinetische Energie der Elektronen, mit der sie das Gegenfeld überwinden), ist nur von der Lichtwellenlänge, aber nicht von der Intensität abhängig. Wieviel Energie ein Atom bekommt, hängt also nicht von der Intensität, sondern von der Wellenlänge ab. Klassisch würde man dagegen vermuten, dass die Elektronen umso mehr Energie haben, je höher die Lichtintensität ist (weil pro Atom mehr Leistung auftrifft).
- Der Photostrom (also die Zahl der Elektronen) ist proportional zur Lichtintensität.
- Zwischen Lichteinfall und Einsetzen des Photostroms gibt es keine messbare Verzögerung. Die klassische Abschätzung sieht dagegen so aus: Von der messbaren elektrischen Leistung der

bestrahlenden Lampe wird nur ca. 10% als Licht abgegeben, davon erreicht nur ein Teil die Metallplatte (die Strahlung wird kugelförmig abgegeben, nur der Anteil, den die Metallplatte von der Kugel­fläche in dieser Entfernung von der Lampe ausmacht, landet auf der Platte). Wenn man umrechnet, wieviel Leistung auf ein einzelnes Atom trifft und berücksichtigt, dass typischerweise 90% der Strahlung reflektiert wird, bräuchte ein Atom, je nach Beleuchtung, ungefähr einige Sekunden, bis es ausreichend Energie angesammelt hat, um die Austrittsarbeit für ein Elektron aufwenden zu können.

Einstein 1905 konnte diese Ergebnisse überzeugend mit Hilfe des Lichtquantenmodells erklären, und bekam dafür den 1926 Nobelpreis:

- Jedes absorbierte Photon gibt seine Energie nur an genau ein Elektron ab. Hat das Photon eine zu große Wellenlänge, also eine zu geringe Energie, reicht die Energie nicht, um das Atom anzuregen und damit das Elektron auszulösen.
- Daher ist auch die Energie, die ein Elektron erhält, abhängig von der Lichtwellenlänge. Was an Energie nicht für die Austrittsarbeit benötigt wird, behält das Elektron als kinetische Energie. Und je höher die Energie des Photons, desto mehr kinetische Energie bleibt für das Elektron übrig, es kommt im Gegenfeld weiter und kann somit eine größere Gegen­spannung überwinden.
- Eine größere Intensität bedeutet mehr Photonen, aber die Photonen haben die gleiche Wellenlänge/Energie.
- Weil die Energie in Form von Photonen gebündelt ist, verteilt sie sich also nicht gleichmäßig auf alle Atome. Wenn ein Photon (mit der nötigen Energie) auf ein Atom trifft, kann es sofort ein Elektron auslösen – das Atom muss also keine Energie ansammeln, sondern bekommt sie auf einen Schlag, wenn es ein Photon absorbiert, und so ist es möglich, dass der Photostrom sofort einsetzt.

Compton-Effekt

Klassisch stellt man sich Lichtstreuung in Materie folgendermaßen vor: Die Lichtwellen treffen auf Atome und regen die Elektronen zum Schwingen an, und diese strahlen neue Lichtwellen in alle Richtungen aus. Die Sekundärwellen haben dann die gleiche Wellenlänge wie die ursprünglichen Lichtwellen, und wenn es sich bei den Atomen um ein Kristallgitter handelt, kann es noch Interferenz zwischen den Sekundärwellen geben.

Es stellt sich jedoch experimentell heraus, dass ein Teil der Sekundärstrahlung von Kupfer stärker absorbiert wird als die Primärstrahlung – weil der Absorptionskoeffizient von Kupfer monoton mit der Wellenlänge zunimmt, heißt das, dass ein Teil der Sekundärstrahlung eine längere Wellenlänge hat. Diese Sekundärstrahlung kommt durch den Compton-Effekt zustande. Weitere experimentelle Ergebnisse: Der Wellenlängenunterschied ist dabei unabhängig vom streuenden Material (daher müssen die Stoßpartner immer gleich sein – also Elektronen), aber nimmt mit dem Streuwinkel zu (lässt sich durch Impulserhaltung erklären), und die Intensität der langwelligeren Streustrahlung nimmt mit zunehmendem Streuwinkel auf Kosten der kurzwelligeren Streustrahlung (die auf „klassischem“ Wege an stark gebundenen Elektronen entsteht) zu.

[Erklärung: warum ist letzteres so, warum nimmt mit wachsender Ordnungszahl des streuenden Materials die Intensität der nicht-verschobenen Linie (d.h. der klassischen Streustrahlung) zu?]

Der Compton-Effekt ist ein vollkommen elastischer Stoß des Photons mit einem quasi-freien Elektron (also frei oder sehr schwach gebunden), dabei verhält sich das Photon wie ein Teilchen. Wie üblich gilt bei dem elastischen Stoß Energie- und Impulserhaltung, und das bedeutet für das Photon mit der Energie $E_{ph} = h \nu$, wenn man das Elektron als ruhend annimmt:

$$h \nu_0 = h \nu_s + E_{kin}$$

d.h. die Energie des Photons geht zum Teil in die kinetische Energie des Elektrons, und weil im Gegensatz zu Materie ein Photon keine Geschwindigkeit verlieren kann (es kann sich nur mit Lichtgeschwindigkeit bewegen), muss es auf eine andere Art Energie verlieren: indem es seine Wellenlänge vergrößert.

Für den Impuls des Photons gilt:

$$\vec{p}_{ph} = \hbar \vec{k}, \quad |\vec{p}_{ph}| = \hbar k = h/\lambda = h \nu/c,$$

und für den (relativistischen) Impuls des Elektrons:

$$\vec{p}_e = \frac{m_0 \vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Aus der Impulsbilanz:

$p_e^2 = p_{ph}^2 + p_{ph}'^2 - 2 p_{ph} p_{ph}' \cos \delta$ (δ : Ablenkwinkel des Photons gegenüber seiner ursprünglichen Bahn)

und der Energiebilanz kann man mit Hilfe der Energie-Impuls-Beziehungen $E_{ph} = p_{ph} \cdot c$, $E_e'^2 = E_e^2 + p_e'^2 c^2$ für Photon und Elektron eine Gleichung aufstellen, die kinetische Energie des Elektrons und die Impulse von Photon und Elektron eliminieren, so dass sich ergibt:

$$\frac{1}{E_{ph}'} - \frac{1}{E_{ph}} = \frac{1}{E_e} (1 - \cos \delta) \quad \text{bzw. (nach Multiplikation mit } h \cdot c)$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \delta).$$

Anders geschrieben:

$$\Delta \lambda = \lambda_c (1 - \cos \delta)$$

**Wellenlängen-Änderung beim Comptoneffekt
mit der Compton-Wellenlänge**

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c^2}$$

Die Compton-Wellenlänge bedeutet also: Photonen mit dieser Wellenlänge haben die gleiche Energie wie Elektronen als Ruheenergie haben, bzw. die gleiche Masse, die Elektronen als Ruhemasse haben.

Was ist der Unterschied zwischen Photo- und Compton-Effekt? Warum wird einmal das Photon beim Photoeffekt komplett absorbiert, und beim Comptoneffekt nur gestreut? Der Grund liegt in der Bindung des Elektrons. Der Photoeffekt tritt nämlich nur bei Atomen auf, in denen die Elektronen fest gebunden sind – beim Stoß geht die komplette Energie des Photons in das Elektron über, der restliche Impuls wird vom Atomrumpf aufgenommen. Beim Comptoneffekt dagegen handelt es sich um quasi-freie Elektronen, daher kann wegen der Impulserhaltung das Photon nicht einfach verschwinden. Im Gegensatz zu Massestücken in der Mechanik, die einen vollkommen unelastischen Stoß ausführen, kann nämlich das Photon nicht einfach mit dem Elektron zusammenkleben, da es sich nicht so langsam bewegen kann wie das Elektron, sondern nur mit Lichtgeschwindigkeit.

Eigenschaften des Photons

- Energie: $E_{ph} = h \nu$
- Anzahl in einer elektromagnetischen Welle: $n = w_{em} / (h \nu)$
- Anzahl aus Intensität (pro Zeit- und Flächeneinheit): $\dot{N} = I / (h \nu) = n \cdot c$ mit $I = c \cdot \epsilon_0 E^2$
- Impuls: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$
- Gesamtimpuls einer Welle pro Volumeneinheit: $\vec{\pi}_{St} = n \cdot \hbar \vec{k}$
- Bei Absorption wird beobachtet, dass ein Photon den Drehimpuls des Atoms um $\pm \hbar$ (je nach Polarisationsrichtung) ändert, d.h. unabhängig von seiner Energie muss es einen Drehimpuls vom Betrag \hbar haben, der durch den Wellenvektor festgelegt ist.
 $\vec{s}_{ph} = \pm \hbar \cdot \vec{k} / |\vec{k}|$ (**Photonenspin**).
 Eine linear polarisierte elektromagnetische Welle hat insgesamt keinen Drehimpuls, also muss sie gleich viele linkszirkular wie rechtszirkular polarisierte Photonen enthalten.
- Masse: $m = E / c^2 = h \nu / c^2$ – Achtung, das ist die relativistische Masse; ein Photon hat keine Ruhemasse.
- Potenzielle Energie: Auch Photonen können im Gravitationsfeld potenzielle Energie gewinnen oder verlieren. Das geht auf Kosten ihrer Frequenz, d.h. im Gravitationsfeld aufsteigende Photonen erfahren eine Rotverschiebung: $E_{pot} = \Delta \nu h / c^2$.

Die Quantenstruktur der Atome – das Bohrsche Atommodell

Ein Anzeichen für die Existenz einer Quantenstruktur in Atomen sind ihre Emissions- und Absorptionsspektren, die von Kirchhoff und Bunsen entdeckt wurden. Ein (einfaches) Atom kann nur Licht mit ganz bestimmten Wellenlängen absorbieren oder emittieren (d.h. nur Photonen mit ganz bestimmter Energie absorbieren oder emittieren), und diese Linienspektren (denn sie sind als Linien zu erkennen, wenn man das Licht durch einen Spalt schickt und den über ein Prisma abbildet) sind erstens für Emission und Absorption gleich (d.h. die selben Linien, aus denen das Emissionsspektrum eines Elements besteht, fehlen im Licht mit kontinuierlichem Spektrum, nachdem es das Element passiert hat – diese Wellenlängen wurden also durch Resonanzabsorption geschluckt), und zweitens für jedes Element charakteristisch. So sind sie ein wertvolles Hilfsmittel z.B. für Astrophysiker, um die Zusammensetzung von Sternen aus deren Licht zu bestimmen. Der Versuchsaufbau ist im einfachsten Fall eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum, die durch das atomar vorliegende Element strahlt; auf der anderen Seite kann man das Absorptionsspektrum, und senkrecht dazu das Emissionsspektrum (das sphärisch in alle Richtungen abgestrahlt wird) messen.

Für das einfachste Atom, das Wasserstoffatom, entdeckte Balmer eine Formel, mit der man die Wellenlängen der Linien des Emissionsspektrums berechnen kann. Diese Formel erwies sich zwar im Allgemeinen als richtig (sie beschreibt die Wellenlängen sehr gut), jedoch entdeckte man später noch eine Feinstruktur – die Linien bestehen aus mehreren, ganz dicht beieinanderliegenden Linien –, und zweitens hängt das Spektrum von der Kernmasse ab. Beides ist nicht einfach und erst recht nicht auf klassischem Weg zu erklären.

Die von Balmer entdeckte Formel lautet verallgemeinert:

$$\frac{1}{\lambda_k} = Ry \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Um dieses Phänomen zu erklären, entwickelte Bohr ein Atommodell, das später auch von Experimenten wie z.B. dem Franck-Hertz-Versuch gestützt wurde. Es geht von der klassischen Vorstellung, dass die Elektronen um den Kern kreisen, aus. Mit der reduzierten Masse $\mu = m_e \cdot m_K / (m_e + m_K) \approx m_e$ sieht das Kräftegleichgewicht Zentripetalkraft-Coulombkraft folgendermaßen aus:

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2},$$

daraus ergibt sich der Radius der Elektronenbahn:

$$r = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 \mu v^2}.$$

Klassisch ist damit der Radius der Elektronenbahn nur von der Geschwindigkeit, d.h. der Energie des Elektrons, abhängig – beliebige Bahnradien wären mit beliebigen Geschwindigkeiten und Energien möglich. Das widerspricht offenbar der Existenz der Emissions- und Absorptionslinien, die auf diskret abgestufte Energien schließen lassen.

