

Vorlesung zur Physik IV

gehalten von

**Prof. Dr. Konrad Kleinknecht
und Prof. Dr. Ewald Reya
im Sommersemester 1985
an der Universität Dortmund**

herausgegeben von Stefan Groote

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
Vorwort	4
1. Strahlungsgesetze – die Grenzen der klassischen Physik	5
1.1 Das Rayleigh-Jeans'sche Strahlungsgesetz	7
1.2 Das Plancksche Strahlungsgesetz	8
1.3 Der Photoeffekt	10
2. Der Dualismus „Welle – Teilchen“	12
2.1 Das Doppelspalt-Experiment	12
2.2 Die de Broglie-Wellenlänge	15
2.3 Experimente mit der Röntgenröhre	15
2.4 Die Heisenbergsche Unschärferelation	18
2.5 Die Quantisierung der elektrischen Ladung	20
3. Die „alte Quantentheorie“	22
3.1 Das Bohrsche Atommodell	22
3.2 Die Sommerfeld-Wilsonsche Quantisierungsvorschrift	24
3.3 Grenzen und Probleme der „alten Quantenmechanik“	24
3.4 Teilchen als Wellenpakete	25
3.5 „Herleitung“ der Schrödingergleichung	27
3.6 Die Unschärferelation von Energie und Zeit	28
4. Die Schrödingergleichung	30
4.1 Wahrscheinlichkeitsinterpretation von $\psi(x, t)$	30
4.2 Erwartungswerte und Darstellungen	31
4.3 Bemerkungen zu Operatoren	33
4.4 Die klassische Physik als Grenzfall der Quantenmechanik	34
4.5 Dreidimensionale Verallgemeinerung	36
5. Eindimensionale Probleme	37
5.1 Das freie Teilchen	37
5.2 Das Teilchen im unendlich tiefen Potentialgraben	37
5.3 Das Teilchen vor der Potentialstufe	39
5.4 Das Teilchen am Potentialwall	40
5.5 Anwendung des Tunneleffektes	43
5.6 Das Teilchen im endlich tiefen Potentialtopf	46
5.7 Das eindimensionale Molekülmodell	48
5.8 Das Teilchen im periodischen Potential	50
5.9 Der harmonische Oszillator	51

6. Mathematische Konzepte der Quantenmechanik	54
6.1 Der Hilbertraum	55
6.2 Die Dirac-Schreibweise	57
6.3 Einige Bemerkungen zu Operatoren	57
6.4 Eigenwertdarstellungen	59
6.5 Die allgemeine Heisenbergsche Unschärferelation	61
6.6 Darstellungen von Operatoren und Zuständen	62
6.7 Der eindimensionale lineare harmonische Oszillator	64
6.8 Der Teilchenzahloperator	67
7. Drehimpulsoperatoren	68
7.1 Die Algebra der Bahndrehimpulse	70
7.2 Der Bahndrehimpuls im äußeren Magnetfeld	71
7.3 Der Spin oder Eigendrehimpuls des Elektrons	72
7.4 Addition von Drehimpulsen	75
8. Wasserstoff	77
8.1 Lösung der Radialgleichung für $l = 0$	78
8.2 Lösung der Radialgleichung für $l > 0$	80
8.3 Aufbau des Periodensystems der Elemente	81
8.4 Übergänge zwischen stationären Zuständen	84
8.5 Magnetisches Moment und g -Faktor	85
8.6 Elemente der zeitunabhängigen Störungstheorie	86
8.7 Die Feinstruktur der Spektrallinien	88
8.8 Die Hyperfeinstruktur der Spektrallinien	90
8.9 Der Starkeffekt	91
9. Helium	92
9.1 Symmetrische und antimetrische Wellenfunktionen	92
9.2 Einfluß der Abstoßung zwischen den Elektronen	94
10. Einige weiterführende Verfahren	96
10.1 Die zeitabhängige Störungstheorie	96
10.2 Die Bornsche Näherung	99
10.3 Streuung am Yukawa-Potential	103
10.4 Schrödingerbild und Heisenbergbild	104
Stichwortverzeichnis	105
Verzeichnis der abgeleiteten Größen	111
Verzeichnis der Naturkonstanten	112

Vorwort

Der vorliegende Band ist entstanden aus einer Vorlesung, welche die Dozenten Prof. Dr. Konrad Kleinknecht* und Prof. Dr. Ewald Reya** im Sommersemester 1985 an der Universität Dortmund hielten. Die Universität Dortmund, dies sollte dazu gesagt werden, bietet ihren Studenten bis zum Vordiplom nach dem vierten Semester vier Kompaktvorlesungen „Physik I – IV“ an, die jeweils von einem Professor der experimentellen und der theoretischen Physik im Wechsel gehalten werden. So sorgte Professor Kleinknecht (Kapitel 2, 5, 9) für die eher experimentellen, Professor Reya (Kapitel 1, 3, 4, 6, 7, 10) für die rein theoretischen Aspekte. Zu Kapitel 8 lieferten beide Professoren eigene Beiträge.

Ich möchte mich bei den beiden Dozenten für die verständliche und gut strukturierte Vorlesung bedanken, die mir und sicher auch vielen meiner Kommilitonen einen fundierten Einstieg in die Quantenmechanik ermöglichte. Ich habe mich bemüht, diese Vorlesung in ihrem Aufbau und Konzept weitgehend zu erhalten, habe mich aber an einigen Punkten zu Änderungen entschlossen. Dies betrifft vor allem die Beiträge, die von beiden Dozenten kamen und die im Skript sicherlich nicht doppelt auftreten sollten. Ferner habe ich hier ausschließlich Einheiten des internationalen Systems (SI) benutzt. Ich hoffe, daß auch nachfolgende Generationen von Studentinnen und Studenten aus diesem Vorlesungsskript einen Nutzen ziehen werden.

Dortmund, im Februar 1994

Stefan Groote***

Literaturhinweise

- S. Gasiorowicz: Quantum Physics (J. Wiley, 1974)
- O. Hittmair: Lehrbuch der Quantentheorie
- E. Fick: Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie
- L.I. Schiff: Quantum Mechanics
- A. Messiah: Quantum Mechanics, Bände I und II
- E. Merzbacher: Quantum Mechanics
- A.S. Davydov: Quantenmechanik
- Huber, Staub: Atomphysik, Band III.1 (*phänomenologisch*)
- Enge, Wehr, Richards: Introduction to Atomic Physics (")
- R.P. Feynman, Band III; M. Alonso, E.J. Finn, Band III (*zu kurz*)

© Eine Produktion des Christlichen Buchverlages Groote & Reiß

* Institut für Physik der Johannes-Gutenberg-Universität,
(Postfach 3980) Staudingerweg 7, 55128 Mainz-Bretzenheim

** Lehrstuhl für Theoretische Physik IV der Universität,
Postfach 500500, 44221 Dortmund

*** Lehrstuhl für Theoretische Physik III der Universität,
Postfach 500500, 44221 Dortmund

1. Strahlungsgesetze – die Grenzen der klassischen Physik

Erste Schwierigkeiten mit der klassischen Theorie treten zutage, wenn man die berechneten mit den experimentell gemessenen Spektralverteilungen von elektromagnetischer Strahlung vergleicht. Wichtiges Beispiel ist hier der „schwarze Körper“, der aus einem Material besteht, welches das gesamte auftreffende Licht absorbiert. Ein solcher schwarzer Körper läßt sich in einem absolut lichtdichten schwarzen Hohlraum am besten simulieren. Dies ist im konkreten Fall ein Eisen- oder Kupferblock mit Höhlung, wie in Abbildung 1.1 dargestellt.

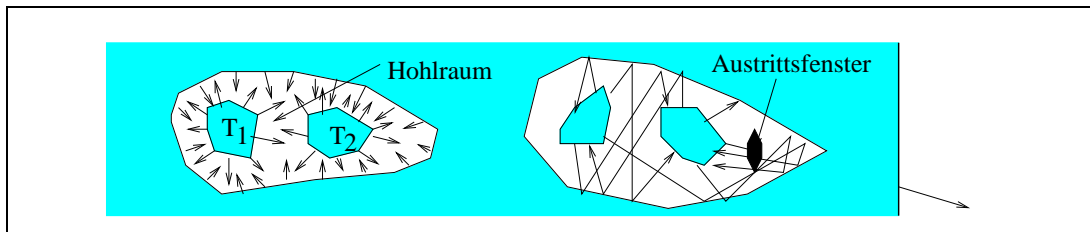


Abb. 1.1 Hohlraum als „schwarzer Körper“. Dabei sei $T_1 > T_2$.

Der gesamte Hohlraum ist mit elektromagnetischer Temperaturstrahlung erfüllt, die im Laufe der Zeit einem Gleichgewichtszustand zustrebt. Aus der klassischen Thermodynamik kennen wir dazu zwei empirische Gesetze:

Das Theorem von Prévost besagt: Die Ausstrahlung eines Körpers hängt nur von seiner Temperatur ab, nicht aber von seiner Umgebung.

Das Kirchhoffsche Gesetz sagt aus: Die emittierte Energie steht zur absorbierten Energie in einem konstanten Verhältnis. Das heißt: Wenn das Emissionsvermögen eines Objektes groß ist, so ist auch sein Absorptionsvermögen groß.

Im physikalischen Experiment dringt die Temperaturstrahlung durch ein kleines Loch aus dem Hohlraum und kann so gemessen werden. Wir beobachten ein kontinuierliches Spektrum. Zu untersuchen ist daher die Größe $I(\nu)\Delta\nu$, die Intensität der emittierten Strahlung mit einer Frequenz zwischen ν und $\nu + \Delta\nu$. Diese Intensität wird bei verschiedenen Temperaturen gemessen und liefert ein Bild, das in Abbildung 1.2 dargestellt ist.

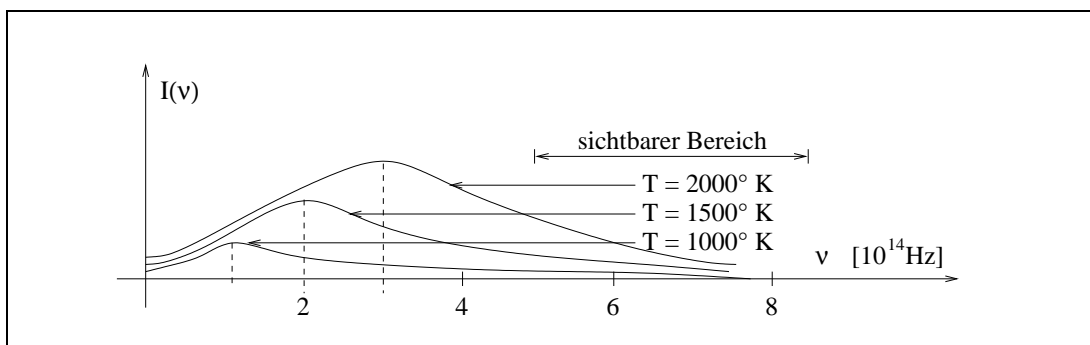


Abb. 1.2 Intensitätsverteilung der Hohlraumstrahlung

Wir erhalten folgende Charakteristika:

- (a) Die Intensität hängt von der Temperatur ab. Dies wird von der klassischen Theorie nicht geliefert, sie versagt an dieser Stelle.
- (b) Die emittierte Gesamtstrahlung

$$u(T) = \int_0^\infty I(\nu, T) d\nu \quad (1.1)$$

wächst mit der Temperatur. Das *Stefan-Boltzmannsche Gesetz* aus der Thermodynamik liefert eine Abhängigkeit $u \sim T^4$. Jedoch versagt die klassische Theorie bei dem Versuch, eine Proportionalitätskonstante zu bestimmen. Dazu sind Hypothesen über den atomaren Mechanismus der Emission und Absorption nötig.

- (c) Das Maximalstelle ν_{\max} von $I(\nu, T)$ der Intensität verschiebt sich linear mit der Temperatur, $\nu_{\max} \sim T$. Diese Beziehung liefert bereits das *Wien'sche Verschiebungsgesetz* (1893/94). Jedoch gelingt auch hier die Bestimmung einer Proportionalitätskonstanten erst mit der Kenntnis der atomaren Dynamik.

Wir wollen an dieser Stelle das Stefan-Boltzmannsche Gesetz herleiten. Die Erwärmung des Hohlzylinders in Abbildung 1.3 führt zu einer Veränderung der inneren Energie U und einer Verstärkung des Druckes p auf den Stempel.

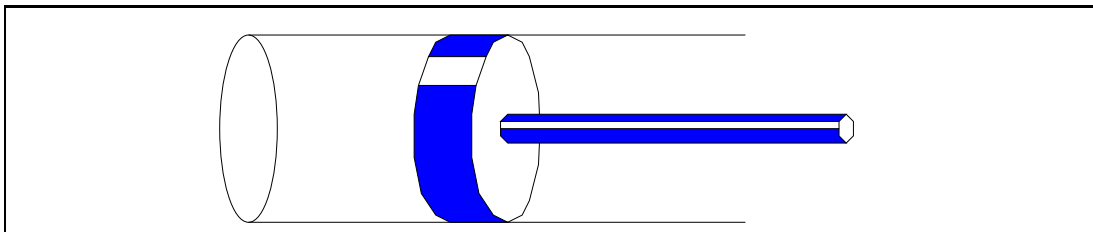


Abb. 1.3 Hohlzylinder mit Stempel, der erwärmt wird.

Aus der Thermodynamik wissen wir:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p. \quad (1.2)$$

Die innere Energie ist nun proportional zum Volumen, $U(T) = V \cdot u(T)$, ferner wirkt der Strahlungsdruck isotrop, also auf den Stempel mit einem Beitrag $p = u(T)/3$. Daraus ergibt sich

$$u = \frac{1}{3} \left(T \frac{du}{dT} - u \right) \Leftrightarrow T \frac{du}{dT} = 4u \Leftrightarrow \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \Leftrightarrow u(T) = \frac{u(T_0)}{T_0^4} T^4. \quad (1.3)$$

Die Proportionalitätskonstante ist damit noch nicht bestimmt.

1.1 Das Rayleigh-Jeans'sche Strahlungsgesetz

Wir wollen in diesem Abschnitt sehen, wie die klassische Thermodynamik die abgestrahlte Energiedichte eines Hohlraumes berechnet. Sie betrachtet dazu die Zustände stehender Wellen in einem Hohlraum, beispielsweise in einem Hohlwürfel der Kantenlänge a . Diese sind

$$\phi(x, y, z) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp(i \frac{\pi}{a} (n_x x + n_y y + n_z z)) \tag{1.4}$$

mit den Frequenzen $\nu = \frac{c}{2a} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$. Im (diskreten) Raum der Zahlen n_i ist der Abstand zum Ursprung also ein Maß für die Frequenz des Zustandes. Gesucht sind nun alle Zustände, deren Frequenz kleiner oder gleich einer vorgegebenen Maximalfrequenz ν ist, deren Zustandspunkte im n_i -Raum also innerhalb einer Kugel mit Radius $\frac{2\nu a}{c}$ liegen. Damit keine Doppelzählungen vorkommen, vereinbaren wir, daß die n_i nicht negativ sein dürfen. Um die Zahl Z dieser Zustände zu bestimmen, berechnen wir also das Volumen einer Achtelkugel:

$$Z = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\nu a}{c}\right)^3 = \frac{4\pi a^3}{3c^3} \nu^3. \tag{1.5}$$

Der differentielle Zuwachs in dieser Volumeneinheit $V = a^3$ ist

$$\frac{dZ}{V} = \frac{4\pi \nu^2}{c^3} d\nu. \tag{1.6}$$

Einen Faktor Zwei erhalten wir, da jedes Photon in einer stehenden Welle zwei Freiheitsgrade (Hin- und Rücklauf) besitzt. Die mittlere Energie \bar{E} eines jeden Photons ist

$$\bar{E} = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = k_B T, \quad k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \tag{1.7}$$

also erhalten wir das *Rayleigh-Jeans'sche Strahlungsgesetz*

$$I(\nu) d\nu = \frac{dZ}{V} \bar{E} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T d\nu$$

oder $I(\nu) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T. \tag{1.8}$

Dieses Gesetz ist allerdings nur brauchbar für kleine Frequenzen. Eine Gesamtstrahlung läßt sich nicht bestimmen, da das Integral für hohe Frequenzen divergiert. Wir sprechen hier von einer *Ultraviolett Katastrophe*. Sie steht in klarem Widerspruch zum Experiment.

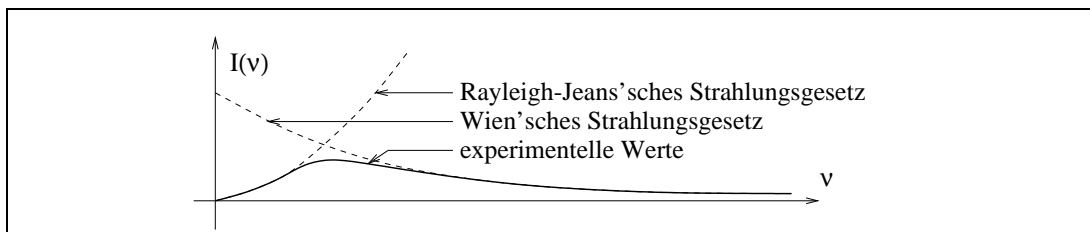


Abb. 1.4 Näherungen zum Strahlungsgesetz

Um diese Ultraviolett Katastrophe zu vermeiden, machte Wilhelm Wien 1896 die Annahme, daß für hohe Frequenzen die kontinuierliche Energieverteilung der Strahlung einer *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* der Gasmoleküle entspricht (barometrische Höhenformel):

$$I(\nu) = c_1 \nu^3 \exp\left(-\frac{c_2 \nu}{k_B T}\right). \quad (1.9)$$

1.2 Das Plancksche Strahlungsgesetz

Schwingende elektrische Ladungen senden Strahlung aus und können als harmonische Oszillatoren beschrieben werden. Max Planck postulierte im Jahre 1900, daß diese Abstrahlung (und Absorption) nur in *diskreten Werten* erfolgt:

Jeder Oszillator emittiert und absorbiert elektromagnetische Strahlung nur in diskreten „Energiebündeln“ (Quanten) der Größe $h\nu$.

Dabei ist das *Plancksche Wirkungsquantum* h eine universelle Naturkonstante:

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (1.10)$$

Um die Plancksche Strahlungsformel herzuleiten, nehmen wir für die Oszillatoren im Hohlraum, die die diskreten Energiezustände $E_n = nh\nu$ annehmen können, eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung an. Die Anzahl der Teilchen im Energiezustand E_n sei also

$$N_n = N_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad \text{mit } E_n = nh\nu. \quad (1.11)$$

Für die mittlere Energie \bar{E} aller Oszillatoren erhalten wir so

$$\bar{E} := \frac{\sum E_n \exp(-E_n/k_B T)}{\sum \exp(-E_n/k_B T)} = \frac{h\nu \sum n e^{-nx}}{\sum e^{-nx}} \quad \text{mit } x := \frac{h\nu}{k_B T}. \quad (1.12)$$

Die Summen laufen dabei von $n = 0$ bis $n = \infty$. Wir betrachten den Zähler als Parameterableitung der unendlichen geometrischen Reihe $\sum e^{-nx}$, die wiederum kompakt geschrieben werden kann:

$$\sum e^{-nx} = 1 + e^{-x} + (e^{-x})^2 + (e^{-x})^3 + \dots = (1 - e^{-x})^{-1}. \quad (1.13)$$

Dann gilt:

$$\bar{E} = h\nu \frac{-\frac{d}{dx} \sum e^{-nx}}{\sum e^{-nx}} = \frac{h\nu e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} (1 - e^{-x}) = \frac{h\nu}{e^x - 1} \quad (1.14)$$

oder mit der modifizierten Rayleigh-Jeans'schen Strahlungsformel ($k_B T$ wird hierbei durch das hier erhaltene \bar{E} ersetzt)

$$J(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{Plancksches Strahlungsgesetz}) \quad (1.15)$$

Aus diesem Planckschen Strahlungsgesetz ergeben sich die experimentellen Charakteristika (a) bis (c) wie folgt:

(i) Die Lage der Maximalstelle ν_{\max} :

$$0 = \frac{\partial I(\nu, T)}{\partial \nu} \Big|_{\nu_{\max}} = \quad (1.16)$$

$$= \left(\frac{24\pi h\nu^2}{c^3} (\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1) - \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right) (\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1)^{-2} \Big|_{\nu_{\max}}$$

liefert

$$x = 3(1 - e^{-x}) \quad \text{mit } x = \frac{h\nu}{k_B T}. \quad (1.17)$$

Numerisch erhalten wir neben $x = 0$ den Wert $x \approx 2.82144$ und damit

$$\lambda_{\max} T = \frac{hc}{2,82144 k_B} = 5.086 \cdot 10^{-3} m \cdot K. \quad (1.18)$$

(ii) Das Rayleigh-Jeans'sche Strahlungsgesetz für $h\nu \ll k_B T$:

$$\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \simeq 1 + \frac{h\nu}{k_B T} \Rightarrow I(\nu) \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^{-1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T. \quad (1.19)$$

(iii) Die Wien'sche Näherung für $h\nu \gg k_B T$:

$$\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \simeq \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \Rightarrow I(\nu) \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right). \quad (1.20)$$

(iv) Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz:

$$u(T) = \int_0^\infty I(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} =$$

$$\text{mit } x := \frac{h\nu}{k_B T} \Rightarrow dx = \frac{h}{k_B T} d\nu$$

$$= \frac{8\pi(k_B T)^4}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi(k_B T)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty x^3 e^{-x} \sum_{n=0}^\infty e^{-nx} dx =$$

$$= \frac{8\pi(k_B T)^4}{(hc)^3} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx = -\frac{8\pi(k_B T)^4}{(hc)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{\partial^3}{\partial n^3} \int_0^\infty e^{-nx} dx =$$

$$= -\frac{8\pi(k_B T)^4}{(hc)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{\partial^3}{\partial n^3} \left(\frac{1}{n}\right) = \frac{8\pi(k_B T)^4}{(hc)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{6}{n^4} =$$

$$= \frac{48\pi^5 (k_B T)^4}{90 (hc)^3} = \frac{8\pi^5 (k_B T)^4}{15 (hc)^3} = 7,5657 \cdot 10^{-16} \frac{J}{m^3 \cdot K^4} \cdot T^4. \quad (1.21)$$

1.3 Der Photoeffekt

In einem Experiment wird eine negativ geladene Metallkathode im Vakuum elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Frequenz und Intensität ausgesetzt. Wir stellen fest, daß sie entladen wird. Elektronen treten aus dieser Elektrode aus und lassen sich an der Anode, auf der sie auftreffen, als Strom messen. Polen wir dagegen um, so versiegt der Strom ab einer bestimmten Gegenspannung völlig. Diese Spannung entspricht der kinetischen Energie der Elektronen.

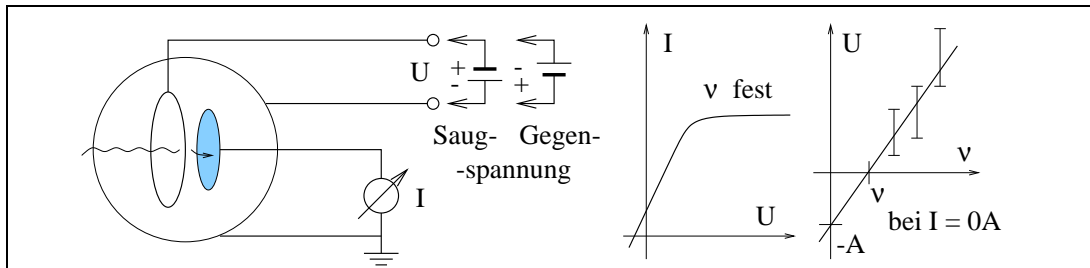


Abb. 1.5 Der Photoeffekt und seine Messung

Beobachtet wird:

- Der Stromfluß setzt schon nach weniger als 10^{-9} Sekunden, also quasi sofort nach dem Auftreffen der Strahlung ein.
- Das Metall emittiert die Elektronen nur, wenn die Frequenz der Strahlung eine bestimmte Schwellenfrequenz überschreitet.
- Bei konstanter Frequenz ist die Intensität der Elektronen (und damit der gemessene Strom) proportional zur Intensität der Strahlung.
- Die kinetische Energie der Elektronen ist proportional zur Frequenz (vermindert um die Schwellenfrequenz) und unabhängig von der Intensität.

Für diesen Effekt stellt die klassische Physik folgende Erklärungsmuster zur Verfügung:

- Sie erklärt die *Existenz* des Photoeffektes, da die Elektronen durch das elektromagnetische Feld der Strahlung *langsam* beschleunigt werden und austreten können. Sie erklärt aber nicht die Spontanität dieses Effektes.
- Sie erklärt (c).
- Sie erklärt (d) *nicht*, denn klassisch ist die kinetische Energie der Elektronen proportional zur Intensität und unabhängig von der Frequenz der einfallenden Strahlung.
- Sie läßt nicht erwarten, daß eine Grenzfrequenz existiert.

Als Lösung dieses Problems bot Albert Einstein 1905 folgende Hypothese an:

Quantenhypothese

Die auf die Metalloberfläche auftreffende elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν besteht aus diskreten „Energiebündeln“, auch „Quanten“ oder „Photonen“ genannt, von denen jedes eine Energie $h\nu$ besitzt.

Wir wollen prüfen, ob diese Hypothese die Beobachtungen erklärt:

- (a) Das Elektron absorbiert im Metall ein Photon mit der Energie $h\nu$ und kann damit sofort emittiert werden.
- (d) Um das Elektron aus der Metalloberfläche austreten zu lassen, benötigt man eine bestimmte „Austrittsenergie“ A :

$$E_{\text{kin}} = h\nu - A \quad (1.22)$$

Die Größe h ist dabei eine Konstante.

- (b) Das Photon muß eine *Schwellenenergie* $h\nu_0 = A$ überschreiten, damit $E_{\text{kin}} > 0$ wird und das Elektron austreten kann.
- (c) Jedes Photon regt im Mittel gleich viele Elektronen an.

Makroskopisch sind diese kleinen Quanteneffekte nicht beobachtbar, daher gilt dort weiterhin die klassische Physik. Wir können aber sehr wohl diesen Effekt für makroskopische Apparaturen verwenden. So ist der *Photomultiplier* eine Weiterentwicklung der Anordnung aus Abbildung 1.6:

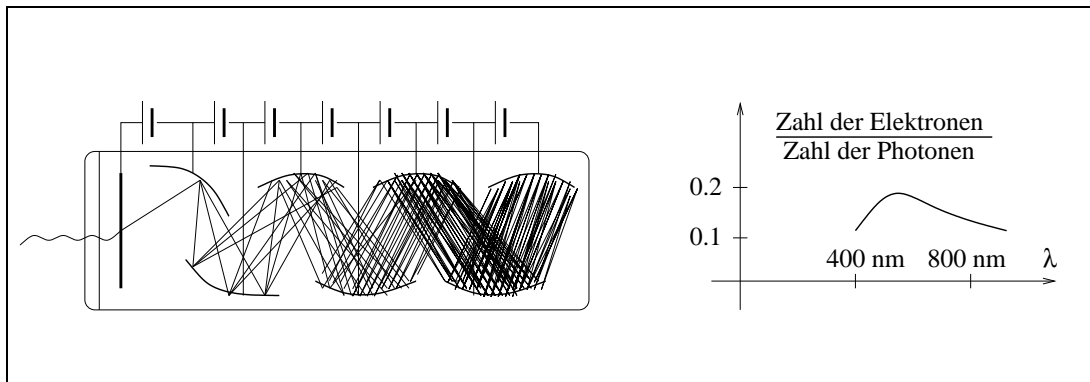


Abb. 1.6 Der Photomultiplier und seine spektrale Empfindlichkeit

Zwischen den einzelnen Platten liegt jeweils eine Spannung von 200 Volt. Dies führt dazu, daß jedes herausgeschlagene Elektron eine so hohe Energie erhält, daß es gleich mehrere Elektronen aus der nächsten Platte herauslösen kann. So verstärkt („multipliziert“) sich die Wirkung eines einzelnen Photons in meßbare Ströme, dieses kann also nachgewiesen werden: Typischerweise kommt auf der letzten Elektrode im einem Zeitintervall von 10^{-8} Sekunden eine Ladung von 10^{-13} Coulomb an, der Strom liegt daher bei etwa 10^{-5} Ampere, und an einem Außenwiderstand von 100 Ohm fällt eine Spannung von einigen Millivolt ab, die ohne weiteres gemessen werden kann.

Als Elektrodenmaterialien werden Alkalimetalle wie Natrium (Na), Kalium (K) oder Cäsium (Cs) mit sehr kleinen Schwellenenergien ($A < 2eV$) verwendet, auf diese wird Antimon (Sb) aufgedampft. Unter einer *Bialkalikathode* versteht man beispielsweise eine Kathode aus Kalium und Cäsium, auf die Antimon aufgedampft ist.

2. Der Dualismus „Welle – Teilchen“

Teilchen und Wellen besitzen grundsätzlich ein unterschiedliches Verhalten. Um dies zu erkennen, führen wir ein Experiment durch, das sogenannte „Doppelspalt-Experiment“, wobei wir zunächst in Gedanken die Versuchsanordnung mit zwei verschiedenen Arten von Objekten konfrontieren:

2.1 Das Doppelspalt-Experiment

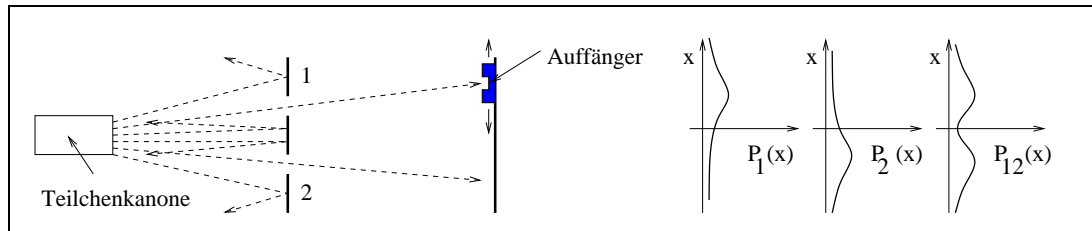


Abb. 2.1 Doppelspalt-Experiment mit Teilchen

Auf der linken Seite der Versuchsanordnung sei eine „Teilchenkanone“ aufgestellt, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit den Spalt 1 wie den Spalt 2 trifft. Diese Teilchen werden hinter den Spalten mit einem Teilchendetektor gemessen. Verdecken wir die Spalte, so können wir die Teilchenverteilung für jeweils einen Spalt messen. Diese entspricht jeweils einer Gaußschen Glockenkurve und werde mit $P_1(x)$ bzw. $P_2(x)$ bezeichnet, wobei x die räumliche Abweichung hinter dem Spalt meint. Es ist klar, daß sich für die Wahrscheinlichkeitsverteilung für *beide* Spalte die Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten ergibt,

$$P_{12}(x) = P_1(x) + P_2(x). \tag{2.1}$$

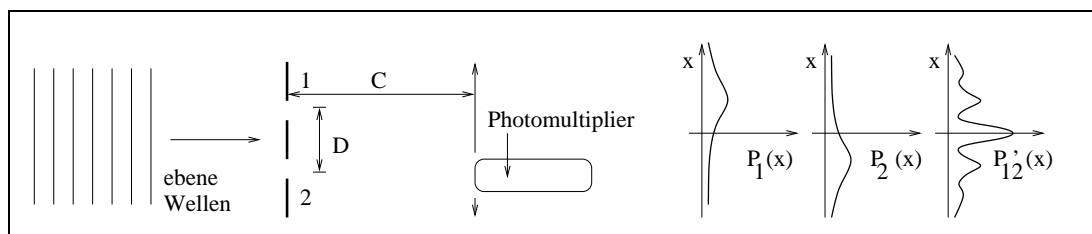


Abb. 2.2 Doppelspalt-Experiment mit Wellen

Nun lassen wir auf die Anordnung von links her ebene Wellen treffen. Aus der Optik wissen wir, daß sich an jedem Spalt, der genügend schmal ist, eine Kugelwelle $r^{-1}e^{i(kr-\omega t)}$, $\omega = 2\pi\nu$ bildet, und daß diese beiden Kugelwellen interferieren. Es ist

$$r_1 = r_0 - \frac{D}{2} \sin(\vartheta) = r_0 - \frac{Dx}{2C} \quad \text{und} \quad r_2 = r_0 + \frac{Dx}{2C}, \tag{2.2}$$

wobei D der Abstand der Spalte und $C \gg D$ der Abstand des Schirms von den Spalten ist. Für die Amplitude der Welle auf dem Schirm erhalten wir also

$$A(x) = \frac{e^{-i\omega t}}{r} (e^{ikr_1} + e^{ikr_2}) \approx 2 \frac{e^{i(kr_0-\omega t)}}{r_0} \cos\left(\frac{Dkx}{2C}\right). \tag{2.3}$$

Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung oder Intensität, die sich als Quadrat der Amplitude ergibt, erhalten wir nun ein völlig anderes Bild:

$$P'_{12}(x) = \frac{4}{r_0^2} \cos^2\left(\frac{Dkx}{2C}\right) = \frac{2}{r_0^2} \left(1 + \cos\left(\frac{Dkx}{C}\right)\right). \quad (2.4)$$

Wir wissen aus den tatsächlich durchgeführten Experimenten der Optik, daß sich das Licht in diesem Fall wie eine Welle verhält. Das Seltsame ist nun aber, daß sich das Licht auf dem Schirm in dieser Verteilung wiederum als Teilchen nachweisen läßt. Aber es wird noch seltsamer:

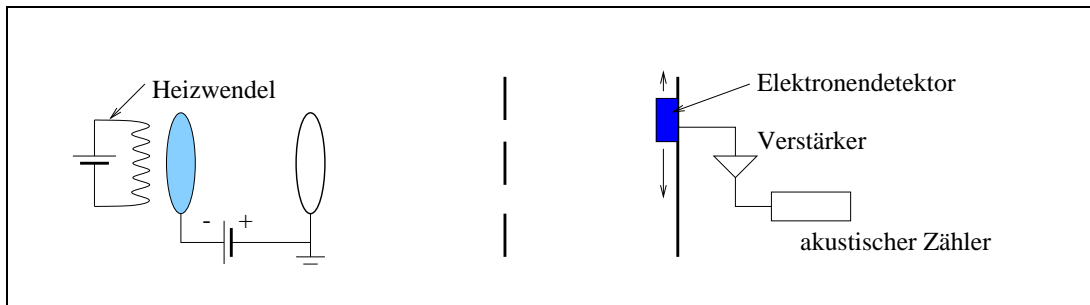


Abb. 2.3 Doppelspalt-Experiment mit Elektronen

Als Experiment (es wurde von Davisson und Germer zum ersten Mal durchgeführt) bestrahlen wir nun die linke Seite der Anordnung mit Elektronen, die wir bislang als Teilchen ansahen. Der auf dem Schirm angebrachte Teilchendetektor spiegelt jedoch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung wie in Gleichung (2.4) wider, also eine Interferenz. Halten wir die Hypothese aufrecht, daß Elektronen Teilchen sind, so ist logisch klar, daß jedes Elektron entweder durch den einen oder den anderen Spalt geht. Auch die beiden folgenden *Auswege* sind nicht haltbar:

- (1) Das Elektron geht zur Hälfte durch den ersten, zur anderen Hälfte durch den zweiten Spalt, oder
- (2) Das Elektron nimmt komplizierte Bahnen.

Wir müssen also das Teilchenbild verlassen und postulieren:

Dualismus-Postulat

Elektronen verhalten sich bei Wechselwirkung mit Materie wie lokale Pakete (=Teilchen). Die Verteilung dieser Pakete entspricht der Intensitätsverteilung einer Welle, die ihre Ausbreitung beschreibt.

Doch was sagt der „normale Menschenverstand“ dazu? Können wir nicht sogar messen, ob ein Elektron nun durch den einen oder den anderen Spalt getreten ist? Folgender Versuchsaufbau wäre denkbar:

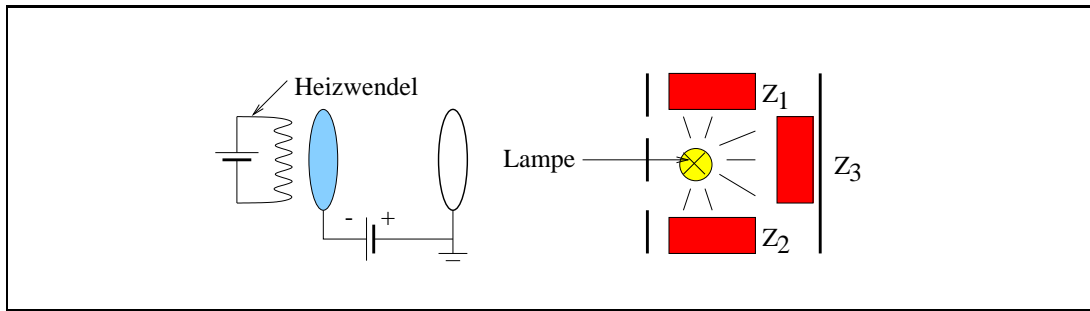


Abb. 2.4 Versuchsaufbau zur Koinzidenzmessung

Ergebnis dieses Experiments wäre: Wird das Elektron vom Zähler Z_3 nachgewiesen, so wird es *entweder* in Z_1 *oder* Z_2 ebenfalls nachzuweisen sein, niemals aber in beiden Zählern. Ist $P_1(x)$ die Wahrscheinlichkeit von $Z_1 \wedge Z_3$ und $P_2(x)$ die Wahrscheinlichkeit von $Z_2 \wedge Z_3$, So ist die Gesamtwahrscheinlichkeit $P_{12}(x)$ ein Maß für das Eintreffen von $(Z_1 \vee Z_2) \wedge Z_3 = (Z_1 \wedge Z_3) \vee (Z_2 \wedge Z_3)$ und damit gleich $P_1(x) + P_2(x)$, es tritt also keine Interferenz auf, im Gegensatz zum durchgeführten Experiment. Was ist falsch?

Werner Heisenberg wies darauf hin, daß die Messung der Teilchen an den Spalten selber den Meßprozeß derart stört, daß tatsächlich keine Interferenz mehr auftritt. Messen wir dies jedoch nicht, so können wir natürlich nicht sagen, welchen Weg das Elektron genommen hat. Er formulierte dies als erste Fassung seiner Unschärferelation:

Heisenbergsche Unschärferelation (erste Version):

Es ist unmöglich, einen Apparat zu konstruieren, der feststellt, durch welchen Spalt das Elektron getreten ist, ohne daß er gleichzeitig das Elektron so stört, daß keine Interferenz mehr stattfindet.

Wir halten fest:

1. Die Wahrscheinlichkeit P für ein Ereignis berechnet sich aus dem Quadrat einer (im allgemeinen komplexzahligen) *Wahrscheinlichkeitsamplitude* ϕ ,

$$P = |\phi|^2. \quad (2.5)$$

2. Wenn ein Ereignis auf zwei verschiedene disjunkte Weisen eintreten kann, dann ist

$$\phi_{12} := \phi_1 + \phi_2 \quad \text{und} \quad P = |\phi_{12}|^2 = |\phi_1 + \phi_2|^2. \quad (2.6)$$

3. Wenn ein Experiment durchgeführt wird, das eine Entscheidung erlaubt (ohne sie möglicherweise zu treffen), ob die eine oder andere Alternative gewählt wurde, dann ist die Interferenz gestört, und es gilt

$$P = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2 = P_1 + P_2. \quad (2.7)$$

2.2 Die de Broglie-Wellenlänge

Das Photon bewegt sich mit Lichtgeschwindigkeit und ist daher ein masseloses Teilchen. Aus der Relativitätstheorie leiten wir $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} = p \cdot c$ her, diese Energie ist aber gleichzeitig $E = h\nu$. Somit hängen Wellenlänge λ und Impuls p des Photons auf einfache Weise zusammen:

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (2.8)$$

In Analogie zu Gleichung (2.8) postulierte Louis de Broglie eine Beziehung zwischen Impuls und Wellenlänge massiver Teilchen,

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (\text{de Broglie-Wellenlänge}) \quad (2.9)$$

Diese Wellenlänge ist umgekehrt proportional zur Masse des Teilchens, also für makroskopische Teilchen so winzig, daß die Interferenzeffekte getrost vernachlässigt werden können.

2.3 Experimente mit der Röntgenröhre

Der Aufbau einer Röntgenröhre ist quasi eine Umkehrung der Versuchsanordnung zum Photoeffekt. In der Röhre schlagen Elektronen, die durch eine Hochspannung beschleunigt werden, Photonen aus der sogenannten *Antikathode* heraus. Mit diesen Photonen, die im hochfrequenten Bereich (Röntgenstrahlung) liegen, können wir arbeiten. Dies wollen wir in Form verschiedener Experimente tun.

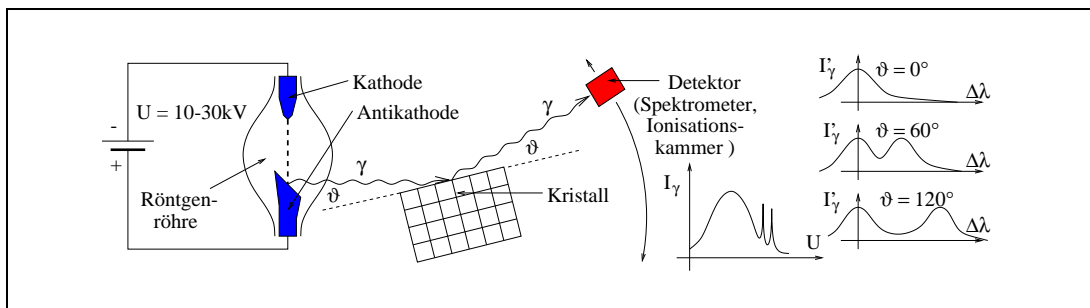


Abb. 2.5 Messung des Compton-Effektes

Beim *Compton-Effekt* trifft ein Photon auf ein Elektron. Dieses wird gestreut, was zu einer mehr oder weniger starken Impulsveränderung und damit Frequenzverschiebung führt. Da die Energien und damit die Geschwindigkeiten sehr hoch sind, ist eine relativistische Rechnung erforderlich. Das Quadrat der Energie des getroffenen Elektrons ist

$$\begin{aligned} m^2 c^4 + p^2 c^2 &= (m c^2 + E_\gamma - E'_\gamma)^2 = (m c^2 + h(\nu - \nu'))^2 \\ &= m^2 c^4 + h^2 \Delta\nu^2 + 2m c^2 h \Delta\nu \quad \Leftrightarrow \\ p^2 c^2 &= h^2 \Delta\nu^2 + 2m c^2 h \Delta\nu, \quad \text{andererseits} \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} p^2 c^2 &= (\vec{p}_\gamma - \vec{p}'_\gamma)^2 c^2 = p_\gamma^2 c^2 + p'^2_\gamma c^2 - 2p_\gamma c p'_\gamma c \cos \vartheta = \\ &= h^2 (\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos \vartheta) = h^2 (\Delta\nu^2 + 2\nu\nu' (1 - \cos \vartheta)) \end{aligned} \quad (2.11)$$

und damit

$$\Delta\lambda := \lambda' - \lambda = \frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu} = \frac{c\Delta\nu}{\nu\nu'} = \frac{h}{mc}(1 - \cos\vartheta) =: \lambda_C(1 - \cos\vartheta). \quad (2.12)$$

Dabei ist λ_C die *Compton-Wellenlänge*, die für ein Elektron den Wert $2,426\text{pm}$ besitzt. Um diesem Teilchencharakter die Wellennatur der Röntgenstrahlung gegenüberzustellen, wollen wir diese Strahlung an einem feinen Gitter streuen. Dazu verwenden wir ein Kristallgitter. Bezeichnet ϑ den *Glanzwinkel*, also den Winkel zwischen einer *Netzebene* des Kristalls und der einfallenden Strahlung, so wird unter demselben Winkel ähnlich wie beim Spiegel Strahlung emittiert. Die Elementarwellen erfahren durch die Reflexion einen Gangunterschied von $\Delta = 2d \sin\vartheta$, so daß wir einen Reflex erhalten, wenn

$$n\lambda = 2d \sin\vartheta \quad (\text{Bragg-Bedingung}) \quad \text{ist.} \quad (2.13)$$

Als Experiment lassen wir Röntgenstrahlung auf einen Kristall fallen und messen die einfallende Intensität mit Hilfe einer Ionisationskammer bei verschiedenen Glanzwinkeln.

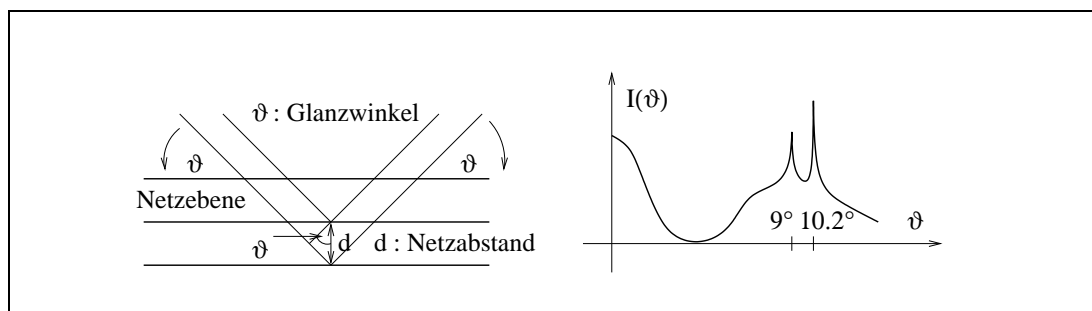


Abb. 2.6 Spektralanalyse der Röntgenstrahlung mittels Bragg-Reflexion

Die Bragg-Bedingung können wir verwenden, um die Intensität auch in Abhängigkeit von der Frequenz darstellen zu können. Dabei ist $d = 2,01 \cdot 10^{-10}\text{m}$ der Netzebenenabstand im verwendeten Kristall aus Lithiumfluorid. Wir tun dies für verschiedene Röhrensparnungen und erkennen neben zwei charakteristischen Linien auch das Auftreten einer minimalen Wellenlänge λ_{\min} . Diese hängt zusammen mit einer Maximalfrequenz ν_{\max} , die sich wiederum ergibt, da das Elektron der Energie eU höchstens Strahlung der Energie $h\nu_{\max} = eU$ anregen kann. Die charakteristischen Strahlungslinien sind charakteristisch für das Material der Antikathode, in unserem Fall Molybdän (Mo). Bei dem Reflex bei $9,2^\circ$ handelt es sich die K_α -Linie des Spektrums. Mit Hilfe des *Moseley'schen Gesetzes* $\nu_{K_\alpha} = a(Z - b)^2 \approx a(Z - 1)$ ließe sich hieraus die Ordnungszahl Z von Molybdän bestimmen.

Mit Hilfe eines Zirkonfilters vor dem Kollimator, der bestimmte Linien herausfiltert, die K_α -Linie aber passieren läßt, messen wir nun die Winkelverteilung der Reststrahlung. Es ergeben sich erste, zweite und höhere Ordnungen der charakteristischen Linien mit abnehmender Intensität.

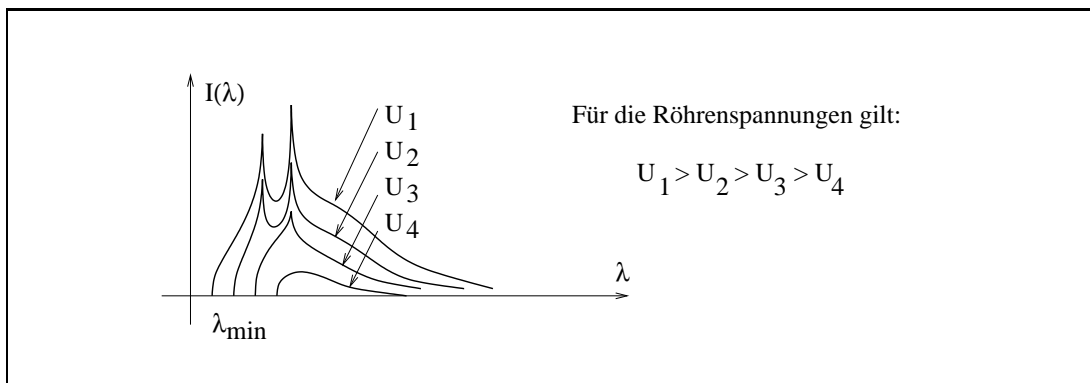


Abb. 2.7 Messung der charakteristischen Strahlung

Als nächstes wollen wir die Absorption von Röntgenstrahlung untersuchen. Wir setzen dabei an, daß eine Schicht der Dicke dx die Intensität um $dI = -\mu I(x)dx$ sinken läßt. Dabei ist μ der *lineare Absorptionskoeffizient*. Eine Integration über die Schichtdicke x liefert

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}. \quad (2.14)$$

Wir messen nun den Absorptionskoeffizienten μ in Abhängigkeit von der Röhrensparnung und damit der Maximalenergie der Strahlung.

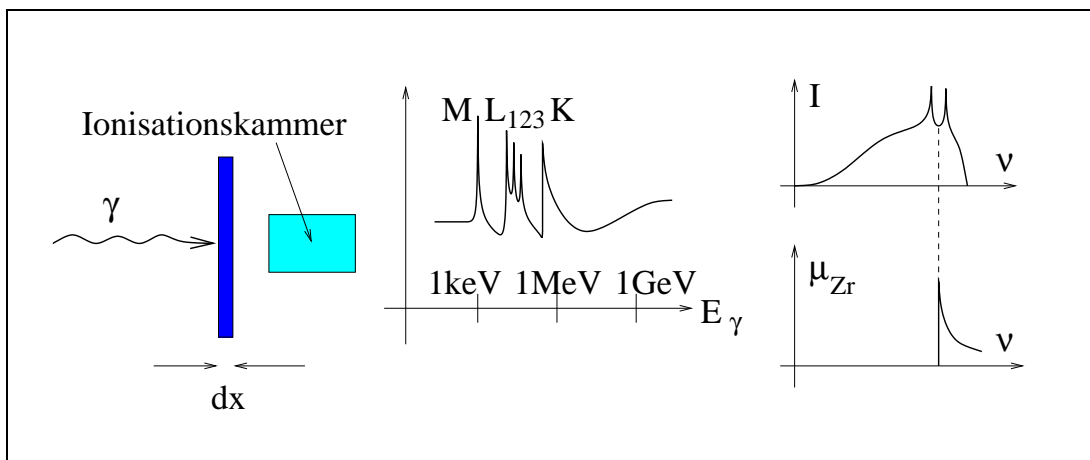


Abb. 2.8 Absorptionsmessung von Röntgenstrahlung und Filterwirkung

Während klassisch keine Abhängigkeit zu erwarten wäre, ergeben sich hier sogenannte *Absorptionskanten*, die den Energien entsprechen, bei denen es den Photonen gelingt, ein inneres Elektron aus dem Atom herauszuschlagen. Nun wird auch klar, wieso man Folien aus bestimmten Materialien als Filter benutzen kann: Man wählt die Absorptionskanten jeweils so, das ein Teil des Bremspektrums, also des Spektrums der von den in der Antikathode abgebremsten Elektronen erzeugten Strahlung, herausfällt, wie es der rechte Teil von Abbildung 2.8 zeigt.

Nachdem Bragg 1912 die nach ihm benannte Bedingung (Gleichung (2.13)) gefunden hatte, forderte im gleichen Jahr Max von Laue die beiden Physiker Friedrich und Knipping zu folgendem Experiment auf:

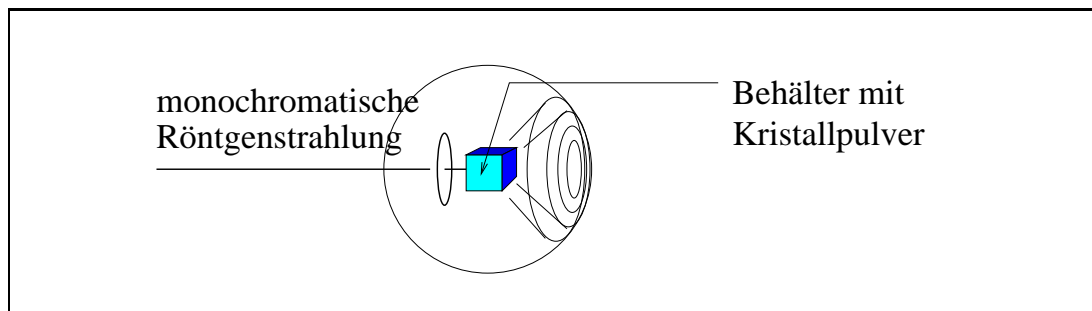


Abb. 2.9 Das Experiment von Laue

Monochromatische Röntgenstrahlung fällt auf ein Kristallpulver, die Winkelverteilung der gestreuten Strahlung wird auf einem photographischen Film um die Probe herum festgehalten. Ist die Braggsche Bedingung richtig, so gibt es immer einige wenige Kristalle, die genau die richtige Position zur einfallenden Strahlung einnehmen. Aus den Reflexen kann man dann auf verschiedene Netzebenenabstände im Kristall und damit auf seinen lokalen Aufbau schließen. Wir führen dieses Experiment statt mit einem photographischen Film mit einer fluoreszierenden Schicht auf einer Röhre durch, die die Probe umschließt, und beobachten kreisförmige Reflexe, wie in Abbildung 2.9 gezeigt.

2.4 Die Heisenbergsche Unschärferelation

Wir kehren wieder zurück zum Postulat am Ende von Abschnitt 2.1. An Einzelspalt und Gitter wollen wir sehen, was es heißt, nicht gleichzeitig Ort und Impuls messen zu können.