Bohr postulierte:

- **Stationären Zuständen:** Es gibt Umlaufbahnen für Elektronen, auf denen sie keine Energie abstrahlen. Normalerweise strahlt jede beschleunigte Ladung (also auch radial beschleunigte Ladung) Energie in Form von elektromagnetischen Wellen ab.
- **Quantelung der Umlaufbahnen:** Das Elektron auf der Kreisbahn ist eine stehende Welle ist, d.h. der Umfang der Kreisbahn muss ein Vielfaches der de-Broglie-Wellenlänge sein: $2 \pi \cdot r = n \cdot \lambda_D$ ($n \in \mathbb{N}$) (bzw. $l = n \hbar$) mit $\lambda_D = h / (m_e \cdot v)$.
- **Bohrsche Frequenzbedingung:** Ein Atom emittiert nur dann ein Photon, wenn ein Elektron von einer höheren auf eine niedrigere Umlaufbahn springt.
Die Energie des Photons ist dann die Differenz der Energien der beiden Umlaufbahnen.

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi \cdot \mu \cdot e^2} \cdot \frac{n^2}{Z}$$

: = a

Elektronenbahnradius nach dem Bohrschen Atommodell

$$a_0 = a (n = 1, Z = 1) \approx 0,5 \text{ \AA} : \text{Bohrscher Radius}$$

Der Bohrsche Radius ist der kleinste mögliche Elektronenbahnradius, er tritt beim Wasserstoff ($n = 1, Z = 1$) auf.

Für die kinetische Energie ergibt sich:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu v^2 = -\frac{1}{2} E_{pot},$$

und damit für die Gesamtenergie:

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{-\mu e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = -Ry^* \frac{Z^2}{n^2} \quad (Ry^* = Ry \cdot h \cdot c).$$

Die Energie des Elektrons hat also einen negativen Wert, sie wird 0 bei $r \rightarrow \infty$ (also bei Ionisierung). Sie kann nur diskrete Werte annehmen, die durch die **Quantenzahl** n festgelegt sind. Die Rydbergkonstante Ry hängt von der reduzierten Masse ab und damit von der Masse des

Atomkerns. Um mit einer einheitlichen Konstanten rechnen zu können, definiert man Ry_∞ für $m_K = \infty$, d.h. $\mu = m_e$ und rechnet $Ry = Ry_\infty \cdot \mu / m_e$.

Drehimpuls:

$$p = \mu v = \hbar \cdot k; \quad k = 2 \pi / \lambda_D; \quad 2 \pi r = n \lambda_D;$$

$$v = (\hbar n) / (\mu r); \quad \mu r v = |L| = \hbar n;$$

Man kann die Quantisierungsbedingung des Bohrschen Atommodells also auch schreiben: Der Drehimpuls ist quantisiert, er kann nur in ganzzahligen Einheiten von \hbar vorkommen.

Zusammenfassung: Unterschiede zwischen klassischer Physik und Quantenphysik

- Klassisch bewegt sich das Teilchen auf einer Bahnkurve, wo zu jeder Zeit Ort und Geschwindigkeit exakt angegeben werden können, wenn man die Anfangsbedingungen und die wirkenden Kräfte kennt. Selbst bei chaotischen Systemen ist das so; dort wirken sich aber nur geringfügig veränderte Anfangsbedingungen so massiv aus (exponentiell statt linear), dass man in der Praxis nichts berechnen kann, weil man die Anfangsbedingungen nicht genau genug bestimmen kann.
- Die Quantenphysik sagt dagegen: Man kann prinzipiell die Anfangsbedingungen Ort und Impuls nicht exakt angeben, die Ungenauigkeit wird durch die Heisenbergsche Unschärferelation gegeben. Die Ortsunschärfe entspricht der de-Broglie-Wellenlänge.

An die Stelle der Bahnkurve tritt ein Bereich, für den man die Wahrscheinlichkeit berechnen kann, dass sich das Teilchen dort befindet.

Dabei liefert das Absolutquadrat der Materiewellenfunktion des Teilchens seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, klassisch entspricht das der Intensität der Welle.

Man kann keine Messungen durchführen, ohne den Zustand des gemessenen Systems zu ändern.

Materiewellen und Wellenfunktionen

Man kann die Materiewelle analog zur Lichtwelle definieren:

$$\psi(x, t) = C \cdot e^{i(\omega t - k x)} = C \cdot e^{i/\hbar (E_{kin} t - p x)},$$

wobei gilt: $E = \hbar \omega$ und $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, $k = 2 \pi / \lambda$.

Die Wellenlänge des Teilchens (Materiewellenlänge bzw. de-Broglie-Wellenlänge) ist:

$$\lambda = 2 \pi / k = 2 \pi \cdot \hbar / p = h / p.$$

Die Phasengeschwindigkeit berechnet sich zu:

$$\frac{d}{dt} (\omega t - k x) = \omega - k \dot{x} = 0 \Rightarrow v_{ph} = \frac{\omega}{k}.$$

Dabei gibt es einen entscheidenden Unterschied zu elektromagnetischen Wellen: bei ihnen ist $k = \omega / c$, also $v_{ph} = c$, während für Materiewellen gilt: $E_{kin} = 1/2 m v^2 = 1/2 p^2 / m$, $p = \hbar k$, $E = \hbar \omega \Rightarrow$

$$E_{kin} = \hbar \omega = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 k^2}{m}, \quad \omega = \frac{1}{2} \frac{\hbar k^2}{m} \Rightarrow v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{2} \frac{\hbar k}{m}, \quad \frac{d v_{ph}}{d \omega} = \frac{1}{k}.$$

Bei Materiewellen ist also, im Unterschied zu elektromagnetischen Wellen, die Phasengeschwindigkeit nicht unabhängig vom Wellenvektor (der vom Impuls des Teilchens abhängt) [???]:

Dispersionsrelationen:
 Elektromagnetische Welle: $\omega(k) = c \cdot k$
 Materiewelle: $\omega(k) = \frac{m_0 c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2 m_0}$

Für die Teilchengeschwindigkeit gilt:

$$v_T = \frac{p}{m} = 2 v_{ph}.$$

Wellenpakete

Das Modell der Materiewelle hat einen Nachteil: eine ebene Welle ist immer über den gesamten Raum ausgebreitet, hat dort überall die gleiche Amplitude – man kann nicht sagen, dass sie an einem bestimmten Ort ist.

Eine Lösung für dieses Problem sind Wellenpakete, das sind Überlagerungen vieler Wellen mit ähnlicher Frequenz. Ein Beispiel dazu aus der Akustik sind Schwebungen: Wenn man zwei Töne, die nur einen sehr geringen Unterschied in der Tonhöhe haben, gleichzeitig spielt, dann wird der entstehende Ton langsam leiser und lauter; diese Schwebung schwingt umso langsamer, je näher die Töne beieinander sind. Ein Wellenpaket ist also die Summe vieler Wellen aus einem Frequenzintervall:

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} C(k) \cdot e^{i(\omega t - k x)} dk \approx C(k_0) \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \int_{-\Delta k/2}^{+\Delta k/2} e^{i u \kappa} d\kappa$$

mit $u = (d\omega/dk)_{k_0} \cdot t - x$ und $\kappa = k - k_0$.

Mathematisch entspricht einem Wellenpaket die Fourierreihe. Mit Fourierreihen kann man jede Funktion durch Sinus- und Cosinusschwingungen approximieren – und zwar natürlich umso besser (d.h. mit nur wenigen Reihenelementen schon relativ gut), je ähnlicher die Funktion der Sinus- bzw. Cosinusfunktion ist (also periodisch und ohne Unstetigkeitsstellen/Knickstellen). So ist es vielleicht kein Wunder, dass sich einfache Schwingungen ziemlich simpel aus wenigen Reihengliedern konstruieren lassen, aber mit der kompletten Reihe, also mit unendlich vielen Gliedern, kann man auch Rechteckschwingungen und sogar einzelne Pulse erschaffen. Das sieht dann so aus, dass sich die Schwingungen außerhalb des Pulses gegenseitig aufheben – nur der Puls ragt alleine nach oben. Man kann also alleine aus periodischen Funktionen ein nichtperiodisches Gebilde konstruieren, und so muss man sich ein Materieteilchen als Wellenpaket vorstellen: unendlich viele Materiewellen überlagern sich, so dass das Ergebnis für uns wie ein festes Teilchen erscheint.

Obiges Integral ergibt:

$$\psi(x, t) = A(x, t) e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \text{ mit } A(x, t) = 2 C(k_0) \frac{\sin(u \Delta k/2)}{u}.$$

$\psi(x, t)$ beschreibt also eine ebene Welle, deren Amplitude A ein Maximum bei $u = 0$ hat. Das Maximum des Wellenpakets bewegt sich mit der **Gruppengeschwindigkeit** v_g , die gleich der Teilchengeschwindigkeit ist:

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} = \frac{d(\hbar k^2 / (2m))}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v_T.$$

Statistische Deutung der Wellenfunktion, Unschärferelation

Wenn man ein Teilchen als Wellenpaket sieht, wirft das folgende Probleme auf:

- Die Wellenfunktion kann komplexe und auch negative Werte annehmen. Wie hängen diese mit realen Messergebnissen zusammen?
- Materiewellen weisen Dispersion auf, d.h. die Wellenpakete laufen mit der Zeit auseinander. Das beobachtet man bei klassischen Teilchen nicht.
Grund für das Auseinanderlaufen: Aus der Impulsunschärfe (s.u.) folgt eine Geschwindigkeitsunschärfe (bezüglich der Gruppengeschwindigkeit); und das heißt, das sich nicht alle Bereiche des Wellenpakets gleich schnell bewegen, sondern manche Teilwellen schneller als andere. Für das Wellenpaket bedeutet das, dass es auseinanderläuft, also flacher und breiter wird.
- Wellen kann man beliebig teilen, z.B. im Strahlteiler. Dagegen erweisen sich manche Teilchen wie z.B. Elektronen als unteilbar (auch wenn sie aus kleineren Teilchen aufgebaut sind – existieren können sie nur als Ganzes).

Daher schlug Max Born eine statistische Deutung vor:

- Die Wellenfunktion stellt demnach nicht das Teilchen selbst dar. Sie beschreibt jedoch die Bewegung des Teilchens in Raum und Zeit.
- Das Absolutquadrat der Wellenfunktion ist quasi die „Intensität“ der Teilchenwelle, es gibt also die Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit an:

Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen zur Zeit t im Ortsintervall x bis $x + dx$ ist:

$$W(x, t) dx = |\psi(x, t)|^2 dx$$

bzw. (für 3D)

$$W(x, t) dx dy dz = |\psi(x, t)|^2 dx dy dz$$

Damit die Wahrscheinlichkeit zwischen 0 und 1 ist, muss die Wellenfunktion normierbar sein (d.h. die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo zu finden, muss 1 sein – ansonsten dürfte das Teilchen nicht existieren). Das bedeutet: der Koeffizient C der Wellenfunktion muss die Bedingung der Quadrat-Integrabilität erfüllen, d.h. das Integral über $|C|^2$ von $-\infty$ bis $+\infty$ muss endlich sein. Dann kann man nämlich die Normierung durchführen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1.$$

Als Breite $\Delta x = a$ eines Wellenpakets definiert man üblicherweise den Bereich, in dem die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x, 0)|^2$ größer als $1/\sqrt{e}$ ihres Maximalwerts ist. Ist die Amplitudenverteilung $C(k)$ die Gauß-Verteilung (Glockenkurve, aus der Stochastik bekannt), dann ergibt sich für $|C(k_1, 2)|^2 = C_0/\sqrt{e}$, dass $\Delta k = k_1 - k_2 = 1/a$ ist – zusammengefasst also $\Delta x \cdot \Delta k = a \cdot 1/a = 1$. Wenn man für k die de-Broglie-Beziehung $p_x = \hbar k$ einsetzt, erhält man $\Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar$. Das ist das minimale Produkt, man kann zeigen, dass es für andere Amplitudenverteilungen größer ist.

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$$

Heisenbergsche Unschärferelation

Der genaue Wert hängt von der Definition der Breite des Wellenpakets ab – in diesem Fall ist die Breite der Bereich, in dem die Funktion größer als $1/\sqrt{e}$ ist.