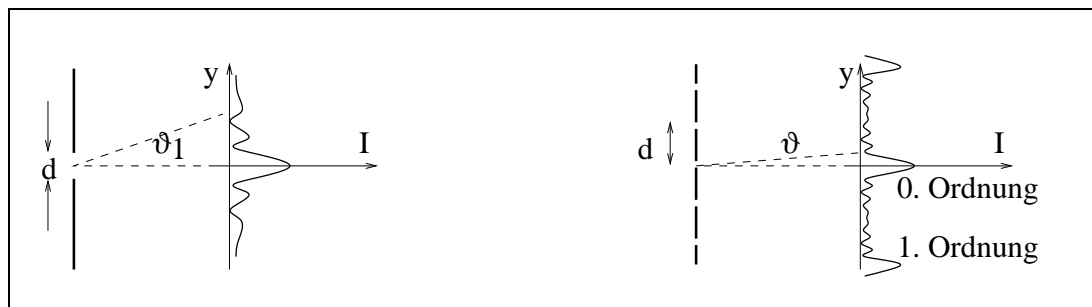


Abb. 2.10 Interferenzmuster an Einzelspalt und Gitter

Für einen Einzelspalt tritt das erste Minimum des Interferenzmusters bei einem Winkel ϑ_1 mit $\sin \vartheta_1 = \lambda/d$ auf, wobei d die Spaltbreite und λ die Wellenlänge der Strahlung ist. Wenn man diesen Winkel mit dem Impuls $\Delta p_y = p_0 \sin \vartheta_1 = p_0 \lambda/d$ des Photons in Beziehung setzt, um den es maximal abweichen kann, und wenn $\Delta y = d$ die Unschärfe in der Ortsbestimmung des Teilchens ist, so gilt

$$\Delta y \cdot \Delta p_y = p_0 \lambda = \frac{h}{\lambda} \lambda = h. \quad (2.15)$$

Das Gitter mit n Spalten hat eine Intensitätsverteilung

$$I = I_0 \frac{\sin^2(n\phi/2)}{\sin^2(\phi/2)} \quad \text{mit } \phi = nd \sin \vartheta, \quad (2.16)$$

wobei d diesmal den Abstand der Spalte meint. Es besitzt sein Maximum m -ter Ordnung bei $d \sin \vartheta = m \lambda$ und das benachbarte Minimum bei $nd \sin \vartheta = nm \lambda + \lambda$. Zwei Wellenlängen sind durch dieses Gitter voneinander zu trennen, wenn das Maximum der einen Wellenlänge λ auf das Minimum der anderen Wellenlänge λ' fällt, wenn also für den Gangunterschied $\Delta = n\phi$ gilt

$$\Delta = mn\lambda \quad \text{und} \quad \Delta = mn\lambda' + \lambda', \quad (2.17)$$

also

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\lambda - \lambda'}{\lambda'} = \frac{mn + 1}{mn} - 1 = \frac{1}{mn}. \quad (2.18)$$

Ist nun die Breite $L = nd \sin \vartheta$, mit der die Strahlung auf das Gitter trifft, gleichzusetzen mit der Ortsunschärfe Δx , und

$$\Delta p = \frac{h\Delta\nu}{c} \approx -\frac{h\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{h}{mn\lambda}, \quad (2.19)$$

gleichzusetzen mit der Impulsunschärfe, so gilt wiederum

$$\Delta x \cdot \Delta p = nd \sin \vartheta \frac{h}{mn\lambda} = h. \quad (2.20)$$

Ganz allgemein können wir also postulieren:

$$\Delta x_i \cdot \Delta p_i \sim h. \quad (\text{Heisenbergsche Unschärferelation}) \quad (2.21)$$

Mit Hilfe dieser Unschärferelation läßt sich nun schließlich auch die Größe eines Wasserstoffatoms abschätzen. Wir betrachten es nichtrelativistisch als ein System aus einer positiven Ladung (Proton) und einem negativ geladenen Elektron. Der Ort des Elektrons sei dabei über einen Bereich Δx „verschmiert“, der mittlere Abstand von Proton und Elektron also $\Delta x/2$. Nach der Unschärferelation ist $\Delta p \sim h/\Delta x$, damit die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\Delta x^2} \quad (2.22)$$

und die Gesamtenergie

$$E = T + V = \frac{h^2}{2m\Delta x^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\Delta x}. \quad (2.23)$$

Diese Energie besitzt ein Minimum bei $\Delta x_{\min} = 4\pi\epsilon_0 h^2 / me^2 = 0.528 \text{ \AA}$, an der sich das Elektron vorzugsweise aufhalten wird, und diese Minimalenergie ist die Bindungsenergie des Elektrons,

$$E(\Delta x_{\min}) = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0\Delta x_{\min}} = -13,6 \text{ eV}. \quad (2.24)$$

2.5 Die Quantisierung der elektrischen Ladung

Elektrolytische Versuche zeigen, daß die Ladung elektrischer Teilchen quantisiert sein muß. Aus der Stöchiometrie wissen wir die Molmassen verschiedener Elemente, also die Massen der Elemente (in Gramm), die einem Gramm Wasserstoff entsprechen. Die *Loschmidtzahl* $N_L = 6,022 \cdot 10^{23}$ gibt die Anzahl der Atome bzw. Moleküle pro Mol an. In einem Elektrolyseexperiment mit Silbernitrat ($Ag(NO_3)$) messen wir nun, welche Ladung bei der Abscheidung von einem Mol (einwertigem) Silber abfällt. Es ist dies

$$96486,7C \quad (= 1 \text{ Faraday}) \quad (\text{Faradaysches Gesetz}) \quad (2.25)$$

Damit können wir auf die Ladung des einzelnen Silberions schließen. Sie beträgt

$$e := \frac{1F}{N_L} \approx 1,6022 \cdot 10^{-19} C, \quad (2.26)$$

heißt *Elementarladung* und ist betragsmäßig gleich der Ladung eines Elektrons. Für dieses können wir eine *spezifische Ladung*, also eine auf die Masse des Elektrons bezogene Ladung im folgenden Experiment bestimmen:

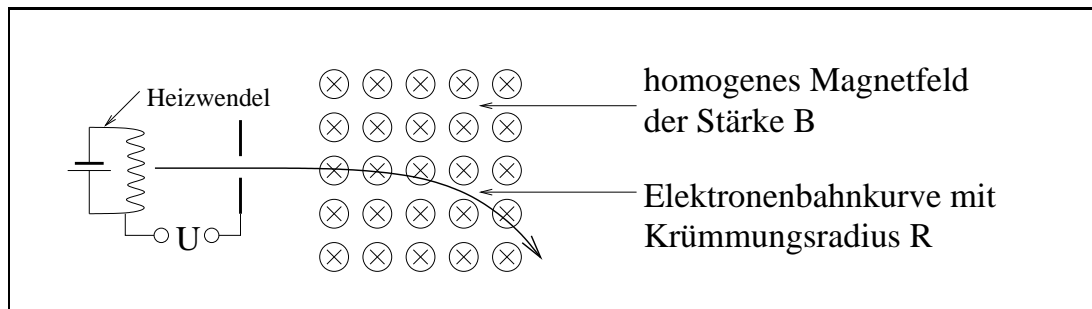


Abb. 2.11 Messung der spezifischen Ladung des Elektrons

Ein Elektron, das von einer Spannung U beschleunigt wird, tritt in ein homogenes Magnetfeld der Stärke B ein und beschreibt dort eine Kreisbahn mit dem Radius R . Aus Energie- und Drehimpulserhaltung,

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = eU \quad \text{und} \quad evB = \frac{m_e v^2}{R} \quad (2.27)$$

ergibt sich mit den Meßwerten

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2U}{B^2 R^2} = (1,758803 \pm 0,000005) \cdot 10^{11} \frac{C}{kg}. \quad (2.28)$$

Führen wir dasselbe für ein ionisiertes Wasserstoffatom (Proton) durch, so erhalten wir das, was das Faradaysche Gesetz erwarten lassen würde, nämlich

$$\frac{e}{m_P} = \frac{1F}{10^{-3} kg} \approx 9,6 \cdot 10^7 \frac{C}{kg}. \quad (2.29)$$

Für das Massenverhältnis ergibt sich also $m_p/m_e \approx 1837,5$, während die Ladungen aufgrund der elektrischen Neutralität des Wasserstoffs bis auf einen relativen Fehler von 10^{-7} als gleich angenommen werden können. Aus demselben Grunde wird in den „Grand Unified Theories (GUT)“ die Summe der Ladungen von Elemente einer Familie (also z.B. u- und d-Quark, Elektron und Neutrino) als Null angenommen.

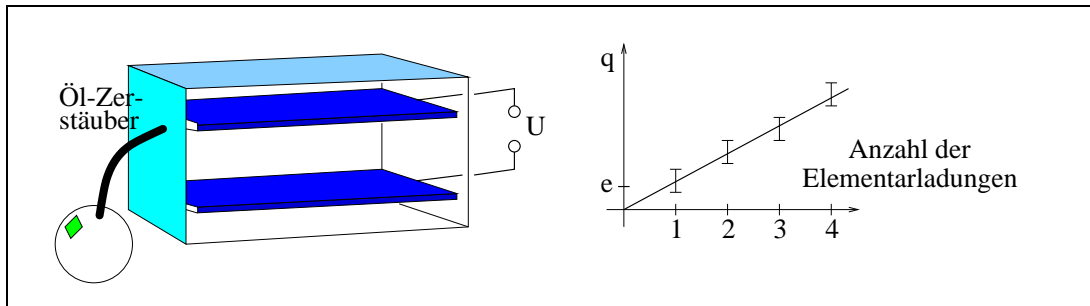


Abb. 2.12 Millikans Öltröpfchenversuch

Schließlich läßt sich die elektrische Elementarladung noch mit *Millikans Öltröpfchenversuch* bestimmen: Zufällig ionisierte Öltröpfchen fallen in einem reinen Schwerfeld, dem im zweiten Teil noch ein homogenes elektrisches Feld überlagert wird. Die Öltröpfchen werden dabei als Kugeln behandelt, die Luft als zu verdrängende Flüssigkeit. Aus der Strömungsmechanik (Stokes'sches Gesetz) erhalten wir ohne elektrisches Feld folgende Beschleunigungskraft:

$$F_z = (m_0 - m_L)g - 6\pi\eta r v = \frac{4\pi r^3}{3}g(\rho_0 - \rho_L) - 6\pi\eta r v. \quad (2.30)$$

Dabei ist m_0 die Masse des Tröpfchens, m_L diejenige der verdrängten Luft, ρ_i die jeweiligen Dichten, η die Viskosität der Luft, r der Radius und v die Geschwindigkeit des Tröpfchens. Ist das Tröpfchen eine Strecke weit gefallen, so befindet es sich in gleichförmiger Bewegung, es gilt $F_z = 0$. Dann ergibt sich ein Radius von

$$r = 3\sqrt{\frac{\eta v_0}{2(\rho_0 - \rho_L)g}}, \quad v = v_0 = \text{konstant.} \quad (2.31)$$

Schalten wir andererseits das elektrische Feld ein, so muß in diesem Gleichgewicht

$$qE = (m_0 - m_L)g + 6\pi\eta r v_E = 6\pi\eta r(v_0 + v_E) \quad (2.32)$$

gelten, die Messung beider Geschwindigkeiten für verschiedene Tröpfchen liefert nun ganzzahlige Vielfache einer festen Ladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19}C$, eben der Elementarladung. Professor Fairbanks in Stanford führte diesen Versuch mit supraleitenden Niobium-Kügelchen durch und behauptete im April 1985, dabei drittelzahlige Elementarladungen gefunden zu haben. In einem gleichgelagerten Versuch mit Eisenkügelchen konnte dies nicht bestätigt werden (Morpurgo). Zwar geht die Quantenchromodynamik, die die Wechselwirkung von Quarks beschreibt, von drittelzahligen Elementarladungen aus, diese sind jedoch in den Baryonen und Mesonen eingeschlossen (Konfinement), so daß sie nicht isoliert beobachtet werden können.

3. Die „alte Quantentheorie“

3.1 Das Bohrsche Atommodell

Ziel ist die phänomenologische Beschreibung der diskreten Energieniveaus *einfacher* Atome wie Wasserstoff, bei denen nur *ein* Valenzelektron existiert. Klassische Theorien sagen ein sehr instabiles System aus Elektron und Atomkern voraus, das in 10^{-10} Sekunden zerfallen ist und während dieser Zeit Energien über einen *kontinuierlichen* Frequenzbereich abstrahlt. Dies wird durch die experimentellen Daten grundsätzlich widerlegt. Um dieses Problem zu lösen, stellte Niels Bohr 1913 folgende Postulate auf:

Bohrsche Postulate:

- (A) Die Elektronen bewegen sich dergestalt auf Kreisbahnen, daß der Drehimpuls nur die folgenden *diskreten* Werte annehmen darf:

$$L = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.1)$$

mit $\hbar := h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{Js}$. Dabei strahlen sie trotz der nichtgeradlinigen Bewegung keine Energie ab, sie befinden sich in in einem *stationären Zustand*.

- (B) Die Elektronen können diskontinuierliche Übergänge zwischen diesen erlaubten stationären Bahnen machen, wobei sie eine Strahlung der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ mit

$$\hbar\omega = E_i - E_f \quad (3.2)$$

aussenden, wobei E_i (initial) die Energie des Anfangszustandes und E_f (final) die Energie des Endzustandes angibt.

Mit diesen Postulaten können wir das Wasserstoffatom rechnen. Wir gehen hierbei von einem schweren Kern aus, der ein Zentralfeld bewirkt. Zunächst muß ein Gleichgewicht zwischen Coulomb- und Zentrifugalkraft bestehen,

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (3.3)$$

Diese Gleichung kann noch nicht gelöst werden, da sie zwei freie Parameter r und v enthält. Hier greift das Bohrsche Postulat (A):

$$mvr = n\hbar \quad \Rightarrow \quad v^2 = \left(\frac{n\hbar}{mr}\right)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{(n\hbar)^2}{mr^3}. \quad (3.4)$$

Es ergibt sich

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} n^2 = r_B n^2 \quad \text{mit } r_B := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}. \quad (3.5)$$

r_B heißt *Bohrscher Radius* und läßt sich auch noch anders schreiben:

$$r_B = 2\pi\lambda_C\alpha^{-1} \quad \text{mit } \lambda_C = \frac{h}{mc} \text{ und } \alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}. \quad (3.6)$$

Dabei ist λ_C die Compton-Wellenlänge und α die *Feinstrukturkonstante*, die den festen Zahlenwert $\alpha \approx (137,036)^{-1}$ besitzt. Die Energie eines Elektrons auf einer so gegebenen Bahn ist nun

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{8\pi r_B n^2} = -\frac{1}{2}m\alpha^2 c^2 \frac{1}{n^2} =: -E_{\text{Ry}} \frac{1}{n^2}. \quad (3.7)$$

Die *Rydberg-Energie* $E_{\text{Ry}} = 13.6\text{eV}$ ist die Energie des Elektrons im Grundzustand, die wir bereits aus der Unschärferelation abschätzen konnten. Es ist zugleich die *Ionisationsenergie* des Elektrons, also die Energie, die notwendig ist, um dieses Elektron aus dem Grundzustand $n = 1$ in den Zustand mit $E = 0$ (und damit $n = \infty$) zu befördern. Die Gleichung (3.7) heißt auch *Balmersches Gesetz* und wurde bereits 1885 experimentell gefunden.

Aus den $\ddot{\text{U}}$ bergängen zwischen den stationären Zuständen, die durch n und n' bezeichnet werden, ergeben sich gemäß Postulat (B) die (Kreis-)Frequenzen der emittierten Strahlung als

$$\omega_{nn'} = \frac{1}{\hbar} E_{\text{Ry}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right). \quad (3.8)$$

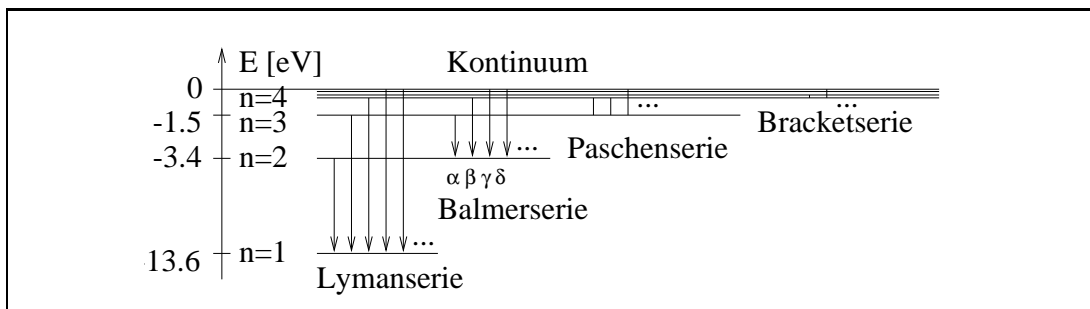


Abb. 3.1 Elektronenübergänge im Wasserstoffatom

Die möglichen $\ddot{\text{U}}$ bergänge sind in Abbildung 3.1 angedeutet. Sie werden je nach Endzustand in verschiedene *Serien* eingeteilt und lassen sich im Spektrum des Wasserstoffs tatsächlich so beobachten. Allerdings taucht nur die Balmer-Serie im sichtbaren Frequenzbereich auf, der etwa zwischen $375 \cdot 10^{12}\text{Hz}$ und $750 \cdot 10^{12}\text{Hz}$ liegt.

Gehen wir von der Zentralfeldnäherung ab und betrachten ein Atom mit endlicher Kernmasse M , so ergibt sich eine Korrektur der Rydberg-Energie. Die Elektronenmasse ist dann durch die *reduzierte Masse* $\mu = mM/(m + M)$ zu ersetzen, wir erhalten mit $M = 1836m$ also

$$E_{\text{Ry}}^{\text{korrr}} = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = \frac{\mu}{m} E_{\text{Ry}} \approx 0.9995 E_{\text{Ry}}. \quad (3.9)$$

Diese Korrektur führte über nunmehr mögliche Präzisionsmessungen zur Entdeckung des Deuteriums (^2H).

3.2 Die Sommerfeld-Wilsonsche Quantisierungsvorschrift

Das Bohrsche Postulat in Gleichung (3.1) läßt sich auf beliebige geschlossene „Bahnkurven“ verallgemeinern zur *Quantisierungsvorschrift nach Sommerfeld und Wilson*:

$$\oint p dq = n \cdot h. \quad (q \text{ bezeichnet hier die Ortsraumvariable}) \quad (3.10)$$

Man kann diese Quantisierungsvorschrift auch anschaulich verstehen, denn sie heißt nichts anderes, als daß sich längs der Bahnkurve, über die integriert wird, eine stehende Welle ausbildet, deren Wellenlänge durch die de Broglie-Wellenlänge des Teilchens gegeben ist.

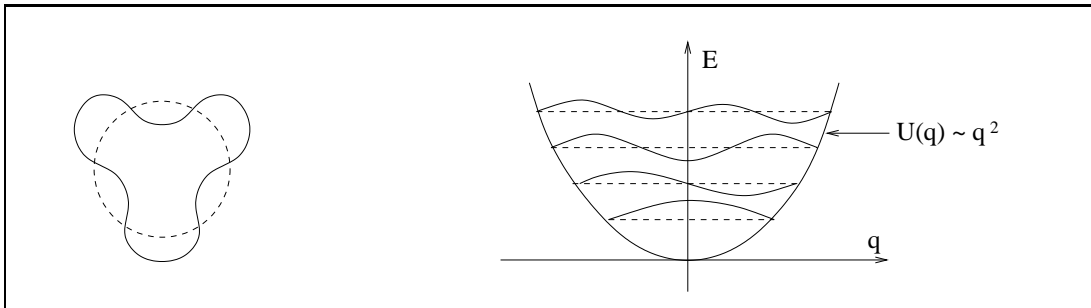


Abb. 3.2 Bahnkurve und stehende Welle für Atommodell und harmonischen Oszillator

Für das Wasserstoffatom gilt

$$\oint p dq = \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = mvr \int_0^{2\pi} d\varphi = nh \quad \Rightarrow \quad L = mvr = n\hbar. \quad (3.11)$$

Analoge Überlegungen lassen sich für den *harmonischen Oszillator* anstellen. Für ihn ist $E = (p^2 + m^2\omega^2 q^2)/2m$, wir fordern also

$$\oint \sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2} dq = nh \quad \Rightarrow \quad E = n\hbar\omega. \quad (3.12)$$

Wir werden später sehen, daß dies nicht so ganz richtig ist. Es trifft jedoch das qualitative Verhalten des harmonischen Oszillators.

3.3 Grenzen und Probleme der „alten Quantenmechanik“

Die „alte Quantenmechanik“ liefert keine Erklärungen für ...

- ... die relativen Intensitäten der verschiedenen Spektrallinien und damit die Übergangsraten zwischen den Energieniveaus,
- ... die Energiespektren von Atomen mit mehr als einem Valenzelektron,
- ... die „Feinstruktur“ der Energiespektren und
- ... das Verhalten von Atomen in äußeren, z.B. magnetischen Feldern.

3.4 Teilchen als Wellenpakete

Wir haben gesehen, daß sich Photonen wie auch massive Teilchen sowohl als Teilchen als auch als Welle darstellen ließen, und nannten dieses Phänomen „Dualismus“. Beim Photon ergaben sich aus $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ mit $m = 0$ die Energie und der Impuls zu

$$E = \hbar\omega, \quad p = \frac{\hbar}{\lambda} = \hbar k \quad \text{mit } k = 2\pi/\lambda \quad (\text{Wellenzahl}). \quad (3.13)$$

Entsprechend ließ sich die Ausbreitung des Photons, also des elektromagnetischen Feldes, als ebene Welle darstellen, $\psi(x, t) \sim e^{i(kx - \omega t)}$. Wir sagen auch, Wellen und Teilchenaspekt seien *komplementär*.

Bei *massiven* Objekten wie dem Elektron sind die Verhältnisse allerdings nicht so einfach. Massive Objekte oder Teilchen besitzen zwar auch Wellencharakter, wie das Experiment der Elektronenbeugung von Davisson und Germer zeigte, jedoch treten folgende Schwierigkeiten auf:

- (a) Ein Teilchen ist in einem kleinen Raumbereich lokalisiert, wohingegen die ebene Welle über den ganzen Raum erstreckt ist.
- (b) Die *Phasengeschwindigkeit* v der Welle ist gegeben als $v = \omega/k$, für ein massives Teilchen ergibt sich dann aber

$$v = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{m(\dot{x})c^2}{m(\dot{x})\dot{x}} = \frac{c^2}{\dot{x}} > c, \quad (3.14)$$

wobei $m(\dot{x})$ die relativistische Masse meint. Geschwindigkeiten, die über der Lichtgeschwindigkeit liegen, sind aber nach der speziellen Relativitätstheorie unphysikalisch. Vielmehr verlangen wir realistischerweise $v = \dot{x}$.

Diese Schwierigkeiten werden behoben, wenn wir für $\psi(x, t)$ eine Gruppe von Wellen, also ein *Wellenpaket* in einem bestimmten Bereich der Wellenzahl k verwendet. Dieses Paket kann im Ort x und Impuls $p = \hbar k$ lokalisiert werden. Wir beschreiben dies als Fourierintegral

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (3.15)$$

und nennen $g(k)$ die *Spektralverteilung*. Abbildung 3.3 gibt zwei Beispiele für feste Zeit t .

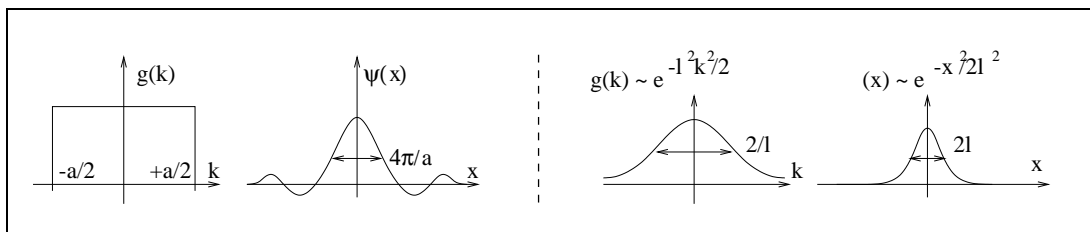


Abb. 3.3 Spektralverteilung und Wellenpaket: Zwei Beispiele

Damit ist Schwierigkeit (a) behoben. Auch für die Geschwindigkeit ergibt sich nun eine Lösung. Selbst wenn die Wellenberge weiterhin mit einer Phasengeschwindigkeit voraneilen, welche die Lichtgeschwindigkeit übersteigt, so bewegt sich das Wellenpakete als Ganzes doch langsamer. Diese *Gruppengeschwindigkeit* des Wellenpaketes ist differentiell gegeben (was natürlich nur für ein Wellenpaket einen Sinn macht) und liefert

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{pc^2}{\sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}} = \frac{pc^2}{E} = \frac{m(\dot{x})\dot{x}c^2}{m(\dot{x})c^2} = \dot{x}. \quad (3.16)$$

Welche Eigenschaften hat ein solches Wellenpaket? Als Beispiel wollen wir die Spektralverteilung

$$g(k) = \exp\left(-\frac{1}{2}\ell^2(k - k_0)^2\right) \quad (3.17)$$

behandeln, die in Abbildung 4.1 rechts dargestellt ist. Zum Zeitpunkt $t = 0$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \psi(x, 0) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikx - \frac{1}{2}\ell^2(k - k_0)^2) dk = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}\ell^2k^2 + (\ell^2k_0 + ix)k - \frac{1}{2}\ell^2k_0^2\right) dk = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}\ell^2\left(k - \left(k_0 + \frac{ix}{\ell^2}\right)\right)^2 + \frac{(\ell^2k_0 + ix)^2}{2\ell^2} - \frac{1}{2}\ell^2k_0^2\right) dk = \\ &= \frac{\sqrt{2\pi}}{\ell} \exp\left(\frac{1}{2\ell^2}(\ell^4k_0^2 + 2ixk_0\ell^2 - x^2 - \ell^4k_0^2)\right) \quad \text{und} \\ |\psi(x, 0)|^2 &= \frac{2\pi}{\ell^2} \exp\left(-\frac{x^2}{\ell^2}\right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Während $g(k)$ eine Gaußsche Glockenkurve der Breite $\Delta k = 2/\ell$ darstellte, besitzt $|\psi|^2$ die Breite $\Delta x = 2\ell$. Wir erkennen: Je breiter das Spektrum, d.h. je größer die Impulsunschärfe des Wellenpaketes, desto schmaler ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Ortsraum, also die Ortsunschärfe. Dies ist wieder ein Hinweis auf die Heisenbergsche Unschärferelation, die in diesem Fall $\Delta x \cdot \Delta p = \Delta x \cdot \hbar\Delta k = 4\hbar$ liefert. Was ergibt sich aber nun für Zeiten $t \neq 0$? Auch dies läßt sich in diesem Beispiel durchrechnen. Es ist $\hbar\omega = E = p^2/2m = \hbar^2k^2/2m$, also

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(ikx - \frac{i\hbar t}{2m}k^2 - \frac{1}{2}\ell^2k^2 + \ell^2k_0k - \frac{1}{2}\ell^2k_0^2\right) dk = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\left(\frac{\ell^2}{2} + \frac{i\hbar t}{2m}\right)k^2 + (\ell^2k_0 + ix)k - \frac{1}{2}\ell^2k_0^2\right) dk = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\ell'^2}{2}\left(k - \frac{\ell^2k_0 + ix}{\ell'^2}\right)^2 + \frac{(\ell^2k_0 + ix)^2}{2\ell'^2} - \frac{1}{2}\ell^2k_0^2\right) dk = \\ &= \frac{\sqrt{2\pi}}{\ell'} \exp\left(\frac{(\ell^2k_0 + ix)^2}{2\ell'^2} - \frac{1}{2}\ell^2k_0^2\right) dk. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Dabei haben wir $\ell'^2 := \ell^2 + i\hbar t/m$ gesetzt. Damit ist

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\left(\frac{(\ell^2 k_0 + ix)^2}{\ell'^2} - \ell^2 k_0^2\right) &= \\ &= \operatorname{Re}\left((\ell^4 k_0^2 + 2i\ell^2 k_0 x - x^2)\left(\ell^2 - \frac{i\hbar t}{m}\right) - \frac{1}{2}\ell^2 k_0^2\left(\ell^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2}\right)\right)|\ell'|^{-4} = \\ &= \ell^2\left(-x^2 + 2\frac{\hbar k_0}{m}xt - \frac{\hbar^2 k_0^2}{m^2}t^2\right)\left(\ell^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2}\right)^{-1} = -\frac{(x - v_g t)^2}{\ell^2(1 + \Delta^2(t))} \end{aligned} \quad (3.20)$$

mit $\Delta(t) := \hbar t/m\ell^2$ und der Gruppengeschwindigkeit $v_g = \hbar k_0/m$, also

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{2\pi}{\ell^2 \sqrt{1 + \Delta(t)}} \exp\left(-\frac{(x - v_g t)^2}{\ell^2(1 + \Delta^2(t))}\right). \quad (3.21)$$

Wir erkennen, daß die Breite $\Delta x = 2\ell\sqrt{1 + \Delta^2}$ mit der Zeit zunimmt, das Wellenpaket also „zerfließt“. Dieser Effekt ist umso geringer, je größer ℓ^2 ist. Ausgedehnte Wellenpakete zerfließen also langsamer als stark lokalisierte. Nun hat es den Anschein, als sei dies wiederum kein brauchbares Modell für ein Teilchen. Interpretieren wir jedoch $|\psi(x, t)|^2$ als Wahrscheinlichkeitsverteilung, so löst sich dieses Problem: Nach einiger Zeit nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, ein Teilchen an dem vorgeschriebenen Ort zu finden. Die Geschwindigkeit dieses Zerfließvorgangs, die *Ausdehnungsgeschwindigkeit*, ist zu Anfang des Zerfließens

$$\frac{2\ell\sqrt{1 + \Delta^2}}{t} \approx \frac{2\ell\Delta}{t} = \frac{2\hbar}{m\ell} = \frac{1}{\pi} \frac{\lambda}{\ell} v_g, \quad (3.22)$$

also wegen $\lambda < \ell$ (sonst wäre es kein „Wellenpaket“) stets kleiner als die Gruppengeschwindigkeit.