Anmerkungen:

1. Die Unschärferelation sagt nur aus, dass x und p_x nicht gleichzeitig jeweils beliebig genau gemessen werden können – z.B. bei y und p_x ist das aber problemlos möglich.
2. Die Unschärferelation gilt nicht nur für Ort und Impuls, sondern auch für andere **kanonisch konjugierte Größen** [?], deren Produkt miteinander eine Wirkung ist [Definition Wirkung] – zum Beispiel Winkel und Drehimpuls, oder Energie und Zeit.

Die Gauß-Verteilung, die die Amplitudenverteilung angibt, lautet:

$$\Phi(p) = A e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{p - p_0}{\Delta p} \right)^2}$$

Eingesetzt in das Wellenpaket:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} \left(p x - \frac{p^2}{2m} t \right)} dp$$

Die Fourierreihe lautet:

$$f(p) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(x) e^{-i p x} dx, \text{ Fourierkoeffizient } \tilde{f}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{i p x} dx$$

Durch Vergleich kann man sehen: das Wellenpaket entspricht dem Fourierkoeffizienten, und die Gaußverteilung entspricht dann der Fourierreihe – die Gaußverteilung ist also die Fouriertransformation des Wellenpakets.

[Lindner-Skript S. 15: Herleitung, dass das Wellenpaket zerfließt]

4. Grundlagen der Quantenmechanik

Die klassische Mechanik ist jedoch als Spezialfall (de-Broglie-Wellenlänge $\lambda \rightarrow 0$) in der Quantenmechanik enthalten.

[...]

Voraussetzungen:

De-Broglie-Beziehung: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ (empirisch)

Energiesatz (empirisch)

Die Schrödinger-Gleichung

Ansatz:

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = \gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi$$

Dort setzt man die Funktion der ebenen Welle ein: $\psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)}$. Weil durch das Differenzieren die Exponentialfunktion erhalten bleibt, drückt man sie wieder durch $\psi(x, t)$ aus, und erhält:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t).$$

Nimmt man die potenzielle Energie dazu, ergibt sich die Schrödingergleichung:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + E_{pot} \psi = E \psi \quad \left(= i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \right)$$

Eindimensionale stationäre (d.h. zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung

Stationär bedeutet: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem Ort hängt nicht von der Zeit ab.

Analog:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t)$$

Dreidimensionale stationäre Schrödinger-Gleichung

Auf beiden Seiten der Gleichung stehen Energien. Man sieht also aus der linken Seite, dass die Energie folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} = E.$$

Auf der rechten Seite steht die kinetische Energie $1/2 m v^2 = 1/2 p^2/m$, aus dem Vergleich ergibt sich:

$$-\hbar^2 \Delta = (i \hbar \nabla)^2, \text{ d.h. } i \hbar \nabla = p.$$

Energie und Impuls können also durch Operatoren ausgedrückt werden. Später wird sich zeigen, dass man alle Messgrößen durch Operatoren ausdrücken kann.

Die Schrödinger-Gleichungen sind lineare homogene DGLs. Daher gilt das Superpositionsprinzip:

die Linearkombination von Lösungen ist selbst wieder eine Lösung, die Wellen können also überlagert werden. Aus diesem Grund sind auch Wellenpakete möglich. Als Grundlage dienen die de-Broglie-Beziehung und das Prinzip der Energieerhaltung. Beide sind rein empirisch entstanden und können nicht hergeleitet werden, sondern nur anhand von Experimenten überprüft werden – und haben sich bisher immer als richtig erwiesen.

Bei nichtstationären Problemen, wo also Energie und Impuls zeitabhängig sind, kann man $\partial^2 \psi / \partial t^2$ nicht mehr als $-\omega^2 \psi$ schreiben und aus der Gleichung für Materiewellen herleiten (weil es dort keine zeitabhängige Parameter gibt). Schrödinger postulierte, dass auch bei zeitabhängiger potenzieller Energie die Schrödinger-Gleichung gilt, die dann so aussieht:

$$i \hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + E_{pot}(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)$$

Anwendung: Das freie Teilchen

Ein Teilchen ist frei, wenn es sich in einem konstanten Potenzial bewegt (d.h. die potenzielle Energie ist konstant), weil wegen $\vec{F} = -\vec{\nabla} E_{pot}$ die Kraft auf das Teilchen 0 ist. Man setzt die potenzielle Energie gleich 0, und erhält damit für die stationäre Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi.$$

Die Gesamtenergie ist dabei $E = p^2 / (2m) = (\hbar^2 k^2) / (2m)$, also kann man aus obiger Gleichung $\hbar^2 / (2m)$ herauskürzen. Die Lösungsfunktion dieser DGL ist die ebene Welle $\psi(x) = A \cdot e^{ikx}$.

$$\psi(x) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} \text{ bzw. } \psi(x, t) = A \cdot e^{i(kx - \omega t)} + B \cdot e^{i(kx + \omega t)} \text{ (zeitabhängig).}$$

Diese Wellenfunktionen stellen eine Überlagerung einer Welle in x -Richtung (Amplitude A) mit einer Welle in $-x$ -Richtung (Amplitude B) dar.

Betrachtet man z.B. Elektronen, die von einer Kathode in x -Richtung zu einem Detektor fliegen, wobei L die Länge der Strecke zwischen Kathode und Detektor ist. Das bedeutet: außerhalb dieser Strecke sind keine Elektronen zu finden; die Normierungsbedingung lautet: alle Elektronen sind auf der Strecke L :

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow A^2 \cdot L = 1 \Rightarrow A = 1/\sqrt{L}.$$

Ein freies Teilchen wird durch eine ebene Welle beschrieben. Setzt man diese in die Schrödingergleichung ein, ergibt sich der Energiesatz:

$$h \nu = \frac{p^2}{2m} + E_{pot}(\vec{r}).$$

Eine ebene Welle ist nicht normierbar: Die normierte Wellenfunktion für ein freies Teilchen ist ein Wellenpaket.

Um den Ort genauer bestimmen zu können, muss man Wellenpakete konstruieren:

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk.$$

Die Ortsunschärfe hängt dabei von der anfänglichen Impulsunschärfe ab:

$$\Delta x \geq \hbar / (2 \Delta p_x) = 1 / (2 \Delta k).$$

Die Geschwindigkeitsunschärfe kann man aus der Ortsunschärfe berechnen:

$$d(\Delta x(t)) / dt = \Delta v(t=0).$$

Anwendung: Potenzialstufe

Eine Potenzialstufe trennt zwei Gebiete mit unterschiedlichen, konstanten Potenzialen. Das könnte in der klassischen Wellenoptik z.B. eine Grenzfläche zwischen Vakuum und Materie sein. Als Ortsnullpunkt $x = 0$ wählt man die Potenzialgrenze, und setzt eines der Potentiale gleich 0. Dann hat man folgende Situation:

- **Gebiet I** ($-\infty < x < 0$): $E_{pot} = 0$, d.h. man hat die gleiche Situation wie vorher beim freien Teilchen:

$$\psi_I(x) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx}$$

- **Gebiet II** ($0 \leq x < \infty$): $E_{pot} = const \neq 0$; es gilt für die stationäre Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E_{pot} \psi(x) = E \psi(x);$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (E_{pot} - E) \psi(x) = 0;$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_{pot}) \psi(x) = 0;$$

$$\alpha := \frac{\sqrt{2m(E_{pot} - E)}}{\hbar};$$

Und somit gilt für die Lösung:

$$\psi_{II}(x) = C \cdot e^{\alpha x} + D \cdot e^{-\alpha x}$$

Die gesamte Lösung muss überall (also $-\infty < x < +\infty$) stetig differenzierbar sein, damit die zweite Ableitung, die in der Schrödinger-Gleichung vorkommt, definiert ist.

An der Potenzialstufe muss die Wellenfunktion stetig sein:

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0) \Rightarrow A + B = C + D.$$

Ebenso die Ableitung:

$$\left[\frac{d\psi_I}{dx} \right]_0 = \left[\frac{d\psi_{II}}{dx} \right]_0 \Rightarrow ik(A - B) = -\alpha(C - D)$$

Folgerungen:

- $E < E_{pot}$: Hier ist α reell, und C muss 0 sein, weil sonst $\psi_{II}(x)$ für $x \rightarrow +\infty$ unendlich würde – dann kann man es nicht mehr normieren. B und D kann man noch ausrechnen, in Abhängigkeit von A :

$$B = \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha} A \quad \text{und} \quad D = \frac{2ik}{ik - \alpha} A.$$

Der Bruchteil R der reflektierten Teilchen (der **Reflexionskoeffizient**) ist:

$$R = \frac{|B \cdot e^{-i k x}|^2}{|A \cdot e^{i k x}|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left| \frac{i k + \alpha}{i k - \alpha} \right|^2 = 1,$$

d.h. alle Teilchen werden reflektiert.

Wenn man jedoch die Wahrscheinlichkeit berechnet, ein Teilchen am Ort $x > 0$ zu finden (also im Bereich höheren Potentials, wo das Teilchen nicht sein dürfte, weil es ja – wie berechnet – an der Grenzfläche reflektiert wird), ergibt sich:

$$W(x) = |\psi_{II}|^2 = |D \cdot e^{-\alpha x}|^2 = \frac{4 k^2}{\alpha^2 + k^2} |A|^2 e^{-2 \alpha x} = \frac{4 k^2}{k_0^2} |A|^2 e^{-2 \alpha x} \quad \text{mit} \quad k_0^2 = \frac{2 m E_{pot}}{\hbar^2}.$$

Das bedeutet: Das Teilchen dringt in den Bereich des höheren Potentials ein, den es nach der klassischen Teilchenvorstellung nicht erreichen könnte. Grund: Die Lokalisierung auf den Umkehrpunkt (d.h. dort eine geringe Ortsunschärfe) bewirkt eine große Impulsunschärfe – also große Energie, die ausreicht, um die Potenzialbarriere zu überwinden. Jedoch kann diese Energieunschärfe, wegen der Unschärferelation für Energie und Zeit, nur für ein endliches Zeitintervall aufrecht erhalten werden, daher fällt die Eindringwahrscheinlichkeit exponentiell ab. Bei $x = 1/(2 \alpha)$ ist sie auf $1/e$ abgesunken. Dies entspricht genau der Wellenoptik, wo die elektromagnetische Welle bei Reflexion an der Grenzschicht auch in den Bereich mit höherem Brechungsindex eindringt und im Inneren exponentiell abfällt.

- $E > E_{pot}$: Hier ist die Größe α eine imaginäre Zahl; zum Rechnen führt man deshalb die Größe $k' := i \alpha$ ein. Die Rechnung geht genauso wie für den Fall $E < E_{pot}$, man erhält ebenfalls $C = 0$ und kann dann B und D in Abhängigkeit von A berechnen.

Für den Reflexionskoeffizienten ergibt sich:

$$R = \left| \frac{k - k'}{k + k'} \right|^2.$$

Auch hier gibt es eine Analogie zur Optik: dort ist die Wellenzahl proportional zum Brechungsindex, d.h. $k = n \cdot k_0$. So kann man den Reflexionskoeffizienten der Materiewelle umformen in das Reflexionsvermögen der Optik:

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2.$$

Um den Bruchteil der pro Zeiteinheit transmittierten Teilchen zu berechnen, muss man bedenken, dass die Geschwindigkeiten in beiden Bereichen unterschiedlich sind; das Verhältnis ist $v' / v = k' / k$. Dadurch ist der Transmissionskoeffizient

$$T = \frac{v' |D|^2}{v |A|^2} = \frac{4 k k'}{(k + k')^2},$$

und es kommt richtig heraus: $T + R = 1$ (ansonsten müsste sich die Teilchenzahl verändern).

- $E = E_{pot}$: hier tritt, analog zur Optik, Totalreflexion auf ($\alpha = 0 \Rightarrow k' = 0$).

An einer Potenzialstufe wird ein Teilchen immer mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit reflektiert oder transmittiert, selbst wenn seine Gesamtenergie größer als die Potenzialbarriere ist.

Anwendung: Tunneleffekt

Der Tunneleffekt tritt auf, wenn die Potenzialbarriere eine endliche Breite hat. Berechnet man die rechteckige Potenzialbarriere, hat man einen ähnlichen Fall wie vorher bei der Potenzialstufe, jedoch drei Bereiche. Links und rechts ist das Potenzial konstant 0, und der Bereich in der Mitte ist die Potenzialbarriere (erstreckt sich im Bereich $0 \leq x < a$) mit dem konstanten Potenzial E_{pot} .

Die Wellenfunktionen und Randbedingungen lauten:

$$\psi_I = A e^{i k x} + B e^{-i k x}$$

$$\psi_{II} = C e^{\alpha x} + D e^{-\alpha x}$$

$$\psi_{III} = A' e^{i k x}$$

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0), \quad \psi_{II}(a) = \psi_{III}(a) \quad (\text{d.h. stetig})$$

$$\psi_I'(0) = \psi_{II}'(0), \quad \psi_{II}'(a) = \psi_{III}'(a) \quad (\text{d.h. stetig differenzierbar})$$

Es ergibt sich:

$$T = \frac{v \cdot |A'|^2}{v \cdot |A|^2} = \frac{1 - \frac{E}{E_{pot}}}{\left(1 - \frac{E}{E_{pot}}\right) + \left(\frac{E_{pot}}{4E}\right) \cdot \sinh^2(\alpha \cdot a)} \stackrel{\alpha \cdot a \gg 1}{\approx} \frac{16E}{E_{pot}^2} (E_{pot} - E) \cdot e^{-2\alpha a}$$

(es wird also für große Breiten a der Potenzialbarriere genähert: $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2 \approx e^x/2$)

Bedeutung: Klassisch müsste der Transmissionskoeffizient 0 sein, weil das Teilchen eine Barriere, egal wie breit, nicht überwinden kann, wenn es weniger Energie besitzt als für die Überwindung der Barriere eigentlich nötig ist. Sieht man das Teilchen als Materiewelle, ergibt sich, dass ein gewisser Teil doch die Barriere überwinden kann. Zurück in der Teilchenvorstellung hieße das, dass das Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Barriere überwinden kann, obwohl es dafür zu wenig Energie hat – es tunnelt gewissermaßen durch die Barriere auf die andere Seite. Dabei ist es vollkommen egal, welchen Verlauf das Potenzial der Barriere hat. Der Grund dafür ist wieder die Ort-Impuls-Unschärfe und die Energie-Zeit-Unschärfe, die dafür sorgen, dass wegen des genau bestimmten Orts der Barrieregrenze eine hohe Impuls- und damit Energieunschärfe, die ausreicht, um die Barriere zu überwinden, über eine begrenzte Zeit vorhanden ist.

Aus dem Transmissionskoeffizienten sieht man, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit von der Höhe der Barriere E_{pot} , von deren Breite a und von der Energiedifferenz $E_{pot} - E$ abhängt.

Aber auch bei Teilchen, deren Energie größer als die Potenzialbarriere ist, wirken sich deren Welleneigenschaften aus. Denn dann ist der Transmissionskoeffizient nicht 1, sondern ebenfalls abhängig von der Breite der Barriere, der Energie und der Energiedifferenz – mit zunehmender Energie bleibt der Transmissionskoeffizient nicht auf 1, sondern er schwingt etwas. Der Grund dafür ist: Interferenz mit den an den Grenzflächen der Potenzialbarriere reflektierten Materiewellen! Gilt $k' \cdot a = n \cdot \pi$, dann ist $\lambda' = 2a/n$ (λ' : die de-Broglie-Wellenlänge in der Potenzialbarriere), und der Wegunterschied $\Delta s = 2a$ der bei $x=0$ und $x=a$ reflektierten Wellen ist ein ganzzahliges Vielfaches der de-Broglie-Wellenlänge. Wegen des Phasensprungs um π bei der ersten Grenzfläche interferieren die beiden reflektierten Wellen miteinander destruktiv, sie löschen sich aus, und der Transmissionskoeffizient ist 1. Bei anderer Breite der Potenzialbarriere oder anderer Energie des Teilchens ist der Transmissionskoeffizient entsprechend niedriger, je nach Interferenz.

Beispiele für den Tunneleffekt:

- **Wellenoptik:** In der Wellenoptik tritt der Tunneleffekt auch auf: nämlich bei der sogenannten

verhinderten Totalreflexion. Das ist dann der Fall, wenn man der Grenzfläche, an der die Totalreflexion stattfindet, eine weitere Grenzfläche nähert, und zwar so weit, dass der Abstand der Grenzflächen bzw. der Spalt zwischen den Medien von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts wird. Die Lichtwellen „tunneln“ dann zum Teil durch den Spalt, anstatt an der Grenzfläche reflektiert zu werden.

- **Feldionisation:** Die anziehende Coulombkraft des Atomkerns (die mit der Entfernung quadratisch abfällt) und das anliegende homogene äußere Feld ergeben zusammen ein Potenzial, das ein Maximum bei z_{max} hat:

$$\phi(z) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 z} - E_z z + \phi_0, \quad z_{max} = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0 E_z}}$$

Elektronen mit weniger Energie als dieses Maximum dürften nach der klassischen Betrachtung das Atom nicht verlassen können. Experimentell zeigt sich jedoch, dass sie es gelegentlich tun. Sie durchtunneln also die Potenzialbarriere des Kerns.

- **Radioaktiver Zerfall:** Auch im Atomkern gibt es eine Potenzialbarriere, die aus den anziehenden kurzreichweitigen Kernkräften und den abstoßenden Coulombkräften zwischen den Protonen entsteht. Alphateilchen können diese Barriere auch durch Tunneln überwinden.
- **Inversionsschwingung:** Das NH_3 -Molekül hat eine Tetraeder-ähnliche Form (die Winkel stimmen nicht ganz), die drei Wasserstoffatome bilden die Grundfläche und das Stickstoffatom sitzt an der Spitze. Auf welcher Seite der Grundfläche das Stickstoffatom sitzt, ist nicht festgelegt; deshalb schwingt es von der einen Seite auf die andere und zurück, man nennt dies Inversionsschwingung. Bei dieser Schwingung muss das Stickstoffatom beim Durchqueren der Grundfläche die Potenzialbarriere überwinden, die durch die Abstoßung der Elektronenorbitale entsteht. Wegen des Tunneleffekts kann das NH_3 -Molekül schwingen, obwohl seine Energie nach der klassischen Vorstellung dazu nicht reichen dürfte.

Anwendung: Potenzialkasten

Potenzialkasten mit unendlich hohen Wänden

Der eindimensionale Potenzialkasten ist ein Bereich $0 \leq x < a$, in dem das Potenzial konstant ist (man setzt es gleich Null); links und rechts davon ist es unendlich hoch. Das bedeutet: Ein Teilchen im Potenzialkasten kann nicht nach außen tunneln (wegen der unendlich breiten Wände) oder auch nur in die Wände eindringen (weil diese unendlich hoch sind), sondern kann nur als stehende Materiewelle in diesem Kasten schwingen. Die Randbedingungen lauten:

$$\psi(0) = A \cdot e^{ik \cdot 0} + B \cdot e^{-ik \cdot 0} = A + B = 0$$

$$\psi(a) = A \cdot e^{ik \cdot a} + B \cdot e^{-ik \cdot a} = 0$$

Daraus ergibt sich:

$$\psi = A (e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iA \sin kx \quad [?]$$

$$2iA \cdot \sin ka = 0 \Rightarrow ka = n \cdot \pi \quad n \in \mathbb{N}$$

$$\psi_n(x) = 2iA \cdot \sin \frac{n\pi}{a} x$$

Das entspricht einer stehenden Welle mit der Wellenlänge und -zahl

$$\lambda_n = \frac{2a}{n}, \quad k_n = n \cdot \pi / a$$

Die Energiewerte sind gequantelt, sie sind ein Vielfaches der **Nullpunktsenergie**

$E_1 = \hbar^2 / (2m) \cdot \pi / a^2$ und umgekehrt proportional zur Breite des Potenzialkastens (d.h. die Höhe der Nullpunktsenergie wird umso größer, je enger der Potenzialkasten ist – das ergibt sich übrigens auch aus der Heisenbergschen Unschärferelation mit $\Delta x = a$):

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = n^2 \cdot E_1.$$

Der Abstand benachbarter Energieeigenwerte wächst mit der Anregungsenergie. Im Spektrum aufeinander folgende Wellenfunktionen (d.h. Energieeigenfunktionen) haben jeweils unterschiedliche Parität, der Grundzustand hat positive Parität.

Definition: n heißt **Quantenzahl**

Potenzialkasten mit endlich hohen Wänden

Sind die Wände nicht unendlich hoch, dann können die Materiewellen ein Stück weit in die Wände eindringen. Dadurch ändern sich die Wellenfunktionen, weil die Randbedingungen nicht mehr gelten (an den Wänden ist die Amplitude eben nicht mehr 0, sie wird erst in der Wand drinnen 0), und die Energien werden etwas kleiner (weil die Wellen nicht mehr auf die Breite des Potenzialkastens beschränkt sind, sondern sich auf eine etwas größere Breite erstrecken) – aber sie sind immer noch gequantelt.

Man erhält:

$$k \cdot \tan\left(k \cdot \frac{a}{2}\right) = \alpha \quad \text{bzw.} \quad -k \cdot \tan\left(k \cdot \frac{a}{2}\right) = \alpha,$$

daraus können die Eigenwerte k_n und die Energieeigenwerte berechnet werden.

Energien $E > E_{pot}$ sind nicht mehr gequantelt, weil das Teilchen dann nicht mehr auf das Raumgebiet zwischen den Potenzialbarrieren beschränkt ist. Die Transmissionswahrscheinlichkeit (d.h. die Wahrscheinlichkeit, den Potenzialkasten zu überqueren) ist aber trotzdem nicht 1: hier gibt es ebenfalls destruktive Interferenz mit den an den Wänden des Potenzialkastens reflektierten Wellen. Zur Berechnung setzt man hier das Potenzial der Wände auf 0, und das Potenzial des Potenzialkastens auf $-E_{pot}$, dann kann man mit den Formeln des Tunneleffekts rechnen – mit dem Unterschied, dass es sich hier um eine „negative Potenzialbarriere“ mit der Höhe $-E_{pot}$ handelt.

Ramsauer-Effekt: Wenn bei dem Stoß zwischen zwei Teilchen bei den abgelenkten de-Broglie-Wellen destruktive Interferenz auftritt, ergibt sich ein Minimum des Streuquerschnitts.

Wird ein Teilchen auf ein Raumgebiet $\Delta x \leq a$ eingeschränkt, sind seine Energiewerte gequantelt.
Anders gesagt: Ist die Energie des Teilchens niedriger als die Wände des Potenzialkastens, dann bilden die Energiewerte ein diskretes Spektrum, ansonsten ein Kontinuum.

Achtung: Bei diesen Rechnungen wurde immer mit Wellen gearbeitet, korrekter müsste man aber Wellenpakete verwenden. Das ist aber in den meisten Fällen nur numerisch möglich.

Anwendung: Harmonischer Oszillator

Der harmonische Oszillator kommt in sehr vielen Bereichen der Physik vor. Er ist durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- Potenzielle Energie $E_{pot} = 1/2 D x^2$
- Rücktreibende Kraft $\vec{F} = -\vec{\nabla} E_{pot} = -D x$ (Hookesches Gesetz)
- Schwingungsfrequenz $\omega = \sqrt{D/m}$

Die eindimensionale stationäre Schrödingergleichung mit der potenziellen Energie des harmonischen Oszillators eingesetzt lautet:

$$\frac{d^2 \pi}{d \xi^2} + (C - \xi^2) = 0$$

mit:

$$\xi = x \cdot \sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}}, \quad C = \frac{2 E}{\hbar \omega};$$

Für $C = 1$ lautet die Lösung:

$$\psi_0(\xi) = A \cdot e^{-\xi^2/2},$$

der allgemeine Lösungsansatz lautet:

$$\psi(\xi) = H(\xi) \cdot e^{-\xi^2/2}.$$

[Definition hermitesche DGL]

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ein (d.h. entsprechend differenzieren):

$$\frac{d^2 H}{d \xi^2} - 2 \xi \frac{d H}{d \xi} + (C - 1) H = 0 \quad (*)$$

⇒ das ist eine **Hermitesche Differenzialgleichung**; ihre Lösungsfunktionen sind die **Hermiteschen Polynome** $H_\nu(\xi)$ vom Grad ν :

$$H_\nu(\xi) = (-1)^\nu \cdot e^{\xi^2} \cdot \frac{d^\nu}{d \xi^\nu} (e^{-\xi^2})$$

($\nu \in \mathbb{N}$, $C - 1 = 2 \nu$)

Bei den Hermiteschen Polynomen muss man den Normierungsfaktor so wählen, dass gilt:

$$\int_{x=-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 = 1.$$

Diese Hermitesche Polynome lassen sich durch endliche Potenzreihen darstellen:

$$H(\xi) = \sum_{i=0}^{\nu} a_i \xi^i$$

Wenn man diese Potenzreihe in die DGL (*) einsetzt und einen Koeffizientenvergleich durchführt, erhält man eine Rekursionsformel:

$$(i+2) \cdot (i+1) a_{i+2} = [2i - (C-1)] a_i.$$

Wegen $a_{\nu+2} = 0$ (ist der Fall, wenn die Potenzreihe bis ν geht) erhält man $\nu = 1/2 (C - 1)$, und damit:

$$E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \omega$$

Schwingungsenergie
 ν : **Schwingungsquantenzahl**

Die Schwingungsenergien des harmonischen Oszillators sind also gequantelt und haben gleiche Abstände (jeweils das Energiequant $\hbar \omega$; dieses Energiequant wird auch **Phonon** genannt). Am hermiteschen Polynom erkennt man, dass die Wellenfunktion im Grundzustand eine gerade Parität hat, und dass die weiteren Zustände jeweils die Parität wechseln (wegen der Differentiation $(d^\nu \exp(-\xi^2))/(d\xi^\nu)$; einfach mit Maple für verschiedene ν zeichnen lassen, dann sieht man es).