3.5 „Herleitung“ der Schrödingergleichung

Angeregt durch dieses Beispiel betrachten wir die Funktion

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \phi(p) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right) \quad (3.23)$$

für ein freies Teilchen mit $E = p^2/2m$ und bilden ihre zeitliche Ableitung,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \phi(p) E \exp\left(\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \phi(p) \frac{p^2}{2m} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, t). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Dieses ist die *Schrödingergleichung für ein freies Teilchen*. Sie folgt nicht direkt aus der klassischen Physik, da das Plancksche Postulat $E = \hbar\omega$ mit eingeflossen ist. Statt mit Gleichung (3.23) versuchen wir diese Gleichung durch den *Separationsansatz*

$$\psi(x, t) = \varphi(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (3.25)$$

zu lösen und erhalten die *eindimensionale Helmholtzgleichung* für $\varphi(x)$,

$$E\varphi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2}. \quad (3.26)$$

Als nächstes ergänzen wir die kinetische Energie $E = p^2/2m$ durch die potentielle Energie $U(x)$ und erhalten

$$E \cdot \varphi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)\right)\varphi(x). \quad (3.27)$$

Dies ist die *stationäre eindimensionale Schrödingergleichung*, die wir an dieser Stelle nur postulieren können. Eine Erweiterung auf drei Dimensionen liefert

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

Der Klammerausdruck auf der rechten Seite heißt *Energie- oder Hamiltonoperator*. E sind seine *Eigenwerte*, $\varphi(\vec{x})$ die zugehörigen *Eigenfunktionen*. Machen wir nun die Separation aus Gleichung (3.25) rückgängig, so erhalten wir die *allgemeinste zeitabhängige Schrödingergleichung*

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{x})\right)\psi(\vec{x}, t). \quad (3.29)$$

Sie hat folgende Eigenschaften:

- 1) Sie ist *linear* und *homogen* in ψ , mit ψ_1 und ψ_2 ist also auch $\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ Lösung dieser Differentialgleichung (vgl. Doppelspaltversuch und die dabei auftretenden Interferenzen).
- 2) Sie ist von *erster* Ordnung in der Zeit t . Sind also die Anfangsbedingungen $\psi(\vec{x}, t_0)$ gegeben, so legen diese die gesamte zeitliche Entwicklung des Systems fest.

3.6 Die Unschärferelation von Energie und Zeit

Wir gehen aus von der Heisenbergschen Unschärferelation von Ort und Impuls in ihrer einfachsten Ausformulierung, nämlich

$$\Delta x \cdot \Delta p > \hbar \quad (3.30)$$

(„ $>$ “ hier im Sinne einer Größenordnungsabschätzung). Aus der Impulsunschärfe ergibt sich für das freie Teilchen eine Energieunschärfe,

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \frac{p}{m} \Delta p, \quad (3.31)$$

und zugleich eine Unschärfe in der Laufzeit des Teilchens,

$$t = \frac{x}{v} = \frac{mx}{p} \quad \Rightarrow \quad \Delta t = \frac{m}{p} \Delta x. \quad (3.32)$$

Für das Produkt dieser Größen folgt daher

$$\Delta t \cdot \Delta E = \frac{m}{p} \Delta x \cdot \frac{p}{m} \Delta p = \Delta x \cdot \Delta p > \hbar. \quad (3.33)$$

Auch Energie und Zeit lassen sich also nicht gleichzeitig beliebig gut bestimmen. Ähnlich wie beim Bohrschen Atommodell kann auch hier damit abgeschätzt werden. Yukawa schätzte 1935 aus der Reichweite der Kernkräfte die Masse des π -Mesons ab, das diese Wechselwirkung vermittelte. Wir wollen dies nachvollziehen. Genauer behandelt wird dies in Kapitel 10.

Die (virtuelle, weil klassisch nicht gerechtfertigte) Emission eines π -Mesons erzeugt einen Energiedefekt $\Delta E \approx m_\pi c^2$. Dieser Effekt kann nur innerhalb einer Zeitspanne

$$\Delta t \approx \frac{\hbar}{\Delta E} \approx \frac{\hbar}{m_\pi c^2} \quad (3.34)$$

geschehen, ohne „aufzufallen“. In dieser Zeit kann das Meson maximal eine Strecke $c \cdot \Delta t$ zurücklegen, die als Reichweite der Kernkraft bekannt ist und den Wert $1,4 \cdot 10^{-15} m$ besitzt. Damit ist

$$m_\pi c^2 \approx \frac{\hbar c}{c \Delta t} \approx 2 \cdot 10^{-13} J \approx 130 MeV. \quad (3.35)$$

Der experimentelle Wert lag dann schließlich bei $140 MeV$.

Schließlich sagt die Unschärferelation noch etwas über die Unschärfe der Elektronenbahnen des „realistischen“ Bohrschen Modells aus. Die Radien waren gegeben als $r_n = n^2 \hbar / m c \alpha$. Von „Bahnen“ können wir allerdings erst sprechen, wenn wir den Ort bis auf eine Unschärfe

$$\Delta x \ll r_n - r_{n-1} \approx \frac{2n\hbar}{m c \alpha} \quad (3.36)$$

bestimmt haben. Dann gilt aber

$$\Delta E \approx \frac{p}{m} \Delta p = v \frac{\hbar}{\Delta x} \gg \frac{\alpha c}{n} \frac{m c}{2n} = \frac{\alpha^2 m c^2}{2} \frac{1}{n^2} = E_{\text{Ry}} \frac{1}{n^2}. \quad (3.37)$$

Die Energie einer solchen Messung würde das Elektron auf seiner Bahn entscheidend stören, da es seine Grundzustandsenergie überstiege. Elektronenbahnen im Atom sind also „verschmiert“.

4. Die Schrödingergleichung

4.1 Wahrscheinlichkeitsinterpretation von $\psi(x, t)$

Wir haben im letzten Kapitel die *Schrödingergleichung*

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right)\psi(x, t) \quad (4.1)$$

aufgestellt. Diese partielle Differentialgleichung beschreibt die physikalischen Zustände *eindeutig*. Die Funktion $\psi(x, t)$...

- ... ist im allgemeinen komplexwertig,
- ... ist groß, wo man das Teilchen bevorzugt erwartet und
- ... ist ansonsten klein.

Doch wie kann man dies quantitativ fassen? Eine Möglichkeit ist die

Interpretation von Max Born:

$$|\psi(x, t)|^2 dx = \psi^*(x, t)\psi(x, t)dx =: \rho(x, t)dx \quad (4.2)$$

ist definiert als Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t zwischen x und $x + dx$ zu finden. Da es sich *mit Sicherheit irgendwo* befinden wird, gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (\text{Normierungsbedingung}) \quad (4.3)$$

Die Erfüllung der Normierungsbedingung kann durch einen Faktor vor $\psi(x, t)$ erreicht werden. Voraussetzung ist jedoch, daß dieses Integral überhaupt einen endlichen Wert besitzt. Damit dies gilt, muß $\psi(x, t)$ für $|x| \rightarrow \infty$ stärker als der Kehrwert der Quadratwurzel abfallen, $\psi(x, t) \sim x^{-\frac{1}{2}-\epsilon}$. Aus demselben Grunde muß $\psi(x, t)$ eine stetige Funktion sein. Und schließlich ist noch zu beachten, daß die *Phase* der Funktion $\psi(x, t)$ durchaus physikalische Relevanz haben kann. Sie fällt zwar für eine Einzellösung ψ heraus. Hat man aber zwei Lösungen ψ_1 und ψ_2 , so ist auch $\psi = \alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ eine Lösung, und für $|\psi|^2$ wird die *relative* Phase dieser beiden Lösungen wichtig.

Die Normierungsbedingung ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn sie auch zeitlich erhalten bleibt. Wir verwenden die Schrödingergleichung (4.1) und ihr komplex Konjugiertes

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t}(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right)\psi^*(x, t), \quad (4.4)$$

um die zeitliche Änderung von $\rho(x, t)$ zu bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi - U \psi^* \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U \psi^* \psi \right) = \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right) = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad \text{oder} \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0. \quad (\text{Kontinuitätsgleichung der Wahrscheinlichkeit}) \quad (4.6)$$

Dabei ist

$$j(x, t) := \frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x}(x, t) \psi(x, t) - \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi}{\partial x}(x, t) \right) \quad (4.7)$$

die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*. Die Integration über x liefert nun wegen $j(x, t) \sim x^{-\frac{1}{2}-\epsilon} x^{-\frac{1}{2}-\epsilon-1} = x^{-2-2\epsilon}$ schließlich

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, t) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial j}{\partial x}(x, t) dx \sim \frac{1}{x^{2+2\epsilon}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0. \quad (4.8)$$

Dagegen liefert die Integration über ein endliches Intervall $[a, b]$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_a^b \rho(x, t) dx = - \int_a^b \frac{\partial j}{\partial x}(x, t) dx = j(a, t) - j(b, t). \quad (4.9)$$

Wir haben somit gezeigt, daß die Funktion $\psi(x, t)$, die wir künftig *Wellenfunktion* nennen wollen, in der Lage ist, ein System von Teilchen statistisch zu beschreiben.

4.2 Erwartungswerte und Darstellungen

Aus der Auswertung von Meßergebnissen kennen wir die *diskreten Meßwahrscheinlichkeiten* einer Größe f ,

$$\langle f \rangle = \sum_k f_k p_k / \sum_k p_k \quad \text{mit } p_k := \lim_{N \rightarrow \infty} N_k / N. \quad (4.10)$$

Dabei ist N_k die relative Häufigkeit eines Ergebnisses f_k für f und $N = \sum_k N_k$ die Gesamtzahl der Messungen, die möglichst groß gewählt wird.

Analog hierzu definieren wir für die Größe $f(x)$ einen *Erwartungswert*

$$\langle f(x) \rangle := \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \rho(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) f(x) \psi(x, t) dx. \quad (4.11)$$

Doch es reicht noch nicht, Funktionen des Ortes zu betrachten. Vielmehr benötigen wir noch eine Definition des Erwartungswertes für den Impuls. Hierzu übertragen wir die klassische Beziehung $p = m\dot{x}$ auf die Erwartungswerte und definieren so

$$\begin{aligned}\langle p \rangle &= m \frac{d}{dt} \langle x \rangle = m \frac{d}{dt} \int \psi^* x \psi dx = m \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} (x, t) x \psi(x, t) + \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx = \\ &= -\frac{im}{\hbar} \int \left(\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - U \psi^* \right) x \psi + \psi^* x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U \psi \right) \right) dx = \\ &= -\frac{i\hbar}{2} \int \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} x \psi - \psi^* x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) dx.\end{aligned}\quad (4.12)$$

Wir formen den ersten Teil des Integranden nun soweit um, daß keine Ableitungen von ψ^* mehr auftreten (wir hätten es auch andersherum machen können):

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} x \psi &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} x \psi \right) - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} x \frac{\partial \psi}{\partial x} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} x \psi - \psi^* \psi - \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + 2\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.\end{aligned}\quad (4.13)$$

In der totalen Ableitung steht ein Term, der sich an den Grenzen wie $x^{-1-2\epsilon}$ verhält, also dort verschwindet. Damit bleibt

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi}{\partial x}(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \hat{p} \psi(x, t) dx.\quad (4.14)$$

Dabei ist

$$\hat{p} := -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\quad (4.15)$$

die *Ortsdarstellung des Impulsoperators*. Für Funktionen des Impulses ergeben sich die Erwartungswerte

$$\langle g(p) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) g(\hat{p}) \psi(x, t) dx,\quad (4.16)$$

wobei $g(\hat{p})$ als Operator zu verstehen ist, der sich über die Taylorreihe von $g(p)$ definiert. Abschließend betrachten wir die fouriertransformierte Form des Impulserwartungswertes (vgl. Gleichung (3.16)). Für feste Zeit sei

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) dp \quad \text{und} \quad (4.17)$$

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right) dx.\quad (4.18)$$

Dann gilt das *Parsevalsche Theorem*,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p)\phi(p)dp &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \exp(-\frac{i}{\hbar}px)dx dp = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p) \exp(-\frac{i}{\hbar}px)dp dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \end{aligned} \tag{4.19}$$

wie auch

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x}(x)dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) \frac{\partial}{\partial x}(\exp(\frac{i}{\hbar}px))dp dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p)p \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \exp(\frac{i}{\hbar}px)dx dp = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p)p\phi(p)dp. \end{aligned} \tag{4.20}$$

Hieraus können wir schließen, daß $\phi(p)$ ebenfalls eine Wellenfunktion ist, und zwar eine Wellenfunktion im Impulsraum (p -Raum). $|\phi(p)|^2$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit Impuls p zu finden. Diese beiden Wellenfunktionen lassen sich zu jedem Zeitpunkt t ineinander überführen,

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p, t) \exp(\frac{i}{\hbar}px)dp \tag{4.21}$$

(und umgekehrt), so daß wir eine *völlige Symmetrie* zwischen Orts- und Impulsraum erhalten. Im Impulsraum erhalten wir beispielsweise

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p, t) \hat{x} \phi(p, t)dp \quad \text{mit } \hat{x} := i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, \tag{4.22}$$

wobei \hat{x} die *Darstellung des Ortsoperators im Impulsraum* ist.

4.3 Bemerkungen zu Operatoren

Wir haben in den letzten beiden Abschnitten Operatoren eingeführt und wollen uns nun hier ein paar grundsätzliche Gedanken dazu machen. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Zahlen (c -Zahlen oder „classical numbers“) sind Operatoren nicht immer vertauschbar. Für zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} definieren wir einen *Kommutator*

$$[\hat{A}, \hat{B}]_- := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = -[\hat{B}, \hat{A}]_-. \tag{4.23}$$

Beispielsweise können wir den Kommutator von Orts- und Impulsoperator betrachten. Er besitzt einen konstanten Wert, den wir erhalten, wenn wir diesen Kommutator auf eine beliebige Testfunktion $\psi(x, t)$ wirken lassen:

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}]_- \psi(x, t) &= \hat{x}(\hat{p}(\psi(x, t))) - \hat{p}(\hat{x}(\psi(x, t))) = \\ &= x(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}(x, t)) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x\psi(x, t)) = i\hbar\psi(x, t), \end{aligned}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}]_- = i\hbar. \quad (4.24)$$

Diese Relation heißt *fundamentaler Kommutator von x und p* . Sie verknüpft die beiden kanonischen Größen miteinander und stellt den tieferen (mathematischen) Grund für die Unschärfe zwischen Ort und Impuls dar.

Die Erwartungswerte von Ort und Impuls sind reell. Solche Operatoren werden als *selbstadjungiert* oder *hermitesch* bezeichnet. Was bedeutet das für einen solchen Operator \hat{A} ?

$$\langle \hat{A} \rangle^* = \left(\int \psi^* \hat{A} \psi dx \right)^* = \int (\hat{A} \psi)^* \psi dx \stackrel{!}{=} \int \psi^* \hat{A} \psi dx = \langle \hat{A} \rangle, \quad (4.25)$$

Definieren wir eine *Adjunktion* durch

$$\psi^* \hat{A}^\dagger := (\hat{A} \psi)^*. \quad (4.26)$$

so muß $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ sein, insbesondere also $\hat{x}^\dagger = \hat{x}$ und $\hat{p}^\dagger = \hat{p}$.

Schließlich können wir den Hamiltonoperator in Gleichung (3.30) durch den Impulsoperator ausdrücken:

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad \hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (4.27)$$

Damit ist dann aber

$$\hat{H} := -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x) = \hat{H}^\dagger. \quad (4.28)$$

Hier spiegelt sich eine Beziehung zwischen klassischen Größen und Operatoren wider:

Bohrsches Korrespondenzprinzip:

Die klassische Mechanik erhält man dadurch, daß man für die auftretenden Operatoren c-Zahlen einsetzt (und umgekehrt).

4.4 Die klassische Physik als Grenzfall der Quantenmechanik

Die Quantenmechanik beschreibt, wie wir gesehen haben, mikroskopische Systeme mit Ausdehnungen, die im Ångstrombereich liegen ($10^{-10}m$). Dagegen gilt im makroskopischen Bereich weiterhin die klassische Physik. Zu erwarten ist also, daß die Quantenmechanik für große Ausdehnungen in die klassische Physik übergeht. Als Beispiel betrachten wir das Bohrsche Atommodell, wobei das Elektron einen fiktiven Radius von $1mm$ habe. Dieser Radius wird für etwa $n = 5000$ erreicht. Für große Quantenzahlen n sollte die Quantenmechanik also in die klassische Physik übergehen. Wegen

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} = \frac{n^2 + 2n + 1 - n^2}{n^2(n+1)^2} \approx \frac{2n}{n^4} = \frac{2}{n^3} \quad (4.29)$$

und unter Ausnutzung von $r = \hbar n^2 / m c \alpha$, also $n = \sqrt{m c \alpha r / \hbar}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{2E_{\text{Ry}}}{\hbar n^3} = \frac{m c^2 \alpha^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar^3}{m^3 c^3 \alpha^3 r^3}} = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar^3 m^2 c^4 \alpha^4}{\hbar^2 m^3 c^3 \alpha^3 r^3}} = \sqrt{\frac{\hbar c \alpha}{m r^3}} = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r^3}}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Diese Kreisfrequenz erhalten wir auch klassisch:

$$\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} = \frac{m r^2}{r} \Rightarrow \omega = \frac{v}{r} = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r}} = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r^3}}. \quad (4.31)$$

Sind die Erwartungswerte die Größen, welche das makroskopische Verhalten beschreiben? Wie ist ihre Zeitabhängigkeit? Wir benutzen die Schrödinger-Gleichung, um diese Zeitabhängigkeit zu bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle, && \text{vgl. (4.12)} \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= -i\hbar \frac{d}{dt} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = -i\hbar \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x} \right) dx = \\ &= \int \left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + U \psi \right) \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - U \psi \right) \right) dx = \\ &= - \int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \psi dx. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Ehrenfestsches Theorem:

Die Bewegungsgleichungen für die Erwartungswerte ähneln denjenigen der klassischen Physik.

Es ist allerdings

$$\left\langle \frac{dU}{dx} \right\rangle \neq \frac{d}{d\langle x \rangle} U(\langle x \rangle). \quad (4.33)$$

Jedoch können wir $K(x) := -dU(x)/dx$ um die Stelle $x = \langle x \rangle$ entwickeln:

$$\begin{aligned} K(x) &\approx K(\langle x \rangle) + (x - \langle x \rangle) K'(\langle x \rangle) + \frac{1}{2!} (x - \langle x \rangle)^2 K''(\langle x \rangle), \quad \text{also} \\ \langle K(x) \rangle &\approx K(\langle x \rangle) + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 K''(\langle x \rangle) \quad \text{mit } (\Delta x)^2 := \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Dabei benutzen wir

$$\langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0. \quad (4.35)$$

Der quadratische Term ist zu vernachlässigen, wenn sich $U(x)$ im Aufenthaltsbereich des Teilchens, der durch Δx beschrieben wird, nur wenig ändert. In diesem Fall läßt sich auch der Ort x durch seinen Erwartungswert $\langle x \rangle$ ersetzen.

4.5 Dreidimensionale Verallgemeinerung

Wir wollen die bisherigen Gleichungen auf drei Raumdimensionen erweitern und damit gewissermaßen dieses Kapitel auch abschließen. Wir halten fest:

Jedes physikalische System wird durch eine Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ beschrieben. Diese Funktion ist Lösung der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{x}, t) = \hat{H}\psi(\vec{x}, t) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x), \quad (4.36)$$

die sich durch Separation der Zeit durch den Ansatz $\psi(\vec{x}, t) = \varphi(\vec{x}) \exp(-\frac{i}{\hbar}Et)$ in die Eigenwert- oder stationäre Schrödingergleichung

$$E\varphi(\vec{x}) = \hat{H}\varphi(\vec{x}) \quad (4.37)$$

verwandeln läßt. Der Erwartungswert E , eine c-Zahl, ist eine experimentell beobachtbare Größe, eine *Observable*. Sie ist zugleich Erwartungswert des Hamiltonoperators \hat{H} :

$$E = E \int \varphi^*(\vec{x})\varphi(\vec{x})d^3x = \int \varphi^*(\vec{x})E\varphi(\vec{x})d^3x = \int \varphi^*(\vec{x})\hat{H}\varphi(\vec{x})d^3x = \langle \hat{H} \rangle. \quad (4.38)$$

Physikalisch brauchbare Wellenfunktionen $\psi(\vec{x}, t)$ müssen *quadratintegrabel* sein, d.h. $\int |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x$ muß einen endlichen Wert besitzen. $|\psi(\vec{x}, t)|^2$ ist dabei die Wahrscheinlichkeit, das betreffende Teilchen zum Zeitpunkt t am Ort \vec{x} zu finden. Definieren wir $\phi(\vec{p}, t)$ durch

$$\psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\vec{p}, t) \exp(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x})d^3p, \quad (4.39)$$

so ist $|\phi(\vec{p}, t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit, das betreffende Teilchen zum Zeitpunkt t mit einem Impuls \vec{p} anzutreffen. Die beiden Wellenfunktionsdarstellungen sind symmetrisch zueinander, wir sprechen von der Orts- und Impulsraumdarstellung. Ort und Impuls selbst schreiben sich als Operatoren:

$$\begin{aligned} \hat{\vec{x}} = \vec{x} & \quad \hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla & \text{im Ortsraum,} \\ \hat{\vec{x}} = i\hbar\nabla_p & \quad \hat{\vec{p}} = \vec{p} & \text{im Impulsraum.} \end{aligned} \quad (4.40)$$

Es gelten für die Operatorkomponenten die Kommutatorrelationen

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j]_- = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{x}_i, \hat{x}_j]_- = 0 \quad \text{und} \quad [p_i, p_j]_- = 0. \quad (4.41)$$

Allgemein müssen sich alle klassischen Größen als *Operatoren* ausdrücken lassen. Und schließlich haben wir den Begriff „Wellenpaket“ als ein Bild für das Teilchen selbst aufgegeben. In Zukunft beschreibt $\psi(\vec{x}, t)$ lediglich die Wahrscheinlichkeit, ohne daß das Teilchen selbst aus Wellen aufgebaut ist.

5. Eindimensionale Probleme

In diesem Kapitel soll die Schrödingergleichung für eine Raumdimension und verschiedene Formen der potentiellen Energie, die in diesem Kapitel kurz als Potential bezeichnet wird, gelöst werden.