Mit Wellenpaketen kommt ebenfalls ein sinnvolles Ergebnis heraus: aus der Heisenbergschen Unschärferelation bekommt man für eine gegebene Zeitunschärfe (die deutlich kleiner sein muss als die Schwingungsperiode) eine Energieunschärfe. Beträgt diese Energieunschärfe z.B. das Vierfache des Abstands der Energieniveaus, dann heißt das, dass dem Teilchen ein Wellenpaket aus vier Materiewellen entspricht. Dieses Wellenpaket läuft periodisch zwischen den Umkehrpunkten hin und her – genauso, wie das schwingende klassische Teilchen. Aber: mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (nicht 0) wird das Teilchen auch außerhalb der klassischen Umkehrpunkte gefunden.

Mehrdimensionale Probleme

[...]

Erwartungswerte und Operatoren

Verteilungsfunktion und Erwartungswert

Eine **Verteilungsfunktion** liefert zu einer physikalischen Größe die zugehörige Wahrscheinlichkeit, damit kann man den mittleren Wert der physikalischen Größe berechnen. Genauer: die Verteilungsfunktion $f(v_0)$ liefert die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die physikalische Größe v im Bereich zwischen v_0 und $v_0 + d v$ liegt.

Beispiel: Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} mit Hilfe einer Verteilungsfunktion $f(v)$:

$$\bar{v} = \int_{v=0}^{\infty} v \cdot f(v) \, d v$$

Der arithmetische Mittelwert wird im Prinzip genauso berechnet, dort nimmt man als Verteilungsfunktion den konstanten Wert $1/n$ (n : Gesamtanzahl):

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^n N \cdot \frac{1}{n}$$

Definition: Den Mittelwert $\langle x \rangle$ einer Größe x , deren Verteilung durch die Verteilungsfunktion $f(x)$ gegeben ist, berechnet man mit

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot f(x) \, d x .$$

$\langle x \rangle$ heißt **Erwartungswert** der Größe x .

Weil in der Quantenmechanik die Wahrscheinlichkeit durch $|\psi(x)|^2$ gegeben ist, berechnet sich z.B. der Erwartungswert für den Ort eines Teilchens:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot |\psi(x)|^2 \, d x .$$

Bei komplexen Zahlen (die Wellenfunktion ist komplex!) kann man schreiben: $|z| = \sqrt{z^* \cdot z}$, d.h.

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi .$$

Entsprechend ist z.B. die potenzielle Energie eines Elektrons:

$$\langle E_{pot} \rangle = -e \cdot \int \int \int \psi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \cdot d x d y d z .$$

Observablen und Operatoren

Definition: Eine physikalische Messgröße heißt **Observable**. Sie wird in der Quantenmechanik durch eine hermitesche Matrix dargestellt.

Allgemein ist der Erwartungswert einer Observable A :

$$\langle A \rangle = \int \int \int \psi^* \hat{A} \psi \cdot d x d y d z .$$

Definition: Durch $\langle A \rangle = \int \int \int \psi^* \hat{A} \psi \cdot d x d y d z$ wird \hat{A} definiert. \hat{A} heißt der A zugeordnete **Operator**.

Ein Operator bewirkt eine bestimmte Operation an ψ . Welche Operation das ist, kann man aus der Definition des Operators bestimmen, indem man den passenden Erwartungswert einsetzt. Es ergibt sich (für den Ortsraum, d.h. die Wellenfunktionen sind Funktionen des Orts):

- Ortsoperator: $\hat{r} = \vec{r}$
- Operator der kinetischen Energie:

$$\hat{E}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$
 (ergibt sich aus:

$$\langle E_{kin} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \int \int \psi^* \Delta \psi d x d y d z ,$$
 Δ ist der Laplace-Operator)
- Operator der potenziellen Energie:

$$\hat{E}_{pot} = V(\vec{r})$$
- Operator der Gesamtenergie:

$$\hat{H} = \hat{E}_{kin} + \hat{E}_{pot}$$
- Impulsoperator: $\hat{p} = -i \hbar \nabla$
- Drehimpulsoperator: $\hat{L} = -i \hbar (\vec{r} \times \nabla)$
 z-Komponente des Drehimpulses: $\hat{L}_z = -i \hbar \partial / (\partial \varphi)$
- Einsoperator: $\hat{1} \cdot \psi = \psi$
- Nulloperator: $\hat{0} \psi = 0$

Bemerkung:

- Die Zeit ist in der Quantenmechanik kein Operator, sondern ein Parameter der Wellenfunktion.
- Handelt es sich um ein freies Teilchen, dann spielt die potenzielle Energie keine Rolle, man lässt sie weg.

Wenn man die ortsabhängigen Wellenfunktionen Fourier-transformiert, dann sind sie impulsabhängig. Im Impulsraum gilt $\hat{p} = \vec{p}$ (analog zu $\hat{r} = \vec{r}$ im Ortsraum).

Definition: Der Operator der Gesamtenergie heißt **Hamilton-Operator** \hat{H} .

Er bestimmt die zeitliche Entwicklung und räumliche Struktur der Wellenfunktion.

[Schrödingergleichung mit Hamilton-Operator geschrieben]

Definition: Ein Operator \hat{A} heißt **linear**, wenn gilt:

$$\hat{A}(C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2) = C_1 \hat{A} \psi_1 + C_2 \hat{A} \psi_2.$$

Bemerkung: Linear sind z.B. Nabla-, Laplace-, Drehimpuls- und Hamiltonoperator.
Folgerungen aus der Linearität:

- $(C \hat{A}) \psi = C (\hat{A} \psi)$
- $(\hat{A} \hat{B}) \psi = \hat{A} (\hat{B} \psi)$ (Assoziativgesetz)
- $(\hat{A} + \hat{B}) \psi = \hat{A} \psi + \hat{B} \psi$ (Distributivgesetz)

Eigenfunktionen und Eigenwerte

Definition: Gilt $\hat{A} \psi = A \psi$, d.h. die Anwendung des Operators \hat{A} auf die Funktion ψ entspricht einer Multiplikation der Funktion mit einer Konstanten A , dann ist ψ eine **Eigenfunktion** zum Operator \hat{A} , und A ist der zugehörige **Eigenwert**.

Bemerkung: Ein Operator reproduziert also seine Eigenfunktionen bis auf Konstanten, und diese Konstanten sind die jeweiligen Eigenwerte. Die Eigenwerte sind die möglichen Messwerte der Observablen, und damit reell. Wenn eine Messung einer Observablen einen bestimmten Eigenwert geliefert hat, bedeutet das, dass das System in dem durch die entsprechende Eigenfunktion beschriebenen Zustand (Eigenzustand) ist.

Da die Observablen durch hermitesche Matrizen dargestellt werden, werden sie diagonal, wenn man als Basis die orthonormierten Eigenfunktionen benutzt:

$$O_{nm} = \int \psi_n^* \hat{O} \psi_m \, dV = a_m \int \psi_n^* \psi_m \, dV = a_m \delta_{nm}.$$

Die Diagonalelemente (Eigenwerte) sind dann die möglichen Messwerte a_m .

Definition: Ein Eigenwert kann mehrere Eigenfunktionen haben, dies bezeichnet man als **Entartung**. Ist eine Funktion gleichzeitig Eigenfunktion zu mehreren Operatoren, heißt sie **simultane Eigenfunktion**.

Beispiel: Die Anwendung des Impulsoperators heißt: Berechnung des Gradienten der Wellenfunktion und Multiplikation mit $-i \hbar$.

Wendet man den Impulsoperator auf die Funktion einer ebenen Welle $\varphi(x) = e^{ikx}$ (die die eindimensionale Bewegung eines freien Teilchens beschreibt) an, stellt man fest: die ebene Welle ist Eigenfunktion des Impulsoperators. Mathematisch: Der Impulsoperator differenziert die Wellenfunktion; weil es eine Exponentialfunktion ist, bleibt sie bis auf einen konstanten Vorfaktor gleich, und die Multiplikation mit $-i \hbar$ beeinflusst auch nur den Vorfaktor, der weiterhin konstant ist.

Die Observablen A sollen messbar sein, d.h. reelle Zahlen.
Operatoren, die reelle Eigenwerte haben, sind z.B. **hermitesche Operatoren**.

Für diesen Fall ergibt sich:

$$\langle A \rangle = \int \int \int \psi^* \hat{A} \psi \cdot dx dy dz = \int \int \int \psi^* A \psi dx dy dz = A \int \int \int \psi^* \psi dx dy dz = A$$

d.h. der Erwartungswert ist gleich dem Eigenwert. Weil der Eigenwert eine Konstante ist (also nicht unscharf), ist dann der Eigenwert ebenfalls scharf – hier greift die Unschärferelation nicht.

Ist ein System im Eigenzustand des Operators, liefern Messungen an der zugehörigen Observablen immer den Eigenwert, und zwar exakt.
Ist das System dagegen nicht in einem Eigenzustand des Operators, sondern in einem beliebigen Zustand, dann schwanken die Messergebnisse um den Erwartungswert.

Das kann man auch berechnen, die quadratische Schwankung wird 0:

$$\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = 0.$$

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle 2 A \cdot \langle A \rangle \rangle + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - 2 \cdot \langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

(Achtung: ΔA bezeichnet hier nicht den Laplace-Operator, sondern die Abweichung, und $\langle (\Delta A)^2 \rangle$ somit die mittlere quadratische Schwankung.)

[was soll diese Rechnung?]

Ist die Wellenfunktion eine Eigenfunktion zu einem Operator ist, dann wird die mittlere quadratische Schwankung der zu dem Operator gehörenden Messgröße 0.

Definition: Das **Energiespektrum** ist die Menge aller Energieeigenwerte eines Systems.

Nur für die Energieeigenwerte existieren Lösungen der stationären Schrödingergleichung.

Kommutatoren

Haben zwei Operatoren die selbe Eigenfunktion, dann gilt:

$$\hat{A} \psi = A \psi \quad \text{und} \quad \hat{B} \psi = B \psi \quad \Rightarrow \quad \hat{B} \hat{A} \psi = \hat{B} A \psi = A \hat{B} \psi = A B \psi \quad \text{und} \quad \text{analog} \\ \hat{A} \hat{B} \psi = B A \psi.$$

Es muss gelten $A B \psi = B A \psi$, weil A und B reelle Zahlen sind, die man bei der Multiplikation vertauschen kann. Durch Umformung erhält man $(\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}) \psi = 0 \Rightarrow \hat{A} \hat{B} \psi = \hat{B} \hat{A} \psi \Rightarrow$ vertauschbar; bzw. anders geschrieben:

Definition: Zwei Operatoren heißen **vertauschbar**, wenn sie erfüllen:

$$\hat{A} \hat{B} \psi = \hat{B} \hat{A} \psi .$$

Sind zwei Operatoren vertauschbar, dann lassen sich ihre Eigenwerte gleichzeitig scharf messen.