5.1 Das freie Teilchen

Zunächst soll uns der einfachste Fall interessieren, in dem das Potential vollständig verschwindet. In diesen Fall ist

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x) = E\psi(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x) + k^2 \psi(x) = 0 \quad \text{mit } k^2 := \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (5.1)$$

(wir bezeichnen die stationäre Lösung hier auch mit ψ). Gelöst wird diese Differentialgleichung durch ebene Wellen,

$$\psi(x)e^{-i\omega t} = (Ae^{ikx} + Be^{-ikx})e^{-i\omega t}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}. \quad (5.2)$$

Dabei beschreibt der erste Anteil vorwärts- der andere zurücklaufende Wellen. Randbedingungen sind keine vorhanden. Auch die Normierung wird schwierig, da die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu finden, an allen Orten x gleich ist. Im konkreten Fall geht man daher zu Wellenpaketen über,

$$\psi(x) = \int A(k)e^{ikx} dk. \quad (5.3)$$

5.2 Das Teilchen im unendlich tiefen Potentialgraben

Als nächstes betrachten wir eine Potentialform

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < L, \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.4)$$

Da die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen außerhalb des Potentialtopfes zu finden, aus anschaulichen Gründen verschwindet, und da die Wellenfunktion andererseits stetig sein muß, fordern wir als Randbedingung $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Der Ansatz für den Innenraum ist

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (5.5)$$

Wir erhalten $0 = \psi(0) = A + B$, also $B = -A$ oder

$$\psi(x) = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iA \sin(kx) \quad (5.6)$$

sowie $0 = \psi(L) = 2iA \sin(kL)$ und folglich $kL = n\pi$ mit $n \in \mathbb{N}$. Die Lösung besteht also aus Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ zu Eigenwerten E_n ,

$$\psi_n(x) = C_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (5.7)$$

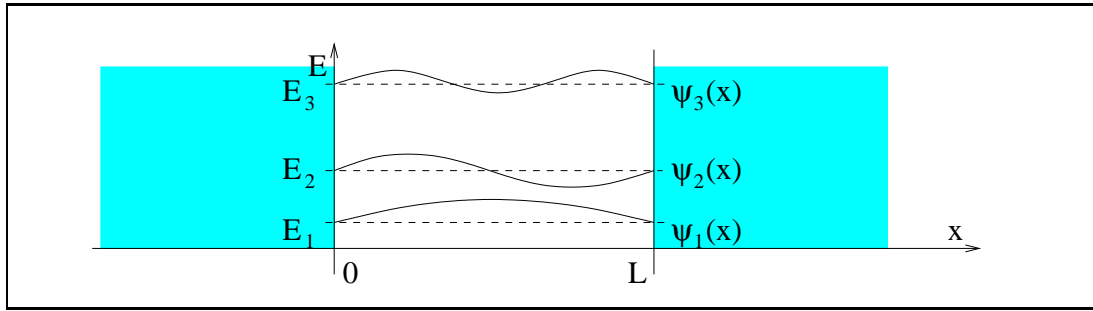


Abb. 5.1 Energieniveaus und Wellenfunktionen für den Potentialgraben

Mit Hilfe der Normierung bestimmen wir C_n :

$$1 = \int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = |C_n|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = |C_n|^2 \cdot \frac{L}{2} \Rightarrow C_n = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{i\alpha}. \quad (5.8)$$

Die Nullpunktsenergie $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2$ entspricht genau der durch die Unschärferelation vorausgesagten. Wählen wir nämlich $\Delta x = L$ und $\Delta p = 2p$, so ergibt sich

$$\Delta x \cdot \Delta p = 2Lp \geq h \Leftrightarrow p \geq \frac{h}{2L} = \frac{\pi \hbar}{L} \Rightarrow E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (5.9)$$

Die Eigenfunktionen sind ferner orthonormal:

$$\begin{aligned} \int_0^L \psi_n^*(x) \psi_{n'}(x) dx &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n'\pi x}{L}\right) dx = \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L \left(\cos\left(\frac{(n-n')\pi x}{L}\right) - \cos\left(\frac{(n+n')\pi x}{L}\right) \right) dx = \\ &= \begin{cases} 1 & \text{für } n' = n, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Für die Erwartungswerte erhalten wir

$$\langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L \sin(kx) \cdot x \cdot \sin(kx) dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2(kx) dx = \frac{L}{2}, \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin(kx) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \sin(kx) dx = \\ &= \frac{2\hbar k}{iL} \int_0^L \sin(kx) \cos(kx) dx = 0, \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \langle p_x^2 \rangle &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin(kx) \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(kx) dx = \\ &= -\frac{2\hbar^2 k^2}{L} \int_0^L \sin(kx) (-\sin(kx)) dx = \frac{2\hbar^2 k^2}{L} \int_0^L \sin^2(kx) dx = \\ &= \frac{2\hbar^2}{L} \cdot \frac{Lk^2}{2} = \hbar^2 k^2 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{L^2}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

5.3 Das Teilchen vor der Potentialstufe

Gegeben sei ein Potential der Art

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0, \\ U_0 & \text{für } x > 0. \end{cases} \quad (5.14)$$

Klassisch erhalte man für dieses Potential bei Energien $E < U_0$ totale Reflexion, für $E > U_0$ Reflexion und Transmission. Wir wollen sehen, wie die Schrödingergleichung auf diese Problemstellung „reagiert“. Sie liefert

$$\frac{\partial^2 \psi}{x^2}(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\psi(x) = 0. \quad (5.15)$$

Nun sei wie bisher $k^2 := 2mE/\hbar^2$ sowie $k'^2 := 2m(E - U_0)/\hbar^2$. Dann erhalten wir für $x < 0$ (Bereich I)

$$\psi_{\text{I}}(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (5.16)$$

Dabei ist der erste Anteil die einlaufende Welle, der zweite Anteil die rücklaufende reflektierte Welle. Das Verhältnis zwischen beiden drückt sich durch den *Reflexionskoeffizienten* R aus, denn der Koeffizient der einlaufenden Welle ist als Eins gewählt. Für $x > 0$ (Bereich II) erhalten wir

$$\psi_{\text{II}}(x) = Te^{ik'x}, \quad k' = \frac{\sqrt{2m(E - U_0)}}{\hbar} \quad (5.17)$$

mit dem *Transmissionskoeffizienten* T , also eine auslaufende Welle. Es gilt nun, diese beiden Teillösungen an der Stelle $x = 0$ aneinander anzuschließen. Da die Schrödingergleichung eine Differentialgleichung zweiter Ordnung ist, muß die Wellenfunktion und ihre erste Ableitung bei $x = 0$ stetig sein. Wir bekommen

$$1 + R = \psi_{\text{I}}(0) = \psi_{\text{II}}(0) = T \quad \text{und} \quad ik(1 - R) = \psi'_{\text{I}}(0) = \psi'_{\text{II}}(0) = ik'T. \quad (5.18)$$

Dieses Gleichungssystem liefert

$$R = \frac{k - k'}{k + k'} \quad \text{und} \quad T = \frac{2k}{k + k'} \quad \text{mit} \quad \frac{k'}{k} = \sqrt{1 - \frac{U_0}{E}}. \quad (5.19)$$

Die Quadrate dieser Größen sind die reflektierte bzw. transmittierte Intensität.

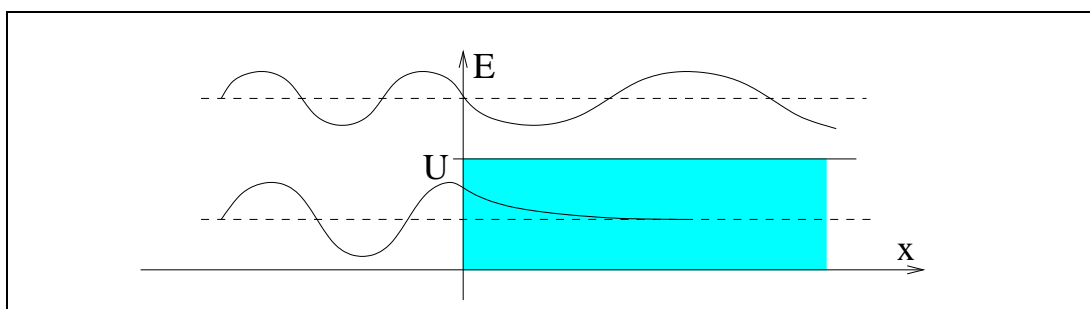


Abb. 5.2 Wellenfunktionen für die Potentialstufe

Für $E > U_0$ ist k' reell, der Realteil der Wellenfunktion lautet

$$\operatorname{Re}(\psi_{\text{I}}(x)) = \frac{2k}{k+k'} \cos(kx), \quad \operatorname{Re}(\psi_{\text{II}}(x)) = \frac{2k}{k+k'} \cos(k'x). \quad (5.20)$$

Diese Welle tritt mit gleichbleibender Amplitude in den Bereich II ein, vergrößert aber ihre Wellenlänge. Die Stromdichten

$$j(x) = \frac{\hbar}{2im} (\psi^*(x) \frac{\partial \psi}{\partial x}(x) - \psi(x) \frac{\partial \psi^*}{\partial x}(x)) \quad (5.21)$$

der Wellenfunktionen in beiden Bereichen sind

$$\begin{aligned} j_{\text{I}}(x) &= \frac{\hbar}{2im} ((e^{-ikx} + R^* e^{ikx}) ik (e^{ikx} - R e^{-ikx}) + \\ &\quad - (e^{ikx} + R e^{-ikx}) (-ik) (e^{-ikx} - R^* e^{ikx})) = \\ &= \frac{\hbar k}{2m} (1 - R e^{-2ikx} + R^* e^{2ikx} - R^* R + 1 - R^* e^{2ikx} + R e^{-2ikx} - R R^*) = \\ &= \frac{\hbar k}{m} (1 - |R|^2), \end{aligned} \quad (5.22)$$

$$j_{\text{II}}(x) = \frac{\hbar}{2im} (T^* e^{-ik'x} ik' T e^{ik'x} - T e^{ik'x} (-ik') T^* e^{-ik'x}) = \frac{\hbar k'}{m} |T|^2. \quad (5.23)$$

Beide Stromdichten sind konstant, außerdem gilt die Stromerhaltung:

$$\begin{aligned} j_{\text{I}} &= \frac{\hbar k}{m} \left(1 - \left(\frac{k-k'}{k+k'}\right)^2\right) = \frac{\hbar k}{m} \cdot \frac{k^2 + 2kk' + k'^2 - k^2 + 2kk' - k'^2}{(k+k')^2} = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \cdot \frac{4kk'}{(k+k')^2} = \frac{\hbar k'}{m} \cdot \frac{4k^2}{(k+k')^2} = j_{\text{II}}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Für $E < U_0$ ist $k' =: i\kappa$ imaginär, wir erhalten

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(\psi_{\text{I}}(x)) &= \frac{4k^2}{k^2 + \kappa^2} \cos(kx + \varphi) \quad \text{mit} \quad \tan \varphi = \frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{U_0}{E} - 1}, \\ \operatorname{Re}(\psi_{\text{II}}(x)) &= \frac{2k^2}{k^2 + \kappa^2} e^{-\kappa x}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Die *Eindringtiefe* in den Bereich II ist gegeben als $\kappa^{-1} = \hbar / \sqrt{2m(U_0 - E)}$. Beide Wellenfunktionen sind in Abbildung 5.2 wiedergegeben.

5.4 Das Teilchen am Potentialwall

Für das Potential

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & \text{für } 0 < x < L, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.26)$$

ergeben sich Teillösungen in drei Bereichen:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{I}}(x) &= a e^{ikx} + b e^{-ikx} \quad \text{für } x < 0, \\ \psi_{\text{II}}(x) &= c e^{ik'x} + d e^{-ik'x} \quad \text{für } 0 < x < L \quad \text{und} \\ \psi_{\text{III}}(x) &= f e^{ikx} \quad \text{für } x > L. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Gefordert wird wieder die Stetigkeit der Funktion und ihrer ersten Ableitung an den Grenzpunkten. Bei $x = 0$ gilt

$$a + b = c + d \quad \text{und} \quad ik(a - b) = ik'(c - d), \quad (5.28)$$

bei $x = L$ entsprechend

$$ce^{ik'L} + de^{-ik'L} = fe^{ikL} \quad \text{und} \quad ik'(ce^{ik'L} - de^{-ik'L}) = ikfe^{ikL}. \quad (5.29)$$

Aus diesem Gleichungssystem entnehmen wir

$$c = f \frac{k' + k}{2k'} e^{i(k-k')L}, \quad d = f \frac{k' - k}{2k'} e^{i(k+k')L} \quad \text{und} \quad (5.30)$$

$$a = c \frac{k + k'}{2k} + d \frac{k - k'}{2k} = f \frac{(k + k')^2}{4kk'} e^{i(k-k')L} - f \frac{(k - k')^2}{4kk'} e^{i(k+k')L}, \quad (5.31)$$

$$b = c \frac{k - k'}{2k} + d \frac{k + k'}{2k} = f \frac{k^2 - k'^2}{4kk'} e^{i(k-k')L} - f \frac{k^2 - k'^2}{4kk'} e^{i(k+k')L}. \quad (5.32)$$

Nun ist $R = b/a$ der Reflexions- und $T = f/a$ der Transmissionskoeffizient. Wir berechnen die zugehörigen Intensitäten für die zwei Fälle, die wir schon oben unterschieden, nämlich $E > U_0$ und $E < U_0$.

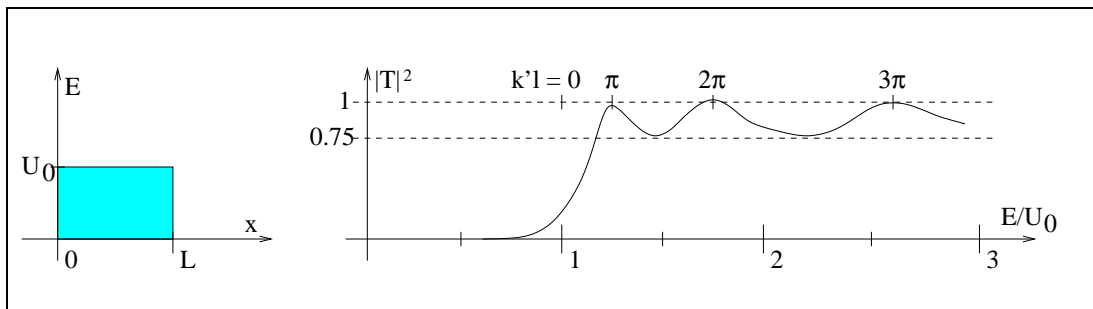


Abb. 5.3 Potentialwall und die Transmissionsintensität als Funktion der Energie E

Für $E > U_0$ ist k' reell, wir erhalten

$$a = fe^{ikL} \left(\cos(k'L) - i \frac{k^2 + k'^2}{2kk'} \sin(k'L) \right) \quad (5.33)$$

$$b = fe^{ikL} \left(-i \frac{k^2 - k'^2}{2kk'} \sin(k'L) \right) \quad (5.34)$$

und damit

$$\left| \frac{a}{f} \right|^2 = \cos^2(k'L) + \frac{(k^2 + k'^2)^2}{4k^2k'^2} \sin^2(k'L) = 1 + \frac{(k^2 - k'^2)^2}{4k^2k'^2} \sin^2(k'L) \quad (5.35)$$

sowie

$$\left| \frac{b}{f} \right|^2 = \frac{(k^2 - k'^2)^2}{4k^2k'^2} \sin^2(k'L) = \left| \frac{a}{f} \right|^2 - 1. \quad (5.36)$$

Für $E < U_0$ ist $k' = i\kappa$ imaginär, es ist

$$a = fe^{ikL} (\cosh(\kappa L) - i \frac{k^2 - \kappa^2}{2k\kappa} \sinh(\kappa L)) \tag{5.37}$$

$$b = fe^{ikL} (-i \frac{k^2 + \kappa^2}{4k\kappa} \sinh(\kappa L)) \tag{5.38}$$

und damit

$$|\frac{a}{f}|^2 = \cosh^2(\kappa L) + \frac{(k^2 - \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2(\kappa L) = 1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2(\kappa L) \tag{5.39}$$

sowie

$$|\frac{b}{f}|^2 = \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2(\kappa L) = |\frac{a}{f}|^2 - 1. \tag{5.40}$$

Für die Ströme erhalten wir in beiden Fällen

$$\begin{aligned} j_I &= \frac{\hbar k}{m} (1 - |\frac{b}{a}|^2) = \frac{\hbar k}{m} (1 - |\frac{b}{f}|^2 |\frac{f}{a}|^2) = \frac{\hbar k}{m} (1 - (|\frac{a}{f}|^2 - 1) |\frac{f}{a}|^2) = \\ &= \frac{\hbar k}{m} (1 - (1 - |\frac{f}{a}|^2)) = \frac{\hbar k}{m} |\frac{f}{a}|^2 = j_{III}. \end{aligned} \tag{5.41}$$

In Abbildung 5.3 ist der Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit von der Energie E abgetragen. Wir erkennen, daß für $k'L = n\pi$, $n \in \mathbb{N}$ die Transmission vollständig wird, die Welle also dann auch keine Reflexion erfährt.

Seltsamer ist jedoch, daß auch für $E < U_0$ die Transmission nicht vollständig unterbunden wird. Wir sprechen hier vom *Tunneleffekt*, den wir bislang allerdings nur für eine einfache Rechteckbarriere berechnen konnten. Um das Tunneln durch ein beliebiges Potential berechnen zu können, entwickelten Wenzel, Kramers und Brillouin eine Methode, die ein beliebiges Potential in schmale Segmente aufteilte.

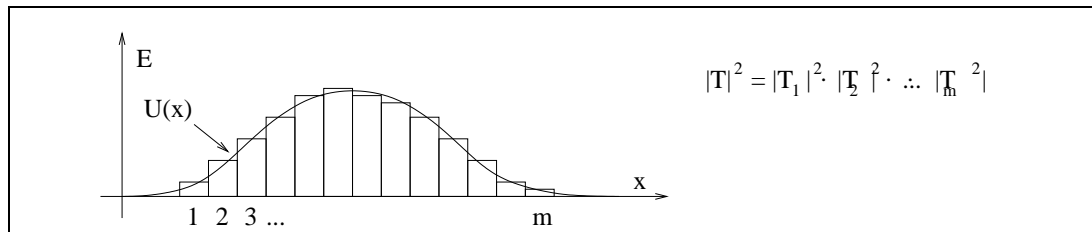


Abb. 5.4 Methode von Wenzel, Kramers und Brillouin (WKB-Methode)

Damit erhielten sie für den Transmissionskoeffizienten jedes solchen Segmentes $\ln(|T_i|^2) \approx -2\kappa_i \Delta x_i$ und wegen des multiplikativen Charakters der Transmission

$$\ln(|T|^2) = \sum \ln(|T_i|^2) \approx -2 \sum \kappa_i \Delta x_i \approx -2 \int \kappa(x) dx, \tag{5.42}$$

damit

$$|T|^2 = \exp(-2 \int \kappa(x) dx) = \exp(-2 \int \sqrt{\frac{2m(U(x) - E)}{\hbar^2}} dx). \tag{5.43}$$

5.5 Anwendung des Tunneleffektes

Der Tunneleffekt findet zahlreiche Anwendungen sowohl in der Kern- als auch in der Festkörperphysik. Jeweils eine sei hier aufgezeigt.

α-Zerfall eines Kernes:

Unter dem α-Zerfall eines Kernes verstehen wir eine Kernreaktion, die einen Heliumkern, also ein α-Teilchen freisetzt:



Dabei ist Z die Protonen- und somit Ordnungszahl des Kernes, $A = Z + N$ seine Massenzahl.

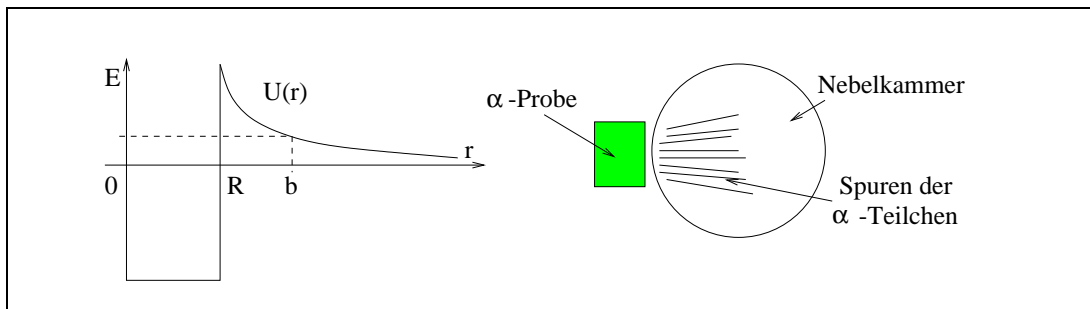


Abb. 5.5 Potentialmodell beim α-Zerfall

Kennen wir den Radius b , bei dem das α-Teilchen „aus dem Tunnel heraustritt“, so können wir seine Geschwindigkeit bei großen Entfernungen berechnen:

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 b} = \frac{1}{2} m v^2 \quad \Leftrightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2 Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 b m}} \tag{5.45}$$

mit $Z_1 := Z - 2$ und $Z_2 = 2$. Die Transmissions- oder Tunnelwahrscheinlichkeit $|T|^2 = e^{-G}$ bestimmen wir nach der WKB-Methode mit Hilfe des *Gamov-Faktors* G aus Gleichung (5.43), wobei das Integral von R , dem Kernradius, nach b läuft. Das Integral lässt sich so allgemein berechnen. Wir vereinfachen jedoch, indem wir die Näherung $b \gg R$ wählen:

$$\begin{aligned} G &= 2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0}} \int_R^b \sqrt{\frac{1}{r} - \frac{1}{b}} dr = 2 \sqrt{\frac{2 Z_1 Z_2 e^2 m}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}} \int_R^b \sqrt{1 - \frac{r}{b}} \frac{dr}{\sqrt{r}} = \\ &= 2 \sqrt{\frac{2 Z_1 Z_2 e^2 m b}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}} \int_{\sqrt{R/b}}^1 \sqrt{1 - x^2} dx \approx 2 \sqrt{\frac{2 Z_1 Z_2 e^2 m b}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \varphi d\varphi = \\ &= \pi \sqrt{\frac{2 Z_1 Z_2 e^2 m b}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}} = 2\pi Z_1 Z_2 \alpha \frac{c}{v}. \end{aligned} \tag{5.46}$$

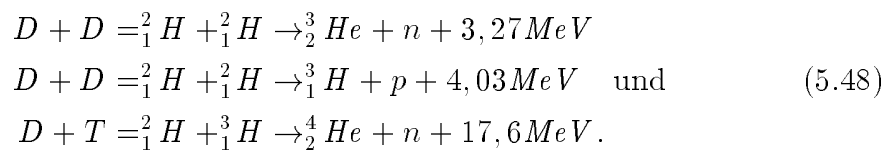
Dabei verwendeten wir die Feinstrukturkonstante α und die Formel für die Geschwindigkeit aus Gleichung (5.45). Ein Teilchen der Geschwindigkeit v

„klopft“ mit einer *Kloppfrequenz* $v/2R$ an die Wände des Innenpotentials. Ist die Wahrscheinlichkeit für das sofortige Tunneln durch den Potentialwall durch e^{-G} gegeben, so können wir eine *mittlere Zerfallsrate* $\tau^{-1} = \frac{2R}{v}e^G$ bestimmen. Wir wollen dies überschlagsmäßig für den α -Zerfall tun und dabei von einem α -Teilchen der Energie $E = 1\text{MeV}$ ausgehen. Für einen Kern mit $A = 216$ erhalten wir unter Verwendung der Näherungsformel $R \approx 1,2\text{fm} \cdot A^{1/3}$ das Ergebnis

$$\log_{10}(t^{-1}[\text{Jahr}]) = C_2 - C_1 \cdot \frac{Z_1}{\sqrt{E[\text{MeV}]}} \quad \text{mit } C_1 = 1.74 \text{ und } C_2 = 28. \quad (5.47)$$

Experimente liefern $C_1 \approx 1,61$ und $C_2 = 28,9 + 1.6 \cdot Z_1^{2/3}$. Die Energie der α -Teilchen scheint jedoch einen festen Wert zu besitzen: Hält man die α -strahlende Probe an eine Nebelkammer, so ergibt sich das Bild eines „Rasierpinsels“, wie es in Abbildung 5.5 rechts dargestellt ist. Dies deutet aber darauf hin, daß alle emittierten Teilchen nahezu dieselbe Geschwindigkeit besitzen.

Dieser Kernprozeß läßt sich auch umgekehrt denken, als Fusion zweier Kerne. Wegen der Faktoren Z_1 und Z_2 im Gamov-Faktor sind dafür besonders leichte Kerne geeignet. Von Bedeutung ist dieser Prozeß deshalb, weil bei der Kernverschmelzung Energie frei wird. Die wichtigsten Prozesse sind



Experimente dazu laufen am JET (Joint European Torus) in Culham und am IPP (Institut für Plasmaphysik) in Garching.

Tunneleffekt in Metallen

Ohne hier genauer auf die Elektronentheorie eingehen zu können, seien hier die Grundprinzipien dargestellt: Elektronen gehorchen dem Pauli-Prinzip, welches nur jeweils ein Elektron in einem Zustand zuläßt. Daher sind die Energieniveaus in einem Metall bis zu einer Obergrenze besetzt, die wir *Fermi-Energie* nennen. Die Niveaus verschmieren bei einem makroskopischen Potentialtopf, wie es das Metall darstellt, zu einem *Energieband*. Wir erhalten eine Situation, wie sie im linken Teil von Abbildung 5.6 dargestellt ist. A ist die *Schwellenenergie*, die wir schon aus dem Photoeffekt kennen.

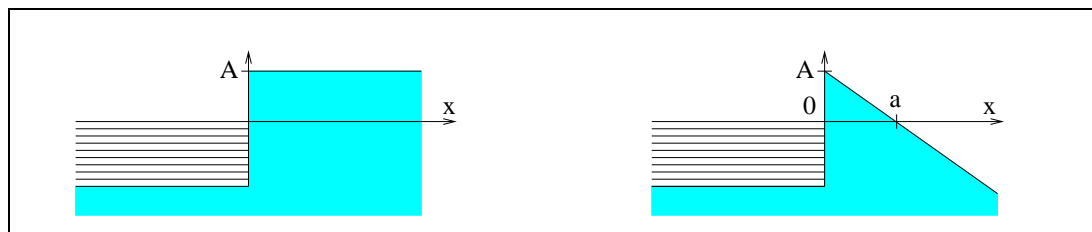


Abb. 5.6 Tunnelmöglichkeiten in Metallen

Fügen wir den Elektronen Energie zu, so können einzelne von ihnen die Barriere überwinden. Dies geschieht beispielsweise durch Wärmezufuhr. Ist aber auch eine „kalte Emission“ von Elektronen aus einem Metall möglich? Die rechte Skizze in Abbildung 5.6 zeigt, daß dies mit Hilfe des Tunneleffektes möglich scheint, wenn ein elektrisches Feld E angelegt wird (E bezeichne für einen Moment dieses Feld, nicht die Energie). Den Austrittsabstand a erhalten wir aus $W - eEa = 0$, der Gamov-Faktor ist

$$G = -2 \int_0^a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - eEx)} dx \approx -\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{W^{3/2}}{eE}. \quad (5.49)$$

Auch zwischen zwei Metallplatten, die durch einen Vakuumpalt voneinander getrennt sind, kann Tunneln auftreten, wie die linke Skizze in Abbildung 5.7 andeutet. Die Differenz $E_{F_2} - E_{F_1} = -eU$ wird durch die angelegte Spannung U hervorgerufen. Der Tunnelstrom verhält sich linear zu dieser Spannung.

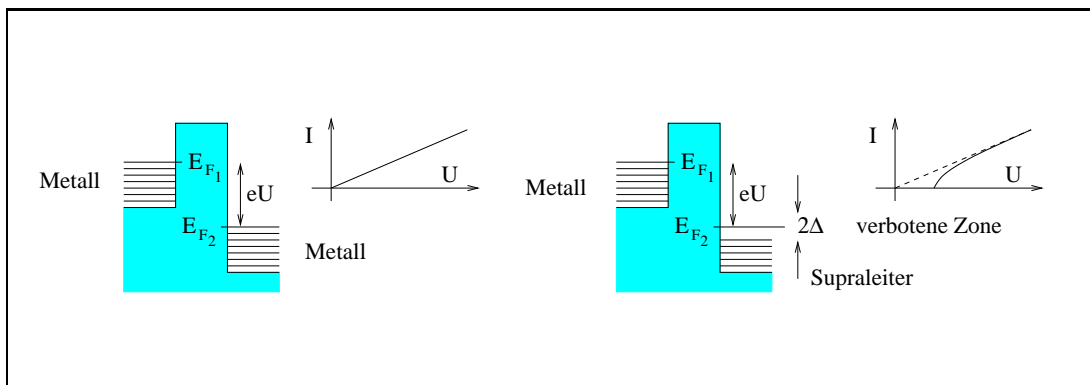


Abb. 5.7 Tunneleffekt zwischen Metallen und Metall – Supraleiter

Schließlich können wir das Metall einem Supraleiter gegenüberstellen. Dieser besitzt eine „verbotene Zone“ für Elektronen im Bereich von $E_F - \Delta$ bis $E_F + \Delta$. Der rechte Teil von Abbildung 5.7 zeigt diesen Effekt und sein nichtlineares Strom-Spannungsverhältnis.

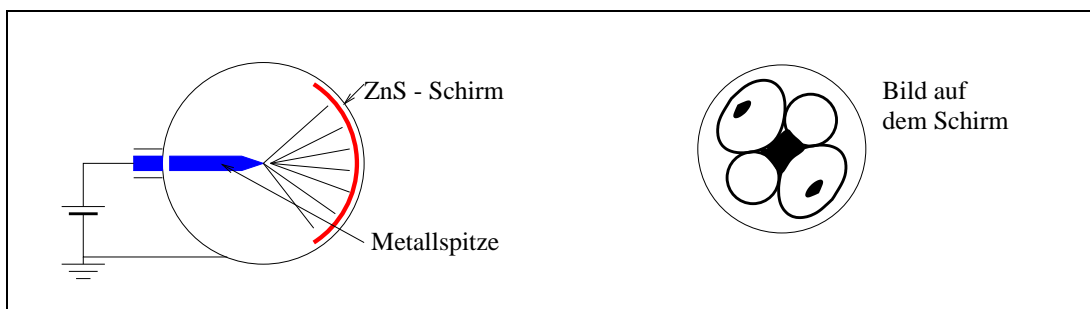


Abb. 5.8 Experiment zur kalten Feldemission

Wir führten einen Versuch zur kalten Feldemission durch. Aus einer Metallspitze des Radius $r = 0,1 \mu\text{m}$ fielen Elektronen auf einen Zinksulfid-Schirm. Es ergab sich ein Interferenzmuster, welches die Kristallstruktur der Metallspitze widerspiegelte.