Die Energie eines stationären Zustands ist Eigenwert des Hamilton-Operators:

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

Definition: Ein **Kommutator** ist:

$$\hat{C} := [\hat{O}_1, \hat{O}_2] = \hat{O}_1 \hat{O}_2 - \hat{O}_2 \hat{O}_1 .$$

Andere Definition von „vertauschbar“: Zwei Operatoren sind vertauschbar, wenn der Kommutator gleich Null ist. Man sagt dann auch: die Operatoren **kommutieren**.

Obige Herleitung kann man auch rückwärts machen, und erhält:

Kommutierende Operatoren besitzen ein simultanes Eigenfunktionssystem ψ_{nm} mit den Eigenwerten a_n und b_n :

- $\hat{O}_1 \psi_{nm} = a_n \psi_{nm}$
- $\hat{O}_2 \psi_{nm} = b_n \psi_{nm}$

Daraus folgt: die Messung der Observablen des einen Operators stört die Messung der Observablen des zweiten Operators nicht, denn die Wellenfunktion ist Eigenfunktion zu beiden Operatoren.

Kommutatoren kann man auf Funktionen anwenden; Beispiel:

$$\left[x, \frac{\partial}{\partial x} \right] f = \frac{x \cdot \partial f}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (x \cdot f) = x \cdot f' - 1 \cdot f - x \cdot f' = -1 .$$

Der Wert dieses Kommutators ist also -1.

Mit dem Impulsoperator ergibt sich: $[x, p_x] = i \hbar$, und allgemein: $[x_j, p_{x_j}] = i \hbar \cdot \delta_{jk}$ (δ : Kronecker-Delta).

Rechenregeln für Operatoren:

- $[\hat{A} \hat{B}, \hat{C}] = \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B}$
- $e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n$

Parität

Definition: Funktionen, bei denen gilt:

- $f(-\vec{r}) = f(+\vec{r})$ haben eine **gerade Parität** $\pi = +1$
- $f(-\vec{r}) = -f(+\vec{r})$ haben eine **ungerade Parität** $\pi = -1$

Definition: Der Operator \hat{P} , für den gilt

$$\hat{P} f(x) = f(-x),$$

heißt **Paritätsoperator**.

Ausgehend davon, dass ein (bestimmtes) Potenzial symmetrisch unter Spiegelung ist (d.h. $V(x) = V(-x)$), ergibt sich, dass der Hamilton-Operator \hat{H} (der die Gesamtenergie darstellt) mit dem Paritätsoperator kommutiert (Herleitung: Anwendung des Paritätsoperators auf $\hat{H} \psi(x) = E \cdot \psi(x)$). Dies bedeutet, dass der Hamilton- und der Paritätsoperator die gleiche Eigenfunktion ψ besitzen, die Gleichung lautet für den Paritätsoperator dann $\hat{P} \psi = \kappa \psi$. Der Eigenwert κ ergibt sich dann: $\hat{P} \psi(x) = \psi(-x)$, $\hat{P}^2 \psi(x) = \psi(x) = \kappa^2 \psi$, $\kappa^2 = 1 \Rightarrow \kappa = \pm 1$. Der Paritätsoperator hat also zwei Eigenwerte; $\kappa = +1$ ist gleichbedeutend mit $\psi(x) = \psi(-x)$, die Wellenfunktion ist also symmetrisch, wir haben eine gerade Parität, und $\kappa = -1$ bezeichnet eine antisymmetrische Wellenfunktion mit ungerader Parität.

Die Parität ist Eigenwert des Paritätsoperators.

Drehimpulsoperator und Quantenzahlen

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (\text{Definition des Drehimpulses})$$

$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = \vec{r} \times (-i \hbar \nabla) = -i \hbar (\vec{r} \times \nabla)$ (Drehimpulsoperator ist entsprechend, Impulsoperator einsetzen)

In Komponenten zerlegt und in Kugelkoordinaten umgerechnet:

$$\hat{L}_x = i \hbar \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = i \hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi}$$

Achtung: \hat{L}^2 ist der Operator zum Quadrat des Drehimpulses L^2 , nicht das Quadrat des Operators \hat{L} (das wäre $(\hat{L})^2$)!

Letzteres ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Laplace-Operator in Kugelkoordinaten:

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2};$$

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\vartheta = \arctan \sqrt{x^2 + y^2} / z^2$$

$$\varphi = \arctan y/x$$

[wie geht diese Rechnung?]

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Man sieht: der Ausdruck in den eckigen Klammern von \hat{L}^2 ist der Winkelanteil des Laplace-Operators (d.h. nur die Bestandteile mit r sind weggelassen).

Die Wellenfunktion ψ zerfällt also in einen Radialteil und einen Winkelteil:
 $\psi = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ (Separationsansatz). Der Winkelanteil stellt eine Kugelflächenfunktion dar (Radius wird vom Radialteil bestimmt, daher gibt der Winkelanteil eine Fläche an; in den Diagrammen wird das Absolutquadrat gezeichnet). Weil \hat{L}_z und \hat{L}^2 kommutieren ($[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$), haben sie einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen, und der ist genau Y_l^m .

Die simultanen Eigenfunktionen der Operatoren \hat{L}_z und \hat{L}^2 sind die Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$:

$$\hat{L}_z Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\vartheta, \varphi),$$

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\vartheta, \varphi).$$

Die Kugelflächenfunktionen Y_l^m lassen sich durch die Legendre-Polynome ausdrücken, und als weitere Eigenschaften gelten $Y_l^{-m} = (-1)^m (Y_l^m)^*$, $\hat{P} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = Y_l^m(\pi - \vartheta, \varphi + \pi)$ und $Y_l^m = (-1)^l Y_l^m$ (d.h. wenn l gerade, dann hat Y_l^m gerade Parität und umgekehrt).

Mit den Kugelflächenfunktionen kann man die Schrödingergleichung $\hat{H} \psi = E \psi$ in eine radiale Form umschreiben (mit $R(r) = U(r)/r$):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}}_{V_{eff}^l} + V(r) \right] U(r) = E U(r)$$

(V_{eff}^l ist das effektive Potenzial)

Der Operator \hat{L}^2 kommutiert mit jeder Komponente des Drehimpulsoperators:
 $[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$

Es gilt sogar:

Jeder Satz von Operatoren, bei dem der Operator des Quadrats mit dem Operator jeder einzelnen Komponente kommutiert, stellt einen Drehimpuls dar.

Für die anderen Komponenten gilt:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i \hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i \hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i \hbar \hat{L}_y;$$

Allgemein geschrieben:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i \hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k.$$

Erhaltungsgrößen:

Eigenwertgleichung $\hat{A} \psi = a \psi$. Gilt $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, heißt das, dass der Operator \hat{A} eine Erhaltungsgröße ist (das ist z.B. \hat{L}^2 und \hat{L}_z).

Daraus folgt (mit dem Eigenwert des Hamiltonoperators):

$$\left[\hat{A}, e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \right] = 0.$$

Mit $\psi(\vec{r}) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$:

$$\hat{L}^2 \psi = \hat{L}^2 R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \hat{L}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R(r) \cdot l(l+1) \hbar^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 \psi$$

[Rechenweg???

Daraus ergibt sich der Erwartungswert für den Betrag des Drehimpulses:

$$\langle \hat{L}^2 \rangle = \int \psi^* \hat{L}^2 \psi d\tau = l(l+1) \hbar^2,$$

und radiziert:

$$\langle |L| \rangle = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$$

Betrag des Drehimpulses

Definition: l : Drehimpulsquantenzahl ($l \in \mathbb{N}_0$),
 m : magnetische Quantenzahl ($-l \leq m \leq +l$, $m \in \mathbb{Z}$)

Bemerkung: Quantenzahlen nummerieren die Eigenfunktionen eines Operators. Die Drehimpulsquantenzahlen legen den Betrag des Bahndrehimpulsvektors fest, die magnetischen Quantenzahlen legen die möglichen Orientierungen des Bahndrehimpulsvektors bezüglich der z -Achse (Quantisierungsachse), d.h. die möglichen Projektionen des Bahndrehimpulsvektors auf die Quantisierungsachse, fest. Es gibt keine Funktion, die noch zu einem weiteren Operator simultane Eigenfunktion ist, daher charakterisieren die beiden Quantenzahlen l und m den Drehimpulszustand.

Für den Winkel zwischen dem Bahndrehimpulsvektor und der Quantisierungsachse gilt:

$$\cos \alpha = m / \sqrt{l(l+1)}.$$

Legendre-Polynome:

$$\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1) \hbar^2 Y_l^m$$

Macht man damit einen Separationsansatz $Y_l^m(\theta, \varphi) =: \Theta_l^m(\theta) e^{i m \varphi}$, ergibt sich die

Legendresche Differenzialgleichung. Als Lösungsansatz wählt man $\Theta_l^m(\theta) = P_l^m(\cos \vartheta)$, das bedeutet: die Lösung der Legendreschen Differenzialgleichung ist das **Legendre-Polynom**:

$$P_l^m(\xi) = \frac{(-1)^m}{s^l \cdot l!} (1 - \xi^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}} (\xi^2 - 1)^l; \quad m \geq 0.$$

Mit $\psi = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ und $\Phi(\varphi) = e^{i m \varphi} / \sqrt{2\pi}$:

$$\hat{L}_z \psi = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} (R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)) = -i \hbar R(r) \Theta(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{i m \varphi} = m \hbar \psi,$$

die Eigenwerte von L_z lauten also:

$$\langle L_z \rangle = m \cdot \hbar$$

[Kapitel Pauli-Prinzip: C:\Program Files\Stöcker\DATEN\KAP_21\NODE30.HTM]

[Lindner 5.3: Operator der kinetischen Energie (Translations- und Rotationsbewegung), verglichen mit klass. Energie]

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, Bra und Ket

$$x_0 := \sqrt{\hbar/(m \omega)}, \quad p_0 := \hbar/x_0 = \sqrt{\hbar m \omega}, \quad \hat{x} := x_0 \cdot \hat{X}, \quad \hat{p} := p_0 \cdot \hat{P};$$

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x} \hat{p} - \hat{p} \hat{x} = x_0 \hat{X} p_0 \hat{P} - p_0 \hat{P} x_0 \hat{X} = x_0 p_0 (\hat{X} \hat{P} - \hat{P} \hat{X}) = x_0 p_0 [\hat{X}, \hat{P}] = \hbar [\hat{X}, \hat{P}]$$

Definition: $\hat{a} := 1/\sqrt{2} (\hat{X} + i \hat{P})$ Erzeugungsoperator (bzw. Aufsteigeoperator),
 $\hat{a}^* := 1/\sqrt{2} (\hat{X} - i \hat{P})$ Vernichtungsoperator (bzw. Absteigeoperator)

[...]

Für den Drehimpuls lauten die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i \hat{L}_y, \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i \hat{L}_y.$$

Es gilt:

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = (\hat{L}_x^2 - i \hat{L}_x \hat{L}_y + i \hat{L}_y \hat{L}_x + \hat{L}_y^2) - (\hat{L}_x^2 + i \hat{L}_x \hat{L}_y - i \hat{L}_y \hat{L}_x + \hat{L}_y^2) = \\ = 2i (\hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_y) = 2i (-i \hbar \hat{L}_z) = 2 \hbar \hat{L}_z;$$

Analog:

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = (\hat{L}_z \hat{L}_x \pm i \hat{L}_z \hat{L}_y) - (\hat{L}_x \hat{L}_z \pm i \hat{L}_y \hat{L}_z) = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \mp i [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = \\ = i \hbar \hat{L}_y \mp i (i \hbar \hat{L}_x) = \hbar (i \hat{L}_y \pm \hat{L}_x) = \pm \hbar \hat{L}_\pm;$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = (\hat{L}^2 \hat{L}_x \pm i \hat{L}^2 \hat{L}_y) - (\hat{L}_x \hat{L}^2 \pm i \hat{L}_y \hat{L}^2) = [\hat{L}^2, \hat{L}_x] \pm i [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0;$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- - \hbar \hat{L}_z + \hat{L}_z^2;$$

Was bewirken Erzeugungs- und Vernichtungsoperator konkret?Der Erzeugungs-/Vernichtungsoperator kommutiert mit \hat{L}^2 (s.o.), daher hat er die gleiche Eigenfunktion wie \hat{L}^2 :

$$\hat{L}^2 (\hat{L}_\pm Y_l^m) = \hat{L}_\pm (\hat{L}^2 Y_l^m) = a_l (\hat{L}_\pm Y_l^m).$$

Deshalb ändert er den Gesamtdrehimpuls nicht.