5.6 Das Teilchen im endlich tiefen Potentialtopf

Der endliche Potentialtopf ist gewissermaßen eine „Umstülpung“ des Potentialwalls:

$$U(x) = \begin{cases} -U_0 & \text{für } 0 < x < L, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.50)$$

Verwenden wir $k' = \sqrt{2m(E + U_0)/\hbar^2}$, so können wir für $E > 0$ die Gleichungen (5.33) und (5.34) übernehmen und erhalten

$$T = e^{-ikL} \cdot \frac{2kk'}{2kk' \cos(k'L) - i(k^2 + k'^2) \sin(k'L)}, \quad (5.51)$$

$$R = \frac{-i(k^2 - k'^2) \sin(k'L)}{2kk' \cos(k'L) - i(k^2 + k'^2) \sin(k'L)}. \quad (5.52)$$

Für $k'L = n\pi$ tritt keine Reflexion auf. Umgerechnet entspricht dies für ein Elektron und für $n = 1$ der Energie

$$E = -U_0 + \frac{3,6 eV}{L^2[\text{\AA}]}. \quad (5.53)$$

Als Anwendung können wir Elektronen an Edelgasatomen (Neon, Argon, Krypton) streuen. Elektronen hoher Energie werden dabei durch Mehrfachreflexionen abgebremst, so daß sich schließlich alle Elektronen mit derselben Geschwindigkeit bewegen oder „driften“. Der Effekt heißt *Ramsauer-Effekt* und wird in Driftkammern verwendet.

Ist $E < 0$, so wird k imaginär, wir setzen $\beta := \sqrt{-2mE/\hbar^2}$. Außerdem geben wir dem Potentialtopf eine andere Lage:

$$U(x) = \begin{cases} -U_0 & \text{für } -a < x < a, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.54)$$

Mit $k = i\beta$ finden wir die drei Teillösungen

$$\begin{aligned} \psi_{\text{I}}(x) &= c_1 e^{\beta x} & \text{für } x < 0, \\ \psi_{\text{II}}(x) &= A \cos(k'x) + B \sin(k'x) & \text{für } 0 < x < L \quad \text{und} \\ \psi_{\text{III}}(x) &= c_2 e^{-\beta x} & \text{für } x > L. \end{aligned} \quad (5.55)$$

Die Stetigkeitsbedingungen für Funktion und Ableitung bei $x = -a$ und $x = a$ liefern

$$\frac{\beta}{k'} = \frac{A \sin(k'a) - B \cos(k'a)}{A \cos(k'a) + B \sin(k'a)} \quad \text{und} \quad \frac{\beta}{k'} = \frac{A \sin(k'a) + B \cos(k'a)}{A \cos(k'a) - B \sin(k'a)}, \quad (5.56)$$

und die Gleichsetzung liefert $A \cdot B = 0$. Einer von beiden Koeffizienten muß also verschwinden. Wir betrachten die beiden Fälle getrennt:

Gerade Lösungen (B = 0):

Wir erhalten $\beta = k' \tan(k'a)$. Dies ist eine Gleichung, die implizit die Energie E enthält und die es zu lösen gilt. Wir formen sie mit $\lambda^2 := 2mU_0a^2/\hbar^2$ und $y := k'a$ um in die transzendente Gleichung

$$\frac{\sqrt{\lambda^2 - y^2}}{y} = \tan y. \tag{5.57}$$

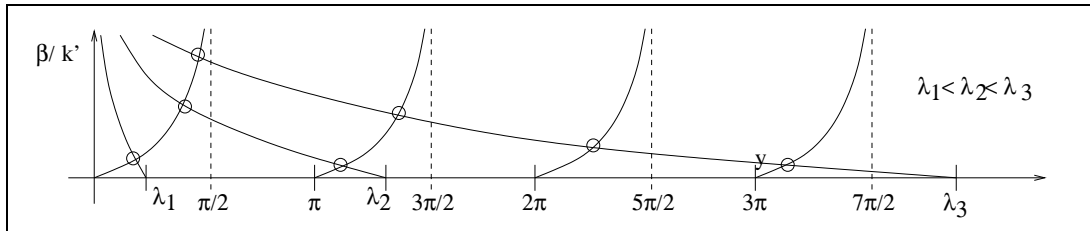


Abb. 5.9 Graphische Lösung der Gleichung (5.57)

In Abbildung 5.9 lösen wir diese Gleichung graphisch für verschiedene Werte von λ . Wir erkennen, daß immer mindestens ein gebundener Zustand existiert. Für $\lambda > n\pi$ existieren mindestens $n + 1$ gebundene Zustände. Für große Werte von λ schließlich finden wir nahezu äquidistante Lösungen $y \approx (n + 1/2)\pi$ mit $n = 0, 1, \dots$ wie beim unendlich tiefen Topf.

Ungerade Lösungen (A = 0):

Hier gilt

$$\beta = -\cot(k'a) \quad \text{oder} \quad \frac{\sqrt{\lambda^2 - y^2}}{y} = -\cot y. \tag{5.58}$$

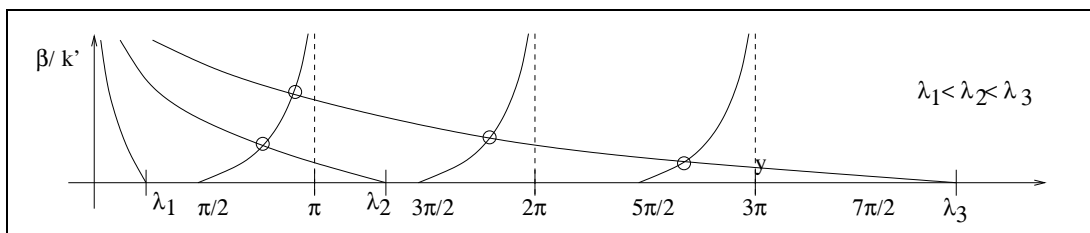


Abb. 5.10 Graphische Lösung der Gleichung (5.58)

Wir erhalten hier erst für $\lambda > \pi/2$ gebundene Zustände, für $\lambda > n\pi + \pi/2$ mindestens $n + 1$ davon. Für große Werte von λ sind diese erneut näherungsweise äquidistant, $y \approx (2n + 2)\pi/2$.

Fassen wir beide Fälle zusammen, so erhalten wir die Energieeigenwerte

$$E_n = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}, \tag{5.59}$$

Wobei für $n = 1, 3, \dots$ gerade und für $n = 2, 4, \dots$ ungerade Eigenfunktionen auftreten.

Auch allgemeinere Überlegungen deuten darauf hin, daß ein symmetrisches Potential nur gerade oder ungerade Lösungen der Schrödingergleichung zuläßt: Es sei \hat{P} der *Paritätsoperator*, der x in $-x$ und damit $\psi(x)$ in $\psi(-x)$ überführt. Der Hamiltonoperator vertauscht mit diesem Paritätsoperator, $[\hat{H}, \hat{P}]_- = 0$, wenn $U(-x) = U(x)$ ist. Der Paritätsoperator hat wegen $\hat{P}^2 = 1$ die Eigenwerte ± 1 . Daher gilt für seine Eigenfunktionen

$$\psi(-x) = \hat{P}\psi(x) = \pm\psi(x). \tag{5.60}$$

5.7 Das eindimensionale Molekülmodell

Lassen wir die Tiefe des Potentialtopfes aus dem vorigen Abschnitt ins Unendliche fallen und gleichzeitig die Breite des Topfes schrumpfen, so daß $U_0 \cdot a$ konstant bleibt, so ergibt sich ein simples Modell für ein zunächst einatomiges Molekül, der Potentialspalt

$$\frac{2m}{\hbar^2}U(x) =: -\frac{\lambda}{a}\delta(x). \tag{5.61}$$

Mit $\beta^2 := -2mE/\hbar^2$ für $E < 0$ lautet die Schrödingergleichung

$$\psi''(x) - \beta^2\psi(x) = -\frac{\lambda}{a}\delta(x)\psi(x). \tag{5.62}$$

Die rechte Seite verschwindet nur für $x = 0$ nicht. Daher ergeben sich für $x \neq 0$ erneut die Lösungen $\psi_I(x) = c_1 e^{\beta x}$ und $\psi_{III}(x) = c_2 e^{-\beta x}$ aus Gleichung (5.55). Diese Funktionen sollen bei $x = 0$ stetig fortsetzbar sein, und diese Forderung liefert $c_1 = c_2$. Jedoch sind die Ableitungen nicht stetig:

$$\begin{aligned} -2\beta c_1 &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{d\psi_{III}}{dx}(\epsilon) - \frac{d\psi_I}{dx}(-\epsilon) \right) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{d\psi}{dx}(\epsilon) - \frac{d\psi}{dx}(-\epsilon) \right) = \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) (x) dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \left(\beta^2 - \frac{\lambda}{a} \delta(x) \right) \psi(x) dx = \\ &= -\frac{\lambda}{a} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \delta(x) \psi(x) dx = -\frac{\lambda}{a} \psi(0) = -\frac{\lambda}{a} c_1, \end{aligned} \tag{5.63}$$

damit gilt die Eigenwertgleichung

$$\beta = \frac{\lambda}{2a}. \tag{5.64}$$

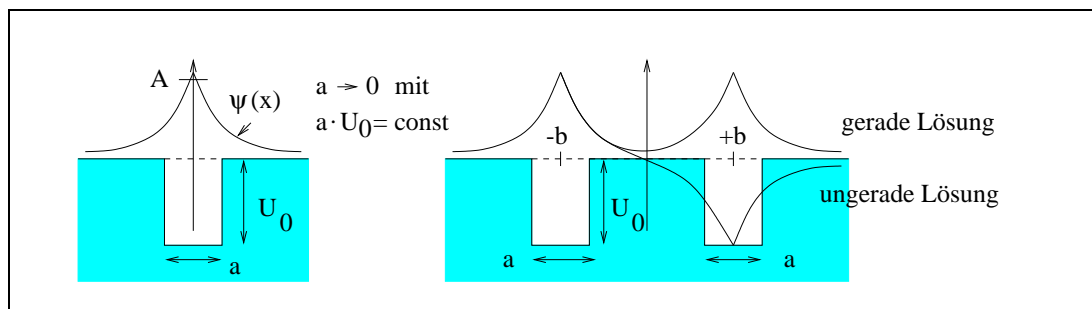


Abb. 5.11 Molekülmodelle

Wir betrachten nun ein Potential, das aus zwei solchen Potentialspalten besteht, die sich an den Orten $x = -b$ und $x = +b$ befinden.

Gerade Lösung:

Als Ansatz wählen wir

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{\beta x} & \text{für } x < -b, \\ A \cosh(\beta x) & \text{für } -b < x < b, \\ e^{-\beta x} & \text{für } x > b. \end{cases} \quad (5.65)$$

Die Stetigkeit bei $x = b$ liefert $e^{-\beta b} = A \cosh(\beta b)$, die Sprungbedingung (5.63) für die Ableitung

$$-\beta e^{-\beta b} - \beta A \sinh(\beta b) = -\frac{\lambda'}{b} e^{\beta b} \quad \Leftrightarrow \quad e^{-\beta b} \left(1 - \frac{\lambda'}{\beta b}\right) = -A \sinh(\beta b) \quad (5.66)$$

mit $\lambda' := \lambda b/a = 2mU_0ab/\hbar^2$ und damit

$$\frac{\lambda'}{\beta b} - 1 = \tanh(\beta b). \quad (5.67)$$

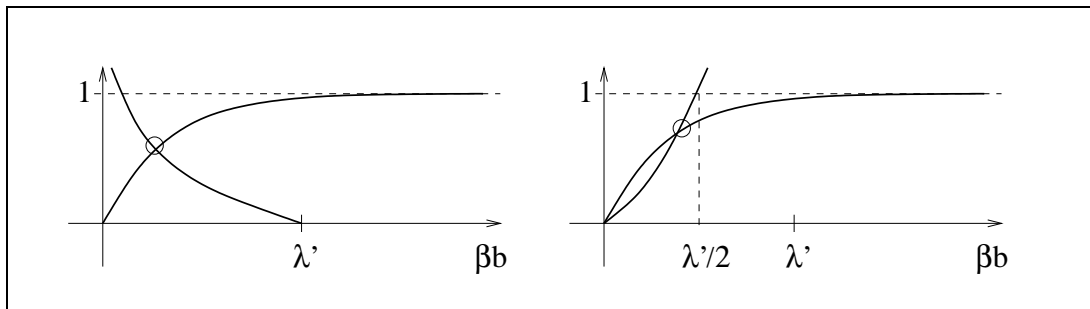


Abb. 5.12 Graphische Lösung der Eigenwertgleichungen (5.67) und (5.70)

Wir erkennen $\beta b < \lambda'$ und $(\lambda'/\beta b) - 1 < 1$, also

$$\frac{\lambda}{2a} = \frac{\lambda'}{2b} < \beta < \frac{\lambda'}{b} = \frac{\lambda}{a}, \quad (5.68)$$

die Bindung ist also stärker als bei einem einzelnen Potentialspalt.

Ungerade Lösung:

Hier wählen wir den Ansatz

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{\beta x} & \text{für } x < -b, \\ B \sinh(\beta x) & \text{für } -b < x < b, \\ -e^{-\beta x} & \text{für } x > b \end{cases} \quad (5.69)$$

und erhalten analog

$$\frac{\lambda'}{\beta b} - 1 = \coth(\beta b) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\beta b}{\lambda' - \beta b} = \tanh(\beta b). \quad (5.70)$$

Hier existiert nach Abbildung 5.12 nur dann eine Lösung, wenn $\lambda' < 1$ ist. Ferner gilt

$$\beta < \frac{\lambda'}{2b} = \frac{\lambda}{2a}, \quad (5.71)$$

die Bindung ist also geringer als beim einzelnen Potentialspalt.

5.8 Das Teilchen im periodischen Potential

Es sei $U(x + d) = U(x)$, beispielsweise

$$U(x) = \frac{\hbar^2 \lambda''}{2m d} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - nd) \quad \text{mit } \lambda'' := \frac{2mU_0ad}{\hbar^2}. \tag{5.72}$$

Dann setzen wir für den Bereich $(n - 1)d < x < nd$ an:

$$\psi^{(n)}(x) = A_n \sin(k(x - nd)) + B_n \cos(k(x - nd)). \tag{5.73}$$

Die Stetigkeit bei $x = nd$ und die Sprungbedingung liefern

$$\begin{aligned} B_n &= A_{n+1} \sin(-kd) + B_{n+1} \cos(-kd) \quad \text{und} \\ \frac{\lambda''}{d} B_n &= k A_{n+1} \cos(-kd) - k B_{n+1} \sin(-kd) - k A_n, \end{aligned} \tag{5.74}$$

damit

$$\begin{aligned} A_{n+1} &= A_n \cos(kd) + B_n \left(\frac{\lambda''}{kd} \cos(kd) - \sin(kd) \right), \\ B_{n+1} &= A_n \sin(kd) + B_n \left(\frac{\lambda''}{kd} \sin(kd) + \cos(kd) \right). \end{aligned} \tag{5.75}$$

Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die durch $|\psi(x)|^2$ gegeben ist, ebenfalls invariant sein muß gegen Verschiebungen $x \rightarrow x + d$, ist zu fordern:

$$\psi^{(n+1)}(x + d) = e^{i\phi} \psi^{(n)}(x) \quad \Rightarrow \quad A_{n+1} = e^{i\phi} A_n \quad \text{und} \quad B_{n+1} = e^{i\phi} B_n. \tag{5.76}$$

Setzen wir dies in das Gleichungssystem (5.75) ein, so erhalten wir

$$\cos(\phi) = \frac{\lambda''}{2kd} \sin(kd) + \cos(kd). \tag{5.77}$$

Wir erkennen, daß für bestimmte Bereiche die rechte Seite größer als Eins wird. Dies spiegelt schon in diesem einfachen Modell die „verbotenen“ Bereiche im Bändermodell des Festkörpers wider, von denen einige Exemplare in Abbildung 5.13 zu sehen sind.

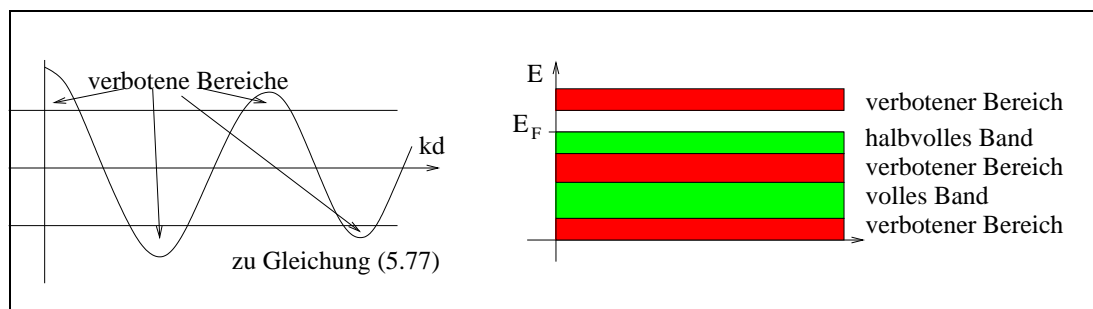


Abb. 5.13 Das Bändermodell des Festkörpers

5.9 Der harmonische Oszillator

Der harmonische Potentialverlauf $U(x) \sim x^2$ ist eine Näherung für fast jeden differenzierbaren Potentialverlauf mit einer stabilen Stelle x_0 . Entwickeln wir nämlich um diese Stelle, so erhalten wir

$$U(x) \approx U(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 \frac{d^2 V}{dx^2}(x_0). \quad (5.78)$$

Gegeben sei also ein harmonisches Potential $U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ mit Eigenfrequenz $\omega = \sqrt{k/m}$. Die Schrödingergleichung lautet hier

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \tilde{\psi}}{dx^2}(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tilde{\psi}(x) = E\tilde{\psi}(x). \quad (5.79)$$

Als neue Variable führen wir

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad \text{ein, und es sei } \psi(y) := \tilde{\psi}(x). \quad (5.80)$$

Dann ist

$$\frac{d^2 \tilde{\psi}}{dx^2}(x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{d\tilde{\psi}}{dx}(x) \right) = \frac{dy}{dx} \frac{d}{dy} \left(\frac{dy}{dx} \frac{d\psi}{dy}(y) \right) = \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2 \psi}{dy^2} \quad (5.81)$$

und damit

$$-\frac{d^2 \psi}{dy^2}(y) + y^2 \psi(y) = \frac{2E}{\hbar\omega} \psi(y) =: \eta \psi(y). \quad (5.82)$$

η ist die relative Energie. Wir wollen in einem ersten Schritt das asymptotische Verhalten, also das Verhalten für $y \rightarrow \pm\infty$ bestimmen. In diesen Bereichen ist η gegen y^2 zu vernachlässigen, zu lösen ist

$$\begin{aligned} u''(y) - y^2 u(y) = 0 &\Leftrightarrow 2u'(y)u''(y) - 2y^2 u(y)u'(y) = 0 \\ &\Leftrightarrow (u'^2(y) - y^2 u^2(y))' + 2yu^2(y) = 0. \end{aligned} \quad (5.83)$$

Der zweite Term ist erneut vernachlässigbar, wie wir später zeigen werden. Zu lösen ist also wegen der Randbedingungen $u(\pm\infty) = u'(\pm\infty) = 0$

$$u'^2(y) - y^2 u^2(y) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{du}{dy}(y) = \pm y u(y). \quad (5.84)$$

Separation und Integration ergibt

$$\ln\left(\frac{u(y)}{u(0)}\right) = \int_{u(0)}^{u(y)} \frac{du}{u} = \pm \int_0^y y' dy' = \pm \frac{1}{2} y^2 \Leftrightarrow u(y) = u(0) e^{\pm \frac{1}{2} y^2}. \quad (5.85)$$

Nur die Lösung mit Minuszeichen ist asymptotisch beschränkt. Damit ist aber $2yu^2(y) = 2ye^{-y^2}$ vernachlässigbar gegen

$$\frac{d}{dy}(y^2 u^2(y)) = 2ye^{-y^2} + y^2(-2y)e^{-y^2} = (2y - 2y^3)e^{-y^2}. \quad (5.86)$$

Wir behaupten nun, daß der niedrigste Energieeigenzustand gerade die Form $\psi_0(y) = ce^{-\frac{1}{2}y^2}$ besitzt und zeigen dies durch Einsetzen:

$$\psi_0'(y) = -cye^{-\frac{1}{2}y^2} \quad \text{und} \quad \psi_0''(y) = c(y^2 - 1)e^{-\frac{1}{2}y^2} \quad (5.87)$$

liefert

$$c(y^2 - 1 + \eta - y^2)e^{-\frac{1}{2}y^2} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \eta = 1. \quad (5.88)$$

Die Konstante c wird durch die Normierung festgelegt. Zur Berechnung höherer Energiezustände wählen wir den Ansatz

$$\psi(y) = p(y)e^{-\frac{1}{2}y^2}, \quad p(y) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu}y^{\nu}. \quad (5.89)$$

Wir erhalten die *Hermiteische Differentialgleichung*

$$p''(y) - 2yp'(y) + (\eta - 1)p(y) = 0. \quad (5.90)$$

Es ist

$$\begin{aligned} p'(y) &= \sum_{\nu=0} \nu a_{\nu}y^{\nu-1} = \sum_{\nu=1} \nu a_{\nu}y^{\nu-1}, \\ p''(y) &= \sum_{\nu=0} \nu(\nu-1)a_{\nu}y^{\nu-2} = \sum_{\nu=2} \nu(\nu-1)a_{\nu}y^{\nu-2} \end{aligned} \quad (5.91)$$

und folglich

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=2} \nu(\nu-1)a_{\nu}y^{\nu-2} - 2 \sum_{\nu=0} \nu a_{\nu}y^{\nu} + (\eta-1) \sum_{\nu=0} a_{\nu}y^{\nu} &= 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{\nu=0} ((\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2} - 2\nu a_{\nu} + (\eta-1)a_{\nu})y^{\nu} &= 0. \end{aligned} \quad (5.92)$$

Der Koeffizientenvergleich ergibt für $\nu \geq 0$ die Rekursionsformel

$$a_{\nu+2} = \frac{2\nu+1-\eta}{(\nu+2)(\nu+1)} a_{\nu}. \quad (5.93)$$

Wegen der Randbedingungen muß $p(y)$ ein endliches Polynom sein, die Reihe also bei einem bestimmten $n = \nu$ abbrechen. Dies ist der Fall für $\eta = 2n + 1$ und liefert ein Polynom, das gerade ist, wenn n gerade ist und ungerade, wenn n ungerade ist:

$$P_0(y) = a_0, \quad P_2(y) = a_0(1 - 2y^2), \quad P_4(y) = a_0(1 - 4y^2 + \frac{4}{3}y^4), \quad \dots \quad (5.94)$$

$$P_1(y) = a_1 y, \quad P_3(y) = a_1 \left(y - \frac{2}{3}y^3\right), \quad P_5(y) = a_1 \left(y - \frac{4}{3}y^3 + \frac{4}{15}y^5\right), \quad \dots \quad (5.95)$$

Die Eigenfunktionen $\psi_n(y)$ erhält man neben dieser rekursiven Methode auch direkt aus der Formel

$$\psi_n(y) = c_n (-1)^n e^{\frac{1}{2}y^2} \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}). \quad (5.96)$$

Diese Formel beweist man durch Einsetzen in die Differentialgleichung. Die Konstanten c_n müssen einzeln bestimmt werden. Wir erhalten nach Rücktransformation dann schließlich

$$\begin{aligned} E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega : \quad \tilde{\psi}_0(x) &= \left(\frac{a}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}a^2x^2} \quad \text{mit } a := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \\ E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega : \quad \tilde{\psi}_1(x) &= \left(\frac{a}{2\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} 2ax e^{-\frac{1}{2}a^2x^2} \\ E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega : \quad \tilde{\psi}_2(x) &= \left(\frac{a}{8\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} (4a^2x^2 - 2)e^{-\frac{1}{2}a^2x^2}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.97)$$

Die *Nullpunktenergie* $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ verschwindet nicht, dies ist erneut eine Folge der Unschärferelation.

Abbildung 5.14 zeigt die Eigenfunktionen im Potentialtopf. Für große Werte von n gehen diese im Mittel gegen die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

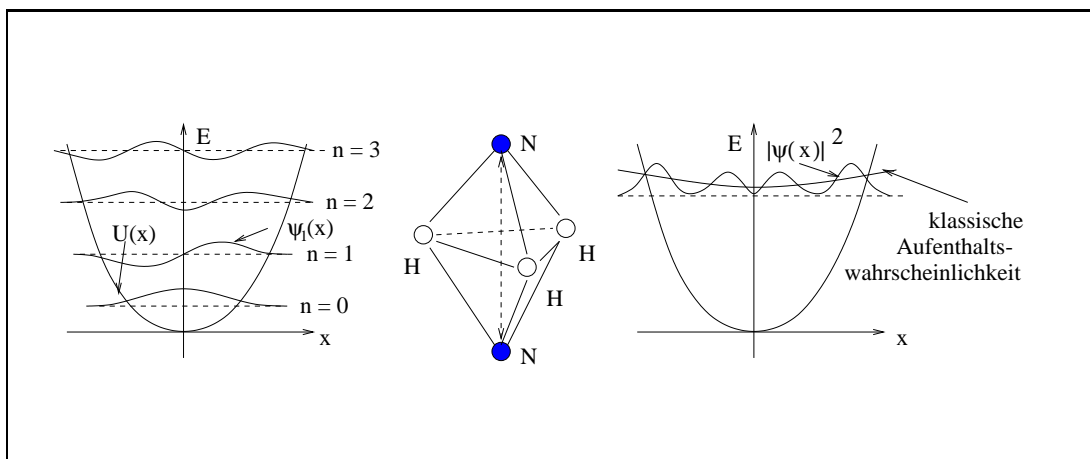


Abb. 5.14 Wellenfunktionen für den harmonischen Oszillator

Ein physikalisches Beispiel ist das Stickstoffatom im Ammoniakmolekül, das von Mikrowellen (Maser) angeregt durch die „Wasserstoffebene“ schwingt.

6. Mathematische Konzepte der Quantenmechanik

Ausgangsgleichung dieses Abschnitts wird eine Eigenwertgleichung sein, die wir in Form der Schrödingergleichung bereits kennenlernten und die sich noch allgemeiner schreiben läßt, nämlich

$$Hu_n(x) = E_n u_n(x). \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnet H den *Hamiltonoperator*, E_n seine (Energie-)Eigenwerte und $u_n(x)$ die zugehörigen Eigenfunktionen im Ortsraum. Diesen wählen wir der Einfachheit halber zunächst eindimensional. Beispiel war der unendlich tiefe Potentialtopf der Breite $2a$, für den wir in Abschnitt 5.2 die Eigenwerte

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m(2a)^2} \quad (6.2)$$

und Eigenfunktionen

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}}(x+a)\right) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2a}\right) & \text{für } n \text{ gerade und} \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{2a}\right) & \text{für } n \text{ ungerade} \end{cases} \quad (6.3)$$

erhielten. Diese Eigenfunktionen bilden nun ein *vollständiges Orthonormalsystem*, d.h. es gilt

1. Die *Orthonormalitätsbedingung*

$$\int_{-a}^{+a} u_n^*(x) u_m(x) dx = \delta_{nm} \quad \text{und} \quad (6.4)$$

2. Die *Vollständigkeitsbedingung*

$$\sum_n u_n^*(x) u_n(x') = \delta(x - x'). \quad (6.5)$$

Leichter als für das System (6.3) läßt sich dies allerdings für eine dazu äquivalente, komplexe Form

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \exp\left(i \frac{n\pi x}{a}\right) \quad \text{für } n \in \mathbb{Z} \quad (6.6)$$

zeigen.