Der Eigenwert ist: $a_l = \hbar^2 l(l+1)$.Aus der Normierung ergibt sich: $\langle \hat{L}_\pm Y_l^m, \hat{L}_\pm Y_l^m \rangle = \hbar^2 (l(l+1) - m(m \pm 1))$, und daraus:

$$l(l+1) \geq m(m+1) \quad \text{für } m > 0$$

$$l(l+1) \geq m(m-1) \quad \text{für } m < 0,$$

also $l(l+1) \geq m(|m|+1)$ bzw. $|m| \leq l$.

Definition: Gilt für das Skalarprodukt $\langle \phi, \hat{A}^t \psi \rangle = \langle \hat{A} \phi, \psi \rangle$, dann heißen \hat{A} und \hat{A}^t **zueinander adjungierte Operatoren**.

Gilt $\hat{A}^t = \hat{A}$, dann heißt der Operator **hermitesch** oder **selbstadjungiert**. $O^t := (O^*)^T$ (d.h. komplex konjugiert und transponiert) bezeichnet man als **hermitesch konjugiert**.**Bemerkung:** Das Skalarprodukt wird auch geschrieben als (ϕ, ψ) oder auch $\langle \phi | \psi \rangle$. Es ist definiert durch:

$$\langle \phi, \psi \rangle = \int d^3 \vec{r} \phi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}).$$

(Der Stern bedeutet, wie üblich, komplex konjugiert.)

[Lindner-Skript Kapitel 4.2: Eigenschaften von Skalarprodukten]

Beweis, dass Eigenfunktionen zu hermiteschen Operatoren orthogonal sind:

$$a_2 \langle \psi_1, \psi_2 \rangle \stackrel{\text{da Eigenwert}}{=} \langle \psi_1, \hat{A} \psi_2 \rangle \stackrel{\text{da selbstadjungiert}}{=} \langle \hat{A} \psi_1, \psi_2 \rangle = a_1^* \langle \psi_1, \psi_2 \rangle.$$

Weil die beiden Eigenfunktionen ψ_1, ψ_2 verschiedene Eigenwerte a_1, a_2 haben, und diese reell sind (d.h. Eigenwert und konjugierter Eigenwert sind gleich; da hermitesche Operatoren), können sie nur 0 sein. Ein Skalarprodukt, das 0 ist, bedeutet Orthogonalität.

Rechenregeln für adjungierte Operatoren:

- $(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger$
- $(\hat{A} \hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$
- $(c \hat{A})^\dagger = c^* \hat{A}^\dagger$

Definition: $\hat{N} := \hat{a}^\dagger \hat{a}$ heißt **Besetzungszahl-Operator**.

Eigenwertgleichung: $\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$; die Energie ist Eigenwert des Hamilton-Operators. Man kann diese Gleichung auch abstrakt schreiben, indem man die Funktion ψ durch einen abstrakten Vektor $|v\rangle$ ersetzt: $\hat{N} |v\rangle = v |v\rangle$.

Definition: In $\hat{N} |v\rangle = v |v\rangle$ heißt $|v\rangle$ **Ket-Vektor**. v ist dabei der Eigenwert zum Operator \hat{N} , und $|v\rangle$ die entsprechende Eigenfunktion.

Es gilt: $\langle v |^\dagger \equiv |v\rangle$.

Definition: $\langle |$ heißt **Bra-Vektor**.

Normierung: $\| |v\rangle \| := \sqrt{|v\rangle^\dagger |v\rangle} = \sqrt{\langle v | v \rangle} := 1$

Bemerkung: $\langle v | v \rangle$ ist das Skalarprodukt.

[Dreifach-“Skalarprodukt“ in Lindner-Skript?]

Lindner: Postulate der Quantenmechanik – Zusammenfassung

[Aus Lindner, Kapitel 4.3]

- Der Zustand eines Teilchens wird durch seine Wellenfunktion beschrieben.
- Den Observablen der klassischen Physik entsprechen in der Quantenphysik hermitesche Operatoren. Zu jeder Observablen gibt es einen entsprechenden Operator.
[Liste der Operatoren]
- Der Erwartungswert eines Operators gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der sich die Observable zur Zeit t im entsprechenden Intervall (zwischen x und $x + dx$ bzw. analog) befindet.
- Da die Operatoren hermitesch sind, ist ihr Erwartungswert reell.
[Beweis]
- Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion wird durch die Schrödingergleichung beschrieben.
- Vielteilchensysteme werden durch eine Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ beschrieben; der Erwartungswert dieser Wellenfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, die Teilchen zur Zeit t an in den Intervallen (Volumenelementen) $d\vec{r}_i$ um die jeweiligen Orte \vec{r}_i zu finden.

Lindner: Ehrenfestsches Theorem

Leitet man den Erwartungswert der komplex konjugierten allgemeine Schrödingergleichung

$$-i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = H \psi^*$$

nach der Zeit ab, so ergibt sich nach einigen Umformungen:

$$\frac{d}{d t} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle.$$

Das ist das **Ehrenfestsche Theorem**.

Damit kann man z.B. zeigen, dass die klassischen Newtonschen Gleichungen für die Erwartungswerte gelten. Man berechnet die Zeit-Ableitung des Orts- und des Impulsoperators (mit Hilfe der Kommutatoren dieser Operatoren mit dem Hamilton-Operator). Die zeitliche Ableitung des Ortsoperators ist dann proportional zum Erwartungswert des Impulsoperators; also leitet man den Ortsoperator noch einmal nach der Zeit ab, so dass man ihn mit der Zeitableitung des Impulsoperators (die $\langle \vec{F} \rangle$ ist) gleichsetzen kann, und erhält: $\langle \vec{F} \rangle = m (d^2 \langle \vec{r} \rangle) / (d t^2)$ – das ist das erste Newtonsche Gesetz.

Mit dem Ehrenfestschen Theorem kann man auch die Heisenbergsche Unschärferelation für zwei allgemeine hermitesche Operatoren herleiten.

[Lindner 4.7: Vollständigkeit, Beispiel Impulsoperator]

Lindner: 5. Kugelsymmetrische Potenziale

[Kugelflächenfunktionen, Kugelfunktionen und Legendre-Polynome]

5. Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom ist das einfachste Atom, und das einzige, für das man die Schrödingergleichung analytisch lösen kann (abgesehen von allen anderen Ionen mit ebenfalls nur einem Elektron). Bei experimenteller Untersuchung findet man jedoch Dinge, die nicht durch die Schrödingergleichung erklärt werden können: die Fein- und Hyperfeinstruktur und den anomalen Zeeman-Effekt.

Schrödingergleichung beim Wasserstoffatom

[...]

[Lindner-Skript 5.6: reduzierte Masse kurz beschrieben]

Normaler Zeeman-Effekt

Ein Elektron auf einer Kreisbahn (Radius r) mit Umlauffrequenz ν stellt einen umlaufenden Strom dar: $I = -e \nu = -e \cdot v / (2 \pi r)$. Dieser Strom verursacht ein Magnetfeld; das magnetische Dipolmoment beträgt $\vec{p}_m = I \cdot \vec{A} = I r^2 \pi \hat{n}$. Das Drehmoment beträgt $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e r v \hat{n}$, aus dem Vergleich beider Momente ergibt sich:

$$\vec{p}_m = -\frac{e}{2 m_e} \vec{l}$$

magnetisches Bahnmoment

Mit $E_{pot} = -\vec{p}_m \cdot \vec{B}$ und dem Drehimpuls in z -Richtung ($l_z = m \hbar$; Annahme: Magnetfeld zeigt in z -Richtung) kann man die potenzielle Energie, die ein äußeres Magnetfeld auf das Wasserstoffatom bewirkt, schreiben als:

$$E_{pot} = \frac{e \hbar}{2 m_e} m B =: \mu_B \cdot m B .$$

$$\mu_B := \frac{e \hbar}{2 m_e}$$

Bohrsches Magneton

Durch das Magnetfeld werden die entarteten $(2l+1)$ m -Zustände in Zeeman-Komponenten aufgespalten:

$$\Delta E = E_{n,l,m} - E_{n,l,m-1} = \mu_B B .$$

Die Aufspaltung der entarteten Energieniveaus heißt **normaler Zeeman-Effekt**.

[Verknüpfung mit dem Bahndrehimpuls, ...]

Experimentelle Befunde zum Zeeman-Effekt

1. Die Wellenzahlen der Übergänge hängen neben der Hauptquantenzahl auch schwach von der

Bahndrehimpulsquantenzahl ab.

2. Alle Spektrallinien von s-Niveaus bestehen mindestens aus Dubletts, teilweise sogar aus mehr Linien.
3. Der Zeeman-Effekt stimmt nur bei wenigen Atomen mit dem normalen Zeeman-Effekt überein.
4. Der Grundzustand zeigt beim Wasserstoffatom eine sehr feine Aufspaltung (**Hyperfeinstruktur**) in zwei Komponenten; und diese Aufspaltung ist bei verschiedenen Isotopen verschieden.

Zu 1.: Diesen Effekt kann man durch die relativistische Massenzunahme erklären. Bei der Bewegung des Elektrons um den Kern muss man relativistisch rechnen, d.h. statt $p^2/(2m)$ mit der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung $c \cdot \sqrt{m_0^2 c^2 + p^2} - m_0 c^2$. Wenn man den Term unter der Wurzel durch das Quadrat des Ruhe-Impulses $m_0^2 c^2$ teilt und eine Reihenentwicklung durchführt, nimmt man das dritte Element als relativistische Korrektur und vernachlässigt die höheren Glieder; es ergibt sich der **Darwin-Term**:

$$\Delta E_r = \frac{E_{nr} Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + 1/2} \right).$$

Die Korrektur hängt also von n und l ab, und ist umso größer, je kleiner sie sind. Je kleiner l ist, desto elliptischer ist die Bahn des Elektrons, was zu einer stärkeren Massenzunahme und damit Energieabsenkung führt. Die Korrektur insgesamt liegt jedoch im Bereich von weniger als das 10^{-4} -fache der Gesamtenergie.

$$\alpha = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante

Die Gesamtenergie lautet dann:

$$E_{n,l} = -Ry \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{n} - \frac{1}{l + 1/2} \right) \right].$$

Elektronenspin

Mehrere Versuche haben ergeben, dass Elektronen neben ihrer Ladung e und Ruhemasse m_0 eine weitere charakteristische Eigenschaft besitzen müssen: den Elektronenspin, der mit dem magnetischen Moment verknüpft ist.

Stern-Gerlach-Experiment

In einem Ofen werden Silberatome verdampft, der Atomstrahl wird durch eine Blende kollimiert und kondensiert schließlich auf einer Glasplatte. Während ohne Magnetfeld die Dichteverteilung auf der Glasplatte wie erwartet ist, verändert sie sich stark, wenn man ein inhomogenes Magnetfeld anlegt: das Dichtemaximum teilt sich in Richtung des Magnetfelds in zwei Maxima auf. Das Magnetfeld muss also eine ablenkende Kraft auf die (ungeladenen!) Atome bewirken, sie müssen also ein magnetisches Moment haben:

$$\vec{F} = -\vec{p}_m \cdot \text{grad } \vec{B}.$$

(Achtung: der Gradient ist hier ein Vektorgradient, das Ergebnis eine 3x3-Matrix (in den Zeilen die jeweiligen Komponenten des B -Vektors, und in den Spalten die Ableitungen nach x , y und z), die, mit dem Vektor des magnetischen Moments multipliziert (Matrixmultiplikation), den

Kraftvektor ergibt.)

[...]

Stöcker:

Weil das einzelne Valenzelektron des Silbers, das den gesamten Drehimpuls des Atoms bestimmt, keinen Bahndrehimpuls hat, muss das magnetische Moment eine andere Ursache haben: der Spin.

Spinoperator: Kommutatoren entsprechen eines Drehimpulsoperators (z.B. kommutiert mit Operator des Quadrats)

Pauli-Matrizen des Spins: stellen die Spinoperatoren durch 2x2-Matrizen dar;

$$\hat{s} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}; \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix};$$

[Spineigenfunktionen: C:\Program Files\Stöcker\DATEN\KAP_21\NODE34.HTM]

Gesamtdrehimpuls: Summe aus Bahndrehimpuls und Spin $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$, $\hat{j}_z = \hat{l}_z + \hat{s}_z$;
 $|\hat{j}| = l \pm 1/2$; $m_j = -j, \dots, +j$;

[C:\Program Files\Stöcker\DATEN\KAP_22\NODE12.HTM]

im Grundzustand ist der Bahndrehimpuls gleich 0: $l_{n=1} = 0$

Die Wellenfunktion im Impulsraum

$$\psi(\vec{r}, t) = \int C(\vec{p}) e^{i\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}} \cdot e^{-i\hbar E_p t} d^3 p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi(\vec{p}, t) \cdot e^{i\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}} d^3 p$$

mit $E_p = p^2/(2m)$.

$\varphi(\vec{p}, t)$ heißt **Impulsverteilung**.

Durch nachrechnen ergibt sich:

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 r = 1 = \int \frac{d^3 p}{2\pi\hbar^3} |\varphi(\vec{p}, t)|^2$$

$|\varphi(\vec{p}, t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte (wie beim Ortsraum), d.h. die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zur Zeit t mit Impuls \vec{p} im Impuls-Volumenelement $d^3 p$ zu finden.

[bearbeitet]

Demtröder bis Anfang Kapitel 5 „Wasserstoffatom“

Stöcker bis Spin

Lindner-Skript Kapitel 5.6 Zweikörperproblem

[fehlt]

Lindner-Skript 2.4: Separationsansatz

Lindner-Skript S.16-18: Exkurs Delta-Verteilung

Lindner-Skript S.18-19: Stromdichte, Kontinuitätsgleichung

Lindner-Skript Potenzialtopf detailliert

Mathematische Methoden der Quantenmechanik

1. Die Schrödingergleichung als Eigenwertproblem

In der Quantenmechanik spielen partielle DGLs eine große Rolle:

- Schrödingergleichung (nichtrelativistisch, ohne Spin)
- Pauli-Gleichung (nichtrelativistisch, mit Spin)
- Klein-Gordon-Gleichung (relativistisch, ohne Spin)
- Dirac-Gleichung (relativistisch, mit Spin)

Mathematische Fragestellung: Wie repräsentiert man die Quantisierung?

Lemma 1.2: $\varphi = \psi(x, y, z) e^{-iEt}$ ist genau dann Lösung der Schrödingergleichung, wenn diese Wellengleichung Eigenfunktion zum Hamilton-Operator ist. Die Energie E ist dann der Eigenwert, und der Hamilton-Operator stellt eine lineare Abbildung dar.

2. Einige Begriffe aus der Funktionalanalysis

Definition: Ein Vektorraum (d.h. erfüllt die Vektorraum-Axiome) mit einem Skalarprodukt (das eine lineare Abbildung ist) heißt **Hilbertraum**, falls er mit der Norm $\|*\| = \sqrt{\langle *, * \rangle}$ vollständig ist (d.h. ein Banachraum ist).

Definition: Eine lineare Abbildung A (ist die Abbildungsmatrix) heißt **symmetrisch**, wenn gilt:
 $\langle Au, v \rangle = \langle u, Av \rangle$.

[Theorem 2.3 Spektralsatz symmetrischer linearer Abbildungen]

Spektrale Darstellungssätze haben den Vorteil, dass man damit die analytischen Eigenschaften einer Abbildung durch die Eigenwerte charakterisieren kann. Dabei stellt sich die Frage, wie die Situation im Unendlichdimensionalen ist.

Definition: Eine lineare Abbildung, die einen Unterraum eines Hilbertraums auf seinen zugehörigen Hilbertraum abgebildet wird, nennt man einen **linearen Operator**. Ist der Unterraum der Hilbertraum selbst, dann handelt es sich um einen **Hilbertraum-Endomorphismus**.

Bemerkung: Der Begriff *symmetrisch* ist für lineare Operatoren genauso definiert wie für lineare Abbildungen. Handelt es sich bei dem linearen Operator nicht um einen Hilbertraum-Endomorphismus, dann heißt er *symmetrisch auf dem Unterraum*.

Definition: Ein linearer Operator A heißt **stetig** oder **beschränkt** auf seinen Unterraum (= Definitionsmenge des Operators), wenn es eine Zahl $\gamma \in \mathbb{R}^+$ gibt, so dass $\|Au\| \leq \gamma \|u\|$ gilt.

Bemerkung: Die Hintereinanderausführung zweier stetiger Operatoren ist wieder stetig. Es gilt das Assoziativgesetz, d.h. Klammern können beliebig gesetzt werden: $(AB)x = A(Bx)$.

Satz von Hellinger-Toeplitz: Ist ein linearer Operator ein symmetrischer Hilbertraum-Endomorphismus, dann ist er stetig.

Im Endlichdimensionalen sind Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten paarweise orthogonal. Das gilt auch für symmetrische lineare Operatoren eines Hilbertraums, falls sie mindestens zwei verschiedene Eigenwerte besitzen.

Lemma 2.8: Falls ein symmetrischer Hilbertraum Eigenwerte besitzt, sind diese reell, und die zugehörigen Eigenvektoren paarweise orthogonal.

Beweis: Voraussetzung: $A u = \lambda u$ und $A v = \mu v$ (d.h. zwei Eigenwerte).

Wegen $\langle A u, v \rangle = \langle \lambda u, v \rangle = \lambda \langle u, v \rangle$ (und entsprechend für $A v: \langle u, A v \rangle = \mu^* \langle u, v \rangle$) gilt: falls $u = v$ ist, ist $\langle A u, v \rangle = \langle u, A v \rangle$ und damit $\lambda = \mu = \lambda^* = \mu^*$. Falls dagegen die beiden Vektoren ungleich sind, sind es auch die Eigenwerte (reell, s.o.), dann ergibt das Skalarprodukt 0, d.h. die Vektoren sind orthogonal.

Definition: Die Menge aller Eigenwerte eines Operators A heißt **Punktspektrum** des Operators $\sigma_p(A)$.

Eine Teilmenge des Punktspektrums heißt **diskret**, wenn sie abzählbar und nicht leer ist.

Die eindimensionale Schrödingergleichung schreibt sich als Eigenwertproblem:

$$A \psi = \lambda \psi,$$

das entspricht der Differenzialgleichung:

$$-\psi^{(n)}(x) = \lambda \psi(x).$$

3. Quadratische Potenziale und Leiteroperatoren

Theorem 3.4: Die linearen Operatoren A und S seien gegeben durch $A := D + X$ und $S := -D + X$. Mit der identischen Abbildung I gelten dann folgende Relationen:

- $D X - X D = I$
- $A S - S A = 2 I$
- $-D^2 + X^2 = S A + I$

Theorem 3.5: Funktionenfolge $\varphi_n := (-D + X)^n g(x)$ mit $g(x) = e^{-1/2 x^2}$.

Die φ_n sind Eigenvektoren des Operators $H := -D^2 + X^2$, erfüllen die Schrödingergleichung:

$$-\varphi_n''(x) + x^2 \varphi_n(x) = (2n + 1) \varphi_n(x) \text{ mit dem quadratischen Potenzial } V(x) = x^2 \text{ und}$$

$$\varphi_{n+1}(x) - 2x \varphi_n(x) + 2n \varphi_{n-1}(x) = 0 \text{ (Rekursionsformel) mit } \varphi_0(x) = g(x).$$

Die Elemente dieser Funktionenfolge φ_n heißen **Hermite-Funktionen**. Die Funktionen:

$$H_n(x) = \frac{\varphi_n(x)}{g(x)}$$

heißen **Hermite-Polynome**. Sie erfüllen obige Rekursionsformel für Hermite-Funktionen ebenfalls (mit den Anfangsbedingungen $H_0 = 1, H_1 = 2x$), dann heißt die Rekursionsformel **Hermite-Differenzialgleichung**.

Hermite-Funktionen sind paarweise orthogonal (Skalarprodukt ist 0).

Die Operatoren S und A haben folgende Eigenschaft:

$$S \varphi_n = \varphi_{n+1}, \quad A \varphi_n = 2n \varphi_{n-1}.$$

Daher heißen sie **Leiteroperatoren** bzw. **Aufsteige- und Absteigeoperator** bzw. **Erzeugungs- und Vernichtungsoperator**.

$$\text{Es gilt: } \langle A \varphi_n, \varphi_m \rangle = \langle \varphi_n, S \varphi_m \rangle.$$

4. Hermite-Funktionen und Fourier-Transformationen

Theorem 4.4: Die einzigen Werte für E , für die die Schrödingergleichung mit quadratischem Potenzial (s.o.) Lösungen hat, sind durch $E_n = 2n + 1$ gegeben. Die Lösungen sind die normierten Hermite-Funktionen (d.h. komplexer Vorfaktor stammt aus der Normierung).

Lemma 4.5: Die Fourier-Transformation wirkt auf die Hermite-Funktionen als Streckung, d.h. es wird nur der komplexe Vorfaktor beeinflusst. Die Funktion an sich bleibt unverändert.

[diverses mathematisches Zeug; Korollar 4.6: u.a. jede Funktion aus L^2 kann durch Hermite-Funktionen dargestellt werden; was ist L^2 ?]

5. Selbstdadjungierte und Adjungierte Operatoren

In der Quantenmechanik begegnet man oft Relationen der Art:

$$AB - BA = \alpha I.$$

Beispiel: die Vertauschungsrelationen im Theorem 3.4

Während der Satz von Hellinger-Toeplitz etwas über die Stetigkeit linearer Operatoren aussagt, wird sich zeigen, dass obige Relation (wenn man von einem $\alpha \neq 0$ ausgeht) nur gilt, wenn mindestens einer der beiden Operatoren A, B unstetig ist. Das bedeutet: die meisten quantenmechanischen Operatoren müssen unstetig sein.

Definition: Die Norm eines Operators A ist:

$$\|A\| := \sup_{x \in E \setminus \{0\}} \frac{\|Ax\|}{\|x\|}.$$

Bemerkung: Stetigkeit zieht die Existenz der Norm nach sich, denn bei der Definition von „stetig“ für Operatoren wird die Norm benutzt.

Unstetigkeit kann man entsprechend interpretieren: die Folge von Vektoren $\alpha_n := \|A e_n\|$ hat kein Supremum, sie ist also nicht beschränkt.

Beispiel: Wählt man zu dem Operator H (siehe Theorem 3.5) als Folge e_n die normierten Hermite-Funktionen, ergibt sich, dass α_n nicht beschränkt ist, also H nicht stetig ist.

Es gilt die **Cauchy-Schwarzsche Ungleichung:** $\|AB\| \leq \|A\| \|B\|$.

Satz von Wintner: Bei $ABx - BAx = \alpha x$ kann α , wenn es reell ist, nur Null sein, um die Gleichung zu erfüllen.

[Definition adjungiert – ziemlich kryptisch...]

Lemma 5.6: Die Wirkung der Leiteroperatoren auf die normierten Hermite-Funktionen e_n ist:
 $A e_n = \sqrt{2n} e_{n-1}$, $S e_n = \sqrt{2n+2} e_{n+1}$.

Beweisidee: Einsetzen der Eigenschaften der Leiteroperatoren ($S \varphi_n = \varphi_{n+1}$ usw.) in die Gleichung $\langle A \varphi_n, \varphi_m \rangle = \langle \varphi_n, S \varphi_m \rangle$ mit $n = m + 1$, das Skalarprodukt durch die Norm ausdrücken (mit $\|\varphi_n\| = \sqrt{\langle \varphi_n, \varphi_n \rangle}$), schließlich $\varphi_n / \|\varphi_n\| = e_n$ einsetzen (d.h. die Norm durch die normierten Hermite-Funktionen e_n ausdrücken).

Definition: Ein Operator L heißt **selbstadjungiert**, wenn gilt:

1. $D(L) = D(L')$ (d.h. Definitionsmengen sind gleich)
2. $Lx = L'x \quad \forall x \in D(L)$

Theorem 5.9: Hat ein selbstadjungierter Operator Eigenwerte, dann sind diese reell. Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind paarweise orthogonal.

Bemerkung: Daraus folgt, dass alle Eigenvektoren des Operators H paarweise orthogonal sind, weil sie die Hermite-Funktionen sind.

Insgesamt tritt an die Stelle des symmetrischen Operators bei beschränkten Operatoren das Konzept des selbstadjungierten Operators bei unbeschränkten Operatoren.

6. Die Hilbertraum-Struktur der Quantenmechanik