Aus den beiden Eigenschaften folgt, daß jede beliebige Funktion $\psi(x)$ nach diesem vollständigen Orthonormalsystem $\{u_n(x)\}$ entwickelt werden kann. Setzen wir nämlich

$$\psi(x) = \sum_n c_n u_n(x), \quad (6.7)$$

so ergibt die Multiplikation mit $u_m^*(x)$ und anschließende Integration

$$\int u_m^*(x)\psi(x) = \sum_n c_n \int u_m^*(x)u_n(x)dx = \sum_n c_n\delta_{mn} = c_m, \quad (6.8)$$

die Koeffizienten c_n lassen sich also eindeutig bestimmen. Als nächstes wollen wir den Erwartungswert des Hamiltonoperators bestimmen:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int \psi^*(x)H\psi(x)dx = \int \sum_n c_n^*u_n^*(x)H \sum_m c_mu_m(x)dx = \\ &= \int \sum_n c_n^*u_n^*(x) \sum_m E_m c_mu_m(x)dx = \sum_{n,m} c_n^*E_m c_m \int u_n^*(x)u_m(x)dx = \\ &= \sum_{n,m} c_n^*E_m c_m \delta_{nm} = \sum_n E_n |c_n|^2. \end{aligned} \quad (6.9)$$

$|c_n|^2$ gibt also die Wahrscheinlichkeit an, den Zustand $\psi(x)$ mit der Energie E_n zu messen. Die Koeffizienten c_n sind ferner normiert,

$$\int \psi^*(x)\psi(x)dx = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (6.10)$$

Schließlich ist noch festzuhalten, daß die Energie auch kontinuierliche Werte annehmen kann. In diesem Fall ist die Darstellung von $\psi(x)$ um einen integralen Anteil zu erweitern,

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sum_n c_n u_n(x) + \int c(E)u(E,x)dE \quad \text{mit} \\ \int u^*(E,x)u(E',x)dx &= \delta(E - E'). \end{aligned} \quad (6.11)$$

6.1 Der Hilbertraum

Wir betrachten nun allgemein Funktionen wie $\psi(x)$, deren Betragsquadrat über den gesamten Raumbereich integrierbar ist. Solche Funktionen bezeichnen wir als *quadratintegabel*. Sie bilden einen linearen, komplexen und unendlichdimensionalen Vektorraum oder *Hilbertraum* \mathcal{H} , der von Funktionen wie $\psi(x)$ aufgespannt wird. In unserem Fall ist dies $L^2(\mathbb{R})$, der unendlichdimensionale lineare Raum der quadratintegablen komplexen Funktionen. Die Eigenschaften eines Hilbertraumes sind, allgemeiner formuliert, die folgenden:

1. Er ist *linear*:

$$\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}, \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \quad \Rightarrow \quad \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \in \mathcal{H}. \quad (6.12)$$

2. Es existiert ein *Skalarprodukt*

$$\langle \phi | \psi \rangle := \int \phi^*(x)\psi(x)dx \quad (6.13)$$

mit den folgenden Eigenschaften:

2.1 Es ist *konjugiert symmetrisch*,

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^*, \quad (6.14)$$

2.2 es ist im zweiten Argument *linear*,

$$\langle \phi | \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \rangle = \lambda_1\langle \phi | \psi_1 \rangle + \lambda_2\langle \phi | \psi_2 \rangle \quad \text{und} \quad (6.15)$$

2.3 es ist im ersten Argument *konjugiert linear*,

$$\langle \lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2 | \psi \rangle = \lambda_1^*\langle \phi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^*\langle \phi_2 | \psi \rangle. \quad (6.16)$$

3. Zu diesem Skalarprodukt läßt sich eine *Norm*

$$\|\psi\| := \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (6.17)$$

finden mit den folgenden Eigenschaften:

3.1 *Positivität*:

$$\|\psi\| > 0 \quad (6.18)$$

3.2 *Trennbarkeit*:

$$\|\psi\| = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \psi \equiv 0 \quad (6.19)$$

3.3 *Dreiecksungleichung*:

$$\left| \|\psi_1\| - \|\psi_2\| \right|^2 \leq \|\psi_1 + \psi_2\|^2 \leq (\|\psi_1\| + \|\psi_2\|)^2, \quad \psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}. \quad (6.20)$$

4. Es gilt die *Schwarzsche Ungleichung*

$$|\langle \phi | \psi \rangle|^2 \leq \langle \phi | \phi \rangle \langle \psi | \psi \rangle = \|\phi\|^2 \|\psi\|^2. \quad (6.21)$$

5. Der Hilbertraum \mathcal{H} ist vollständig, jede Cauchyfolge dieses Raumes besitzt also einen Grenzwert, der ebenfalls im Hilbertraum liegt. Insbesondere bedeutet dies, daß jede Funktion $\psi(x)$ sich in eine unendliche Summe von Eigenfunktionen entwickeln läßt,

$$\psi(x) = \sum_n c_n u_n(x) \quad \text{mit} \quad c_n = \langle u_n | \psi \rangle, \quad (6.22)$$

denn es ist

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left\| \psi - \sum_{n=0}^N c_n u_n \right\|^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\|\psi\|^2 - \sum_{n=0}^N |c_n|^2 \right) = 0, \quad (6.23)$$

für $N \rightarrow \infty$ gilt also die *Parsevalsche Ungleichung*

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\langle u_n | \psi \rangle|^2. \quad (6.24)$$

6. Der Hilbertraum \mathcal{H} ist abzählbar unendlich.

6.2 Die Dirac-Schreibweise

Die Schreibweise $\langle \phi | \psi \rangle$ für das Skalarprodukt legt es nahe, dieses Symbol in zwei Anteile auseinanderzuziehen. Die beiden Anteile erhalten als Bezeichnungen die Silben des englischen Wortes „bracket“ (wie „Klammer“, als welche ja das Skalarprodukt betrachtet wird). Der „Ket“ $|\psi\rangle$ bezeichnet eine Wellenfunktion $\psi(x)$, allerdings unabhängig von ihrer speziellen (Orts-, Impuls- oder sonstigen) Darstellung, also einfach einen Zustand. Aus der konjugierten Symmetrie des Skalarproduktes entnehmen wir dann, daß der „Bra“ $\langle \phi |$ das komplex Konjugierte des Zustands $|\phi\rangle$ ist, also die Wellenfunktion $\phi^*(x)$, jedoch wiederum unabhängig von der Darstellung. Wir folgern daraus

$$(\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle)^* = \langle \psi_1 | \lambda_1^* + \langle \psi_2 | \lambda_2^*. \quad (6.25)$$

Diese Schreibweise berücksichtigt auch, daß mit der komplexen Konjugation auch eine Transposition einhergeht, wie es beispielsweise für gewöhnliche Vektoren geschieht: beim Skalarprodukt wird der links stehende Vektor durch Transposition von einem Spalten- in einen Zeilenvektor verwandelt. Die Kombination beider Vorgänge wird *Adjunktion* genannt.

Genaugenommen sind „Bra“ und „Ket“ Elemente zweier unterschiedlicher Räume, denn wir haben in unserer Schreibweise nicht berücksichtigt, daß das Skalarprodukt eine (wie immer geartete) „Integration“ beinhaltet. So müßte zu $|\psi\rangle$ gehörende adjungierte Zustand $\langle \psi |$ streng genommen im Dualraum des Hilbertraumes \mathcal{H} liegen. Hilbertraum und dualer Hilbertraum sind jedoch äquivalent, so daß wir diese Unterscheidung wieder fallen lassen können.

6.3 Einige Bemerkungen zu den Operatoren

Gewöhnlich versteht man unter einem Operator A eine „Operationsvorschrift“, die eine Funktion in eine andere abbildet, also beispielsweise

$$A\psi(x) = \lambda\psi(x) \quad \text{für alle } \psi(x) \quad \text{oder} \quad A\psi(x) = \frac{d}{dx}\psi(x). \quad (6.26)$$

Diese und gleichgeartete Operatoren heißen *linear*, denn sie erfüllen die Eigenschaft

$$A(\lambda_1\psi_1(x) + \lambda_2\psi_2(x)) = \lambda_1 A\psi_1(x) + \lambda_2 A\psi_2(x). \quad (6.27)$$

Daneben gibt es aber auch andere Operatoren wie

$$A\psi(x) = (\psi(x))^2 \quad \text{oder} \quad A\psi(x) = \psi(x) + x^2. \quad (6.28)$$

Diese *nichtlinearen Operatoren* tauchen jedoch in der Quantenmechanik nicht auf. Operatoren sind in der Quantenmechanik also lineare Abbildungen des Hilbertraumes auf sich selbst und besitzen als solche einen *Definitionsbereich* $D_A = \{\psi \in \mathcal{H} | A\psi \text{ definiert}\}$ und einen *Wertebereich* $W_A = \{A\psi | \psi \in D_A\}$. Zwei Operatoren A und B heißen *gleich*, wenn ihre Definitionsbereiche übereinstimmen und für jedes $\psi \in \mathcal{H}$ stets $A\psi = B\psi$ ist.

Der *Satz von Schwarz* besagt, daß für alle Funktionen $\psi(x, y)$, die in ihren beiden Argumenten x und y stetig differenzierbar sind, die partiellen Ableitungen vertauschen:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial y} \psi(x, y) \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi(x, y) \right) \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} = 0. \quad (6.29)$$

Die partiellen Ableitungen entsprechen den Impulsen in der Ortsdarstellung, diese vertauschen also. Wir erkennen, daß dies nur gelingen kann, wenn die Definitionsbereiche nicht übereinstimmen, es also Funktionen gibt, auf die einer der Operatoren nur trivial wirkt. Hier hilft meist ein Separationsansatz $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$, um Gleichungen, die beide Operatoren enthalten, trennen zu können. Stimmen die Definitionsbereiche überein, so vertauschen die Operatoren nicht mehr. So ist beispielsweise

$$\frac{\partial}{\partial x} y - y \frac{\partial}{\partial x} = 0, \quad \text{jedoch} \quad \frac{\partial}{\partial x} x - x \frac{\partial}{\partial x} = 1, \quad (6.30)$$

denn es ist $D_x = D_{p_x} \neq D_y$. Allgemein müssen wir davon ausgehen, daß Operatoren zunächst einmal nicht vertauschen.

Wir definieren zu einem Operator A den *hermitesch konjugierten* oder *adjungierten Operator* A^\dagger über die Beziehung

$$\int \phi^*(x) A^\dagger \psi(x) dx := \int (A\phi(x))^* \psi(x) dx = \left(\int \psi^*(x) A\phi(x) dx \right)^* \quad (6.31)$$

oder in Diracscher Schreibweise

$$\langle \phi | A^\dagger | \psi \rangle = \langle A\phi | \psi \rangle = \langle \psi | A | \phi \rangle^*. \quad (6.32)$$

Daraus folgt $(A|\phi\rangle)^* = |A\phi\rangle^* = \langle A\phi| = \langle \phi|A^\dagger$. Für einen *hermiteschen Operator* $A = A^\dagger$ vereinfacht sich das zu $\langle \phi|A|\psi\rangle = \langle \psi|A|\phi\rangle^*$. Für ein Produkt AB , also die Hintereinanderausführung zweier Operatoren gilt nun $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$, denn es ist

$$\langle \phi |(AB)^\dagger | \psi \rangle = \langle \psi | AB | \phi \rangle^* = \langle \psi | A | B\phi \rangle^* = \langle B\phi | A^\dagger | \psi \rangle = \langle \phi | B^\dagger A^\dagger | \psi \rangle. \quad (6.33)$$

Daraus folgt schließlich, daß das Produkt zweier hermitescher Operatoren nur dann wieder hermitesch ist, wenn diese Operatoren vertauschen:

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA = AB. \quad (6.34)$$

6.4 Eigenwertdarstellungen

Wir haben erkannt, daß sich jede Wellenfunktion $\psi(x)$ und damit jeder Zustand $|\psi\rangle$ in Eigenzustände beispielsweise des Hamiltonoperators entwickeln läßt. Auch dies ist in der Diracschen Schreibweise einfacher zu bewerkstelligen. Statt des Symbols $u_n(x)$ für die Wellenfunktion muß hier die Diracschreibweise $|n\rangle$ lediglich die Quantenzahl n auflisten. Die Gleichungen (6.7) und (6.8) lauten dann

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n = \langle n | \psi \rangle. \tag{6.35}$$

Die Orthogonalität der Eigenzustände erhält die Form

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm}, \tag{6.36}$$

doch wie sieht die Vollständigkeit aus? Sie ist zusehr der Ortsdarstellung verhaftet, als daß wir sie direkt übertragen könnten. Jedoch können wir sie aus Gleichung (6.35) ableiten. Dort ist

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi \rangle = \left(\sum_n |n\rangle \langle n | \right) |\psi\rangle. \tag{6.37}$$

Dabei haben wir $\sum_n |n\rangle \langle n |$ als einen Operator aufgefaßt, der auf den Zustand $|\psi\rangle$ wirkt. Dieser Operator ist von anderer Art als die bisher betrachteten, die zumeist Differentialoperatoren waren. Hier haben wir jedoch einen *Integraloperator* vor uns, denn er wirkt auf einen Zustand, indem er das Skalarprodukt mit diesem bildet, das ja eine Integration beinhaltet. Aus Gleichung (6.37) lesen wir ab, daß dieser Operator der Identitätsoperator ist,

$$\sum_n |n\rangle \langle n | = 1, \tag{6.38}$$

was der Vollständigkeitsforderung entspricht. Betrachten wir jedoch noch genauer die einzelnen Operatoren $P_n := |n\rangle \langle n |$, über die hier summiert wird. Sie sind *Projektionsoperatoren in den Zustand n*, wie wir leicht durch Anwendung auf Gleichung (6.35) sehen können:

$$P_n |\psi\rangle = (|n\rangle \langle n |) |\psi\rangle = |n\rangle \sum_m c_m \langle n | m \rangle = c_n |n\rangle. \tag{6.39}$$

Sie sind *idempotent*, d.h. es gilt

$$P_n^2 = |n\rangle \langle n | n \rangle \langle n | = |n\rangle \langle n | = P_n, \tag{6.40}$$

und der Operator $(1 - P_n)$ projiziert auf alle Zustände mit $m \neq n$.

Alle Überlegungen dieses Abschnitts lassen sich nun vom Hamiltonoperator lösen und auf einen allgemeineren Grund stellen. Zustände lassen sich durch die Quantenzahlen der Operatoren beschreiben, zu denen sie Eigenzustände sind. Die Verwendung einer solchen Beschreibung nutzt die Eigenschaft 6 des Hilbertraumes, abzählbar zu sein, und diskretisiert so die anstehenden quantenmechanischen Probleme. Wir sprechen hier von einer *zweiten Quantisierung*. Damit ist eine Brücke zu Werner Heisenberg geschlagen, der die Quantenmechanik statt durch die Schrödingergleichung über Matrixgleichungen einführte.

Um konkret zu werden: Gegeben sei eine Operatorgleichung

$$A|a\rangle = |b\rangle. \quad (6.41)$$

Wir diskretisieren sie, indem wir einen Identitätsoperator einschieben, der gemäß Gleichung (6.38) aus einer beliebigen Eigenbasis $\{|\alpha_i\rangle\}$ gebildet wird:

$$A|a\rangle = \sum_i A|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|a\rangle = \sum_i |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|b\rangle. \quad (6.42)$$

Nun bilden wir das Skalarprodukt mit dem Zustand $\langle\alpha_i|$,

$$\sum_j \langle\alpha_i|A|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|a\rangle = \sum_j \langle\alpha_i|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|b\rangle = \langle\alpha_i|b\rangle. \quad (6.43)$$

Dies ist in der Tat eine (im allgemeinen unendlichdimensionale) Matrixgleichung, und mit $A_{ij} := \langle\alpha_i|A|\alpha_j\rangle$, $a_j := \langle\alpha_j|a\rangle$ sowie $b_i := \langle\alpha_i|b\rangle$ lautet sie $A_{ij}a_j = b_i$. Als nächsten Schritt diagonalisieren wir die Matrix A_{ij} , lösen also die Eigenwertgleichung $A_{ij}v_j = \lambda v_i$. Diese Gleichung läßt sich aber nur dann lösen, wenn

$$\det(A_{ij} - \lambda\delta_{ij}) = 0 \quad (6.44)$$

ist. Diese *charakteristische Gleichung (Säkulargleichung)* bestimmt nun endlich die Eigenwerte der Matrix A_{ij} und damit auch die Eigenwerte a, a', \dots des Operators A .

Gegeben seien nun verschiedene Eigenwerte a und a' eines hermiteschen Operators $A = A^\dagger$,

$$A|a\rangle = a|a\rangle \quad \text{und} \quad A|a'\rangle = a'|a'\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \langle a'|A = \langle a'|a'. \quad (6.45)$$

Dann können wir zeigen, daß die Eigenzustände orthogonal zueinander sind. Dazu bilden wir das Skalarprodukt der ersten Gleichung mit $\langle a'|$ und der letzten Gleichung mit $|a\rangle$ und subtrahieren beide Ergebnisse:

$$0 = \langle a'|A|a\rangle - \langle a'|A|a\rangle = (a - a')\langle a'|a\rangle. \quad (6.46)$$

Nach Voraussetzung ist $a - a' \neq 0$, also $\langle a'|a\rangle = 0$.

Existieren im Gegensatz dazu p verschiedene Eigenfunktionen zum gleichen Eigenwert a , so heißt dieser Eigenwert *a p-fach entartet*. Die Charakterisierung durch eine einzige Quantenzahl scheint hier nicht auszureichen. Tatsächlich wird ein realistisches quantenmechanisches System meist durch mehr als nur einen Operator beschrieben. Wir betrachten nun einen Operator B , der mit A vertauscht. Dann ist

$$AB|a\rangle = BA|a\rangle = aB|a\rangle \quad \Rightarrow \quad B|a\rangle \sim |a\rangle. \quad (6.47)$$

Es läßt sich also eine Zahl b finden mit $B|a\rangle = b|a\rangle$, A und B besitzen gemeinsame Eigenfunktionen. Wir erweitern die Schreibweise $|a\rangle$ nun sinnvollerweise zu $|a, b\rangle$. Das soeben Erkannte ist ein allgemeines Prinzip, das wir an dieser Stelle festhalten wollen, obwohl wir es bereits in Kapitel 5 für Paritäts- und Hamiltonoperator verwendet haben:

Zwei Operatoren A und B , die miteinander vertauschen, $[A, B]_- = 0$, besitzen gemeinsame Eigenfunktionen $|a, b\rangle$, es ist also

$$A|a, b\rangle = a|a, b\rangle \quad \text{und} \quad B|a, b\rangle = b|a, b\rangle. \quad (6.48)$$

Haben wir einen solchen zweiten Operator gefunden, so muß auch dieser die Entartung der Zustände nicht vollständig aufheben. Besonders ein Widerspruch zwischen dieser „mathematischen“ Entartung und der tatsächlich gemessenen „experimentellen“ Aufspaltung der Eigenwerte ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß ein weiterer Operator existieren muß, der eine weitere charakterisierende und damit trennende Quantenzahl bereitstellt. Ein solcher Operator muß wiederum mit allen bisherigen vertauschen. Er entspricht dann immer einer *Observablen*, also einer im physikalischen System tatsächlich beobachtbaren Größe. Führen wir diesen Prozeß fort, bis jegliche Entartung aufgehoben ist, so haben wir ein System von vertauschenden Operatoren konstruiert, die das System vollständig beschreiben.

6.5 Die allgemeine Heisenbergsche Unschärferelation

Neben dem eben konstruierten System vertauschender Operatoren gibt es auch solche, die eben nicht vertauschen. Für diese Operatoren ergibt sich eine Unschärfebeziehung, die wir in diesem Stadium mathematisch korrekter fassen können. Wir betrachten dabei Erwartungswerte $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$ eines Operators A und bezeichnen mit

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &:= \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle \langle A \rangle + \langle (\langle A \rangle)^2 \rangle = \\ &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \quad (6.49)$$

das *Schwankungsquadrat* des Operators. Wird der Erwartungswert in den Eigenzuständen gebildet, so verschwindet das Schwankungsquadrat. Wir betrachten die Eigenzustände, in denen der Erwartungswert gebildet wird, jedoch allgemeiner. Dann gilt nach der Schwarzschen Ungleichung für zwei hermitesche Operatoren A und B

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 &= \langle \tilde{A}^2 \rangle \langle \tilde{B}^2 \rangle \leq |\langle \tilde{A} \tilde{B} \rangle|^2 \Leftrightarrow \\ \Delta A \cdot \Delta B &\leq |\langle \tilde{A} \tilde{B} \rangle| \quad \text{mit} \quad \tilde{A} := B - \langle A \rangle, \quad \tilde{B} := B - \langle B \rangle. \end{aligned} \quad (6.50)$$

Nun ist wegen der Dreiecksungleichung und der Hermitizität von \tilde{A} und \tilde{B}

$$|\langle \tilde{A} \tilde{B} - \tilde{B} \tilde{A} \rangle| \leq |\langle \tilde{A} \tilde{B} \rangle| + |\langle \tilde{B} \tilde{A} \rangle| = 2|\langle \tilde{A} \tilde{B} \rangle| \quad (6.51)$$

und folglich

$$\Delta A \cdot \Delta B \leq \frac{1}{2} |\langle [\tilde{A}, \tilde{B}]_- \rangle| \quad (6.52)$$

oder wegen $[\tilde{A}, \tilde{B}]_- = [A, B]_-$ die

Allgemeine Heisenbergsche Unschärferelation:

$$\Delta A \cdot \Delta B \leq \frac{1}{2} |\langle [A, B]_- \rangle|. \quad (6.53)$$

Die Unschärferelation ist damit abhängig gemacht von den Operatoreigenschaften der Observablen A und B . Denn vertauschen diese, so existiert keine untere Schranke, vertauschen sie nicht, so gibt diese untere Schranke den Umfang der Unschärfe an. Als Beispiel betrachten wir $A = x$ und $B = p_x$. Dann ist

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \leq \frac{1}{2} |\langle [x, p]_- \rangle| = \frac{1}{2} |i\hbar| = \frac{1}{2} \hbar. \quad (6.54)$$

6.6 Darstellungen von Operatoren und Zuständen

Wir können nun auch die verschiedenen Darstellungen wie Orts- und Impulsdarstellung, die wir in Kapitel 4 erwähnten, formaler fassen. Wir werden in diesem Abschnitt wieder die Hut-Notation für Operatoren verwenden, um sie von ihren gleichlautenden Eigenwerten unterscheiden zu können. Die *Ortsdarstellung* ist nun diejenige Darstellung, in welcher der Ortsoperator \hat{x} diagonal ist, also

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle. \quad (6.55)$$

Die Eigenwerte x bilden hier ein kontinuierliches Spektrum. Wir bilden das Skalarprodukt mit $\langle x' |$, um die Matrixdarstellung zu erhalten:

$$\langle x' | \hat{x} | x \rangle = x \langle x' | x \rangle = x \delta(x' - x). \quad (6.56)$$

Diese Matrix ist wie erwartet diagonal. Die Vollständigkeit lautet

$$\int |x\rangle \langle x| dx = 1. \quad (6.57)$$

Betrachten wir nun einen beliebigen Zustand $|a\rangle$, der sich durch die Quantenzahl a beschreiben läßt, so können wir diesen nach Ortseigenfunktionen entwickeln:

$$|a\rangle = \int |x\rangle \langle x| a \rangle dx, \quad \langle x| a \rangle =: \psi_a(x). \quad (6.58)$$

Die $\psi_a(x)$ sind Projektionen des Zustandes $|a\rangle$ entlang der Zustände $|x\rangle$, was aber die Wellenfunktion im Ortsraum ist. Wir wollen dies sehen, indem wir \hat{x}

auf diese Entwicklung wirken lassen:

$$\begin{aligned} \hat{x}|a\rangle = |b\rangle &\Leftrightarrow \int \hat{x}|x\rangle\langle x|a\rangle dx = \int |x\rangle\langle x|b\rangle dx \Leftrightarrow \\ &\int \int |x'\rangle\langle x'|\hat{x}|x\rangle\langle x|a\rangle dx dx' = \int |x\rangle\langle x|b\rangle dx \Leftrightarrow \\ &\int |x\rangle x\psi_a(x) dx = \int |x\rangle\psi_b(x) dx. \end{aligned} \quad (6.59)$$

Dies soll für alle Zustände $|x\rangle$ gelten, also

$$\psi_b(x) = x\psi_a(x). \quad (6.60)$$

Für den Impulsoperator gilt nach Gleichung (4.14)

$$\hat{p}|x\rangle = \hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\langle x|\psi\rangle \quad (6.61)$$

und damit für die Matrixdarstellung

$$\langle x'|\hat{p}|x\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\langle x'|x\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\delta(x' - x). \quad (6.62)$$

Wegen $x\delta(x) = 0$ ist ferner

$$\begin{aligned} \langle x'|[\hat{x}, \hat{p}]|x\rangle &= \langle x'|\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}|x\rangle = (x' - x)\langle x'|\hat{p}|x\rangle = \\ &= -i\hbar(x' - x)\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x' - x) = i\hbar\delta(x' - x). \end{aligned} \quad (6.63)$$

Als nächstes betrachten wir die *Impulsdarstellung*, also die Darstellung, in welcher der Impulsoperator diagonal ist, $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$. Wieder beschreibt p ein kontinuierliches Spektrum. Die Matrixdarstellung von \hat{p} ist

$$\langle p'|\hat{p}|p\rangle = p\langle p'|p\rangle = p\delta(p' - p), \quad (6.64)$$

die Vollständigkeit lautet

$$\int |p\rangle\langle p| dp = 1, \quad (6.65)$$

damit läßt sich dann ein Zustand $|a\rangle$ in Wellenfunktionen des Impulsraumes entwickeln:

$$|a\rangle = \int |p\rangle\langle p|a\rangle dp = \int |p\rangle\phi_a(p) dp. \quad (6.66)$$

Unter anderem ist dies auch für Zustände in Ortsdarstellung möglich,

$$|x\rangle = \int |p\rangle\langle p|x\rangle dp. \quad (6.67)$$

Der Integralkern $\langle p | x \rangle$ läßt sich berechnen. Da \hat{p} hermitesch ist, ist nämlich $p\langle p | x \rangle = \langle p | \hat{p} | x \rangle$ und damit

$$\begin{aligned} p\langle p | x \rangle &= \int \langle p | x' \rangle \langle x' | \hat{p} | x \rangle dx' = -i\hbar \int \langle p | x' \rangle \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x) dx' = \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle p | x \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle p | x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{ipx}{\hbar}\right). \end{aligned} \quad (6.68)$$

Umgekehrt erhalten wir

$$|p\rangle = \int |x\rangle \langle x | p \rangle dx = \int |x\rangle \langle p | x \rangle^* dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int |x\rangle \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) dx. \quad (6.69)$$

Daraus ergibt sich für einen beliebigen Zustand $|a\rangle$ die *Fouriertransformation*

$$\psi_a(x) = \langle x | a \rangle = \int \langle x | p \rangle \langle p | a \rangle dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) \phi_a(p) dp. \quad (6.70)$$

Schließlich können wir noch die *Energiedarstellung* wählen, also jene Darstellung, in welcher der Hamiltonoperator diagonal ist, $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Hier ist n und damit E_n diskret. Für die Matrixdarstellung ergibt sich

$$\langle n' | \hat{H} | n \rangle = E_n \langle n' | n \rangle = E_n \delta_{n'n}, \quad (6.71)$$

die Vollständigkeit ist

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1. \quad (6.72)$$

Wir erhalten $|a\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | a \rangle$ und damit

$$\psi_a(x) = \langle x | a \rangle = \sum_n \langle x | n \rangle \langle n | a \rangle \quad \text{mit} \quad \langle x | n \rangle =: u_n(x) \quad (6.73)$$

$$\text{beziehungsweise} \quad \langle n | a \rangle = \int \langle n | x \rangle \langle x | a \rangle dx, \quad (6.74)$$

zum Beispiel für das Kastenpotential (siehe Gleichung (6.3)) die Fourierreihe

$$\langle x | a \rangle = \sum_{n \text{ gerade}} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2a}\right) \langle n | a \rangle + \sum_{n \text{ ungerade}} \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{2a}\right) \langle n | a \rangle. \quad (6.75)$$

6.7 Der eindimensionale lineare harmonische Oszillator

Als Anwendung des bisherigen mathematischen Formalismus wollen wir ein Modell aufgreifen, das wir bereits früher behandelten. Es handelt sich um den *harmonischen Oszillator*. Bevor wir neue Wege beschreiten, erinnern wir uns

jedoch daran, wie wir das Problem in Abschnitt 5.9 lösten. Dort lieferte die Schrödingergleichung

$$Hu(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2\right)u(x) = Eu(x) \quad (6.76)$$

die Lösungen

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{(\alpha x)^2}{2}\right) H_n(\alpha x) \quad \text{mit} \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}. \quad (6.77)$$

H_n waren die endlichen Hermiteschen Polynome:

$$\begin{aligned} H_0(z) &= 1, & H_1(z) &= 2z, & H_3(z) &= 4z^2 - 2, \dots \\ H_n(z) &= (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2} = e^{z^2/2} \left(z - \frac{d}{dz}\right)^n e^{-z^2/2}. \end{aligned} \quad (6.78)$$

Diese Polynome sind Koeffizienten einer *erzeugenden Funktion*

$$e^{-s^2+2zs} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(z)}{n!} s^n. \quad (6.79)$$

Die Energieeigenwerte $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ sind äquidistant, die zeitabhängige Lösung lautet $\psi_n(x, t) = u_n(x) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t)$.

Das nun zu demonstrierende Verfahren heißt „zweite Quantisierung“. Es wird z.B. für die Quantisierung von Feldtheorien (QED, QCD, ...) verwendet und spielt eine Rolle in Festkörperphysik, Quantenstatistik und anderen Bereichen.

Zu den Operatoren x und p mit $[x, p]_- = i\hbar$ und $[x, x]_- = [p, p]_- = 0$ konstruieren wir zwei neue Operatoren

$$a := \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} p \quad \text{und} \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} p. \quad (6.80)$$

Für diese ist

$$a^\dagger a = \frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + \frac{p^2}{2m\hbar\omega} + \frac{i}{2\hbar} (xp - px) = \frac{1}{\hbar\omega} H - \frac{1}{2}, \quad aa^\dagger = \frac{1}{\hbar\omega} H + \frac{1}{2}, \quad (6.81)$$

also

$$[a, a^\dagger]_- = 1, \quad H = \hbar\omega a^\dagger a + \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (6.82)$$

Wir erkennen deutlich, daß der Anteil $\frac{1}{2} \hbar\omega$ in H für die Nullpunktsenergie verantwortlich ist. Weiter finden wir

$$\begin{aligned} [H, a]_- &= \hbar\omega [a^\dagger a, a]_- = \hbar\omega [a^\dagger, a]_- a = -\hbar\omega a, \\ [H, a^\dagger]_- &= [a, H]^\dagger_- = \hbar\omega a^\dagger. \end{aligned} \quad (6.83)$$

Es sei nun die Eigenwertgleichung $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ gegeben. Dann gilt

$$Ha|n\rangle = aH|n\rangle - \hbar\omega a|n\rangle = (E_n - \hbar\omega)a|n\rangle \quad (6.84)$$

und genauso

$$Ha^\dagger|n\rangle = a^\dagger H|n\rangle + \hbar\omega a^\dagger|n\rangle = (E_n + \hbar\omega)a^\dagger|n\rangle. \quad (6.85)$$

Wir erkennen, daß $a^\dagger|n\rangle$ ein Eigenzustand zu H mit Eigenwert $E_n + \hbar\omega$ und $a|n\rangle$ ein Eigenzustand zu H mit Eigenwert $E_n - \hbar\omega$ ist. a^\dagger und a überführen also Eigenzustände in Eigenzustände, wobei sie die Energie um $\hbar\omega$ erhöhen bzw. verringern. Erneut bezeichnen wir diese Operatoren als *Erzeugungs-* und *Vernichtungsoperatoren*. Es muß also gelten:

$$a^\dagger|n\rangle \sim |n+1\rangle \quad \text{und} \quad a|n\rangle \sim |n-1\rangle. \quad (6.86)$$

Da der Hamiltonoperator positiv definit ist, muß es einen tiefsten Zustand $|0\rangle$ geben mit $a|0\rangle = 0$. Dieser Zustand heißt *Grundzustand* oder *Vakuumszustand* und besitzt die Energie $\frac{1}{2}\hbar\omega$:

$$H|0\rangle = \hbar\omega a^\dagger a|0\rangle + \frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle. \quad (6.87)$$

Aus diesem Grundzustand bauen sich durch schrittweises Erzeugen alle Eigenzustände auf. Es ist

$$\begin{aligned} Ha^\dagger|0\rangle &= a^\dagger H|0\rangle + \hbar\omega a^\dagger|0\rangle = \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega\right)a^\dagger|0\rangle = \frac{3}{2}\hbar\omega a^\dagger|0\rangle \\ &\Rightarrow H|1\rangle = \frac{3}{2}\hbar\omega|1\rangle, \\ Ha^\dagger|1\rangle &= \left(\frac{3}{2}\hbar\omega + \hbar\omega\right)a^\dagger|1\rangle = \frac{5}{2}\hbar\omega a^\dagger|1\rangle \quad \Rightarrow \quad H|2\rangle = \frac{5}{2}\hbar\omega|2\rangle, \quad \dots \\ &\Rightarrow H|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle = E_n|n\rangle. \end{aligned} \quad (6.88)$$

Offen blieb bisher die Frage der Normierung. Wählen wir jedoch

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle, \quad (6.89)$$

so gilt $\langle n'|n\rangle = \delta_{n'n}$, denn

$$\begin{aligned} [a, (a^\dagger)^n]_- &= [a, a^\dagger]_-(a^\dagger)^{n-1} + a^\dagger[a, a^\dagger]_-(a^\dagger)^{n-2} + \dots + (a^\dagger)^{n-1}[a, a^\dagger]_- = \\ &= n(a^\dagger)^{n-1}, \\ a(a^\dagger)^n|0\rangle &= [a, (a^\dagger)^n]_-|0\rangle + (a^\dagger)^n a|0\rangle = [a, (a^\dagger)^n]_-|0\rangle. \end{aligned} \quad (6.90)$$

Für $n' > n$ ist

$$\begin{aligned} a^{n'}(a^\dagger)^n|0\rangle &= a^{n'-1}[a, (a^\dagger)^n]_-|0\rangle = na^{n'-1}(a^\dagger)^{n-1}|0\rangle = \dots \\ &= n!a^{n'-n}|0\rangle = 0, \end{aligned} \quad (6.91)$$

für $n' < n$

$$\langle 0|a^{n'}(a^\dagger)^n = n(n-1)\dots(n-n'+1)\langle 0|(a^\dagger)^{n-n'} = 0, \quad (6.92)$$

lediglich für $n' = n$ erhalten wir somit $\langle n'|n\rangle = \frac{1}{n!}\langle 0|a^{n'}(a^\dagger)^n|0\rangle = \langle 0|0\rangle = 1$.

6.8 Der Teilchenzahloperator

Statt durch den Hamiltonoperator H können wir die Zustände auch durch einen anderen Operator charakterisieren, der mit der Zahl n in noch direkterer Beziehung steht. Es ist dies der *Teilchenzahloperator*

$$N := a^\dagger a \quad \text{mit} \quad N|n\rangle = n|n\rangle. \tag{6.93}$$

Er läßt sich in den Hamiltonoperator $H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})$ einbauen, der dann die Form $H = \hbar\omega(N + \frac{1}{2})$ erhält. Bis auf den Faktor kommt hier lediglich die Grundzustandsenergie hinzu. Es sind also dieselben Eigenzustände wie im letzten Abschnitt. Wir bezeichnen diese Darstellung, in der der Teilchenzahloperator diagonal ist, als *Teilchenzahldarstellung* oder *N-Darstellung*. Es ist

$$\langle n' | a^\dagger a | n \rangle = \langle n' | N | n \rangle = n\delta_{n'n}. \tag{6.94}$$

Nun ist in $a|n\rangle = c|n-1\rangle$ eine Konstante c gegeben, die wir noch bestimmen müssen. Setzen wir dies und das Adjungierte davon jedoch für $n' = n$ in Gleichung (6.94) ein, so erhalten wir $|c|^2 = n$ oder

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \tag{6.95}$$

Umgekehrt ist $\langle n | aa^\dagger | n \rangle = \langle n | N + 1 | n \rangle = n + 1$. Setzen wir hier $a^\dagger|n\rangle = c'|n+1\rangle$ ein, so erhalten wir $|c'|^2 = n + 1$ oder

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \tag{6.96}$$

Die Teilchenzahldarstellung läßt sich im letzten Schritt wieder in die Ortsdarstellung überführen. Für den Grundzustand ist zunächst

$$a|0\rangle = \int a|x\rangle\langle x|0\rangle dx = \int a|x\rangle u_0(x) dx \stackrel{!}{=} 0 \tag{6.97}$$

Die Wirkung von a auf $|x\rangle$ liefert die Darstellung dieses Operators im Ortsraum,

$$a|x\rangle = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \frac{\hbar}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) |x\rangle. \tag{6.98}$$

Dieser wirkt per Definitionem nicht mehr auf den Zustand $|x\rangle$ selbst, sondern auf den Grundzustand $u_0(x)$ in Ortsdarstellung, also

$$(m\omega x + \hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_0(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad u_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right). \tag{6.99}$$

Die Algebra der Erzeuger liefert dann schließlich

$$\begin{aligned} u_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n u_0(x) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right). \end{aligned} \tag{6.100}$$

7. Drehimpulsoperatoren

Der Bahndrehimpuls war in der klassischen Physik das Kreuzprodukt aus Orts- und Impulsvektor, $\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p}$. Nach dem Korrespondenzprinzip übertragen wir dies in der Quantenmechanik auf Operatoren und erhalten, beispielsweise in der Ortsdarstellung,

$$\vec{L} = \hat{x} \times \hat{p} = -i\hbar(\vec{x} \times \nabla). \quad (7.1)$$

Der Einfachheit halber lassen wir hier schon den Hut bei den Operatoren fort. Die Drehimpulskomponenten L_i sind hermitesch, $L_i^\dagger = L_i$, und ihre Eigenschaften werden eindeutig durch diejenigen von Orts- und Impulsoperatoren bestimmt. Mit $[x_i, p_j]_- = i\hbar\delta_{ij}$ gilt

$$\begin{aligned} [L_x, L_y]_- &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z]_- = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z, \\ [L_y, L_z]_- &= [zp_x - xp_z, xp_y - yp_x]_- = i\hbar(yp_z - zp_y) = i\hbar L_x, \\ [L_z, L_x]_- &= [xp_y - yp_x, yp_z - zp_y]_- = i\hbar(zp_x - xp_z) = i\hbar L_y. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Zusammenfassend erhalten wir die *Drehimpulsalgebra*

$$[L_i, L_j]_- = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k. \quad (7.3)$$

Mathematisch sprechen wir von der *Lie-Algebra der Erzeugenden einer Gruppe* (beispielsweise von $O(3)$ oder $SU(2)$).

Die drei Komponenten von \vec{L} vertauschen nicht. Also ist immer nur einer der Operatoren (zum Beispiel L_z) diagonalisierbar, aber niemals zwei Operatoren zugleich. Anschaulich ist L_z das Erzeugende einer (infinitesimalen) Drehung $\vec{\varphi} = \varphi\vec{e}_z$ um die z -Achse, denn es gilt hier

$$\begin{aligned} R_L(\vec{\varphi})\psi(\vec{x}) &= \psi(x + \varphi y, y - \varphi x, z) = (1 + \varphi(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}))\psi(x, y, z) = \\ &= (1 + \frac{\varphi}{i\hbar}L_z)\psi(x, y, z) \approx \exp(-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi} \cdot \vec{L})\psi(\vec{x}). \end{aligned} \quad (7.4)$$

Ist allgemein der Hamiltonoperator H gegenüber einer Drehung R invariant,

$$R(H(\vec{x})\psi(\vec{x})) = H(\vec{x}_R)\psi(\vec{x}_R) \stackrel{!}{=} H(\vec{x})\psi(\vec{x}_R) = H(\vec{x})R\psi(\vec{x}), \quad (7.5)$$

so vertauschen H und R , $[H, R]_- = 0$, die Energie ist somit eine Erhaltungsgröße unter Drehungen.

Ähnlich wie \vec{L} eine Drehung erzeugt, erzeugt \vec{p} eine räumliche Verschiebung $U(\vec{a})$ um eine infinitesimalen Vektor \vec{a} :

$$U(\vec{a})\psi(\vec{x}) = \exp(-\frac{i}{\hbar}\vec{a} \cdot \vec{p})\psi(\vec{x}) \approx (1 - \vec{a}\nabla)\psi(\vec{x}) \approx \psi(\vec{x} - \vec{a}). \quad (7.6)$$

Wir betrachten nun das Quadrat $\vec{L}^2 := L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$. Dafür gilt

$$[\vec{L}^2, L_k]_- = 0 \quad \text{für alle } k. \quad (7.7)$$

Also ist es möglich, eine beliebige Komponente von \vec{L} (z.B. L_z) und \vec{L}^2 gleichzeitig zu diagonalisieren. Es existieren also auch *gemeinsame Eigenfunktionen* und zugehörige Eigenwerte von \vec{L}^2 und L_z ,

$$\vec{L}^2 |l, l_z\rangle = \alpha \hbar^2 |l, l_z\rangle, \quad L_z |l, l_z\rangle = l_z \hbar |l, l_z\rangle. \quad (7.8)$$

Dabei verwendeten wir die Diracsche Schreibweise „ $| \rangle$ “ für die Eigenfunktionen, wie wir sie im letzten Kapitel eingeführt haben. Als Quantenzahlen, die das System eindeutig beschreiben, verwenden wir l (was in Beziehung zum Eigenwert von \vec{L}^2 stehen wird) und l_z , den dimensionsbereinigten Eigenwert von L_z .

Für den Ortsraum haben wir solche Eigenfunktionen bereits kennengelernt. Sie waren bei schwingenden kreisförmigen Membranen aufgetreten. Diese ließen sich in Kugelkoordinaten

$$x = r \cos \varphi \sin \vartheta, \quad y = r \sin \varphi \sin \vartheta, \quad z = r \cos \vartheta \quad (7.9)$$

behandeln. Die sich ergebenden *Kugelfunktionen*

$$Y_{l_z}(\vartheta, \varphi) \sim P_l^{l_z}(\cos \vartheta) e^{i l_z \varphi} \quad (7.10)$$

sind jedoch auch Eigenfunktionen zu

$$\begin{aligned} L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \text{und} \\ \vec{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \end{aligned} \quad (7.11)$$

Betrachten wir die Schrödingergleichung für ein radialsymmetrisches Potential in Kugelkoordinaten, so erkennen wir, daß auch hier derselbe Operator \vec{L}^2 auftritt, denn es ist

$$\begin{aligned} \vec{p}^2 &= -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \\ &= p_r^2 + \frac{1}{r^2} \vec{L}^2, \end{aligned} \quad (7.12)$$

wobei p_r der kanonisch konjugierte Impuls zum Radius r ist, der die Vertauschungsrelation $[r, p_r]_- = i\hbar$ erfüllt. Auf die Lösung der Schrödingergleichung mittels Separation von Radial- und Winkelanteil werden wir bei der Behandlung des Wasserstoffatoms genauer eingehen.

7.1 Die Algebra der Bahndrehimpulse

Ohne die Kugelfunktionen explizit zu kennen, können wir Eigenwerte und Wirkungen der Operatoren auch alleine aus den Vertauschungsrelationen herleiten. Wir sprechen hier von der *algebraischen Methode* der Herleitung. Wir legen die z -Achse als ausgezeichnete Richtung fest und verwenden statt L_x und L_y nun die Operatoren

$$L_{\pm} := L_x \pm iL_y \quad \text{mit} \quad L_- = L_+^{\dagger}. \quad (7.13)$$

Für sie lassen sich ebenfalls Vertauschungsrelationen herleiten:

$$[L_z, L_{\pm}]_- = \pm \hbar L_{\pm}, \quad [L_+, L_-]_- = 2\hbar L_z \quad \text{und} \quad [\vec{L}^2, L_{\pm}]_- = [\vec{L}^2, L_z]_- = 0. \quad (7.14)$$

\vec{L}^2 ist eine Summe von Quadraten seiner Komponenten. Daher gilt insbesondere

$$\alpha \hbar^2 = \langle l, l_z | \vec{L}^2 | l, l_z \rangle \geq \langle l, l_z | L_z^2 | l, l_z \rangle = l_z^2 \hbar^2 \geq 0. \quad (7.15)$$

l_z ist also nach oben und unten beschränkt, $l_z^{\min} \leq l_z \leq l_z^{\max}$, und diese Begrenzungen gilt es zu finden. Verwenden wir die erste Vertauschungsrelation aus (7.14), so finden wir

$$L_z L_{\pm} | l, l_z \rangle = (L_{\pm} L_z \pm \hbar L_{\pm}) | l, l_z \rangle = (l_z \pm 1) \hbar L_{\pm} | l, l_z \rangle. \quad (7.16)$$

$L_{\pm} | l, l_z \rangle$ ist also Eigenfunktion zu L_z mit Eigenwert $(l_z \pm 1)\hbar$, wir können schreiben

$$L_{\pm} | l, l_z \rangle = N_{\pm} | l, l_z \pm 1 \rangle. \quad (7.17)$$

L_{\pm} erhöht bzw. erniedrigt l_z also um jeweils eine Drehimpulseinheit \hbar . Aus diesem Grunde nennt man sie *Leiteroperatoren* (Aufsteige- und Absteigeoperatoren) oder auch *Erzeuger* und *Vernichter* einer Drehimpulseinheit. Wir wollen die Normierung N_{\pm} berechnen und berechnen dazu das Skalarprodukt mit dem hermitsch Konjugierten zu Gleichung (7.17):

$$\langle l, l_z | L_{\mp} L_{\pm} | l, l_z \rangle = |N_{\pm}|^2 \langle l, l_z \pm 1 | l, l_z \pm 1 \rangle = |N_{\pm}|^2. \quad (7.18)$$

Andererseits ist

$$\begin{aligned} L_{\mp} L_{\pm} &= (L_x \mp iL_y)(L_x \pm iL_y) = L_x^2 + L_y^2 \pm i[L_x, L_y]_- = \\ &= \vec{L}^2 - L_z^2 \mp \hbar L_z, \end{aligned} \quad (7.19)$$

also

$$|N_{\pm}|^2 = \langle l, l_z | L_{\mp} L_{\pm} | l, l_z \rangle = \alpha \hbar^2 - l_z^2 \hbar^2 \mp l_z \hbar^2 \quad \text{oder} \quad (7.20)$$

$$L_{\pm} | l, l_z \rangle = \sqrt{\alpha - l_z(l_z \pm 1)} \hbar | l, l_z \pm 1 \rangle. \quad (7.21)$$

Wir haben erkannt, daß l_z sowohl nach oben als auch nach unten beschränkt sein muß. Daher ist zu fordern

$$\begin{aligned} L_+ |l, l_z^{\max}\rangle = 0 &\Rightarrow \alpha = l_z^{\max}(l_z^{\max} + 1) \quad \text{und} \\ L_- |l, l_z^{\min}\rangle = 0 &\Rightarrow \alpha = l_z^{\min}(l_z^{\min} - 1). \end{aligned} \quad (7.22)$$

Durch Gleichsetzen erhalten wir $(l_z^{\max} + l_z^{\min})(l_z^{\min} - l_z^{\max} - 1) = 0$, und damit

$$l_z^{\max} = -l_z^{\min} =: l. \quad (7.23)$$

Die Differenz $l_z^{\max} - l_z^{\min} = 2l$ muß ganzzahlig sein, da die Leiteroperatoren um ganzzahlige Drehimpulseinheiten verschieben. Somit kann l selbst nur halbzahlige Werte annehmen. Wir erhalten

$$\alpha = l(l + 1) \quad \text{mit} \quad l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad \text{und} \quad -l \leq l_z \leq l. \quad (7.24)$$

7.2 Der Bahndrehimpuls im äußeren Magnetfeld

Betrachten wir das Energiespektrum des Wasserstoffatoms in einem starken äußeren Magnetfeld, so erkennen wir eine Aufspaltung der Spektrallinien und damit der Energieniveaus. Wir sprechen hier vom *Paschen-Back-Effekt*. Seine asymptotische Näherung wird durch den *normalen Zeemaneffekt* bereitgestellt, den wir hier berechnen wollen. Welchen Einfluß hat also ein Magnetfeld auf ein Atom? Klassisch führten wir äußere Felder durch die *minimale Substitution* $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - e\vec{A}$ ein. Dabei kann das Vektorpotential die einfache Form $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{x}$ annehmen. Wir wollen daher auch im Hamiltonoperator der Schrödingergleichung eine minimale Substitution durchführen:

$$\vec{p}^2 \rightarrow (\vec{p} - e\vec{A})^2 = \vec{p}^2 - e(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + e^2 \vec{A}^2. \quad (7.25)$$

Dabei ist

$$\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} = \vec{B} \cdot (\vec{x} \times \vec{p}) = \vec{B} \cdot \vec{L} \quad \text{und} \quad (7.26)$$

$$\begin{aligned} \vec{A}^2 &= \frac{1}{4}(\vec{B}^2 \vec{x}^2 - (\vec{B} \cdot \vec{x})^2) = \frac{1}{4}\vec{B}^2(x^2 - \frac{(\vec{B} \cdot \vec{x})^2}{\vec{B}^2}) = \\ &=: \frac{1}{4}\vec{B}^2(\vec{x}^2 - \vec{x}_{\parallel}^2) =: \frac{1}{4}\vec{B}^2 \vec{x}_{\perp}^2. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Für ein nicht zu starkes Magnetfeld können wir den Term $e^2 \vec{A}^2$ vernachlässigen und erhalten

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - e\vec{A})^2 + U(x) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e}{2m}\vec{B} \cdot \vec{L} + U(x) =: H_0 - \frac{e}{2m}\vec{B} \cdot \vec{L}. \quad (7.28)$$

Wir haben also ein *magnetisches Moment* $\vec{\mu} = \frac{e}{2m}\vec{L}$ des Elektrons gefunden. Das Elektron „kreist“ mit der *Lamourfrequenz* $\omega_L = \frac{eB}{2m}$ um den Kern. Der in beidem auftretende Faktor $\gamma_e := \frac{e}{2m}$ heißt *gyromagnetisches Verhältnis*.

Als Eigenwertgleichung für den Hamiltonoperator schreiben wir

$$H|n, l, l_z\rangle = \left(-\frac{E_{Ry}}{n^2} - \frac{e\hbar}{2m}Bl_z\right)|n, l, l_z\rangle = \left(-\frac{E_{Ry}}{n^2} - \mu_B Bl_z\right)|n, l, l_z\rangle =$$

$$=: E_{n,l,l_z}|n, l, l_z\rangle. \quad (7.29)$$

$\mu_B := e\hbar/2m$ wird als *Bohrsches Magneton* bezeichnet. Das Magnetfeld sorgt also bei einer bestimmten Drehimpulsquantenzahl l für eine $(2l + 1)$ -fache Aufspaltung des Energieniveaus, wobei die Energieniveaus den Abstand $\mu_B B$ besitzen. Dies ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

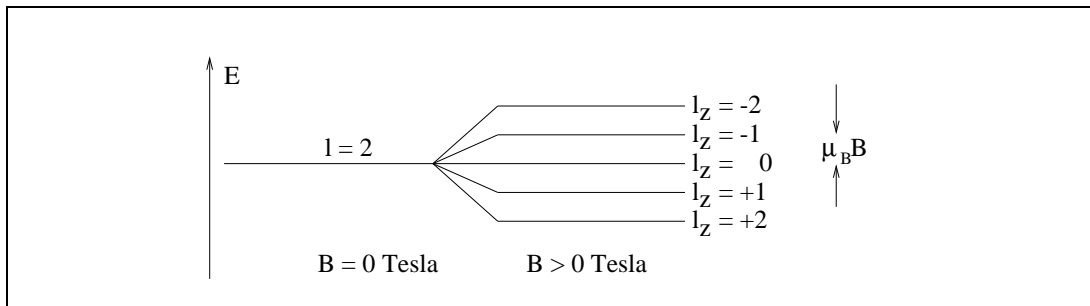


Abb. 7.1 Der normale Zeemaneffekt

7.3 Der Spin oder Eigendrehimpuls des Elektrons

Experimente bestätigen die Gültigkeit dieses Effektes nicht für jede Magnetfeldstärke. Neben dem Einfluß des quadratischen Terms $e^2 \vec{A}^2$, der die Abweichung des Paschen-Back-Effektes vom normalen Zeemaneffekt bewirkt, kommt es zu einer *zusätzlichen* Aufspaltung der Niveaus in je zwei mit dem Abstand $2\mu_B B$. Goudsmit und Uhlenbeck erklärten 1925 diese *Dublett-Struktur* mit dem Auftreten eines weiteren, *inneren Drehimpulses* $\frac{1}{2}\hbar$, dem *Spin* des Elektrons. Seine Quantenzahl $s = \frac{1}{2}$ ließ also die z -Komponenten $s_z = \pm\frac{1}{2}$ zu, und der Hamiltonoperator nahm die neue Form

$$H = H_0 - \frac{e}{2m}\vec{B}(\vec{L} + g_S\vec{S}) \quad (7.30)$$

an. Das *gyromagnetische Verhältnis* hatte experimentell $g_S = 2$ ergeben. Dies wurde auch durch den Einstein-deHaas-Versuch belegt. Erst aus der Quantenelektrodynamik (QED) erhielt man eine Korrektur. Hier ergab sich

$$g_S = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots\right) \approx 2,00232. \quad (7.31)$$

Einen weiteren Versuch zum Spin des Elektrons stellt derjenige von *Stern und Gerlach* aus dem Jahre 1922 dar. Dieser Versuch untersucht die Kraftwirkung eines inhomogenen Magnetfeldes auf das *Spinmoment* $\vec{\mu}_S := g_S \cdot \frac{e}{2m}\vec{S}$ des Elektrons und ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Wir sprechen hier vom *anomalen Zeemaneffekt*.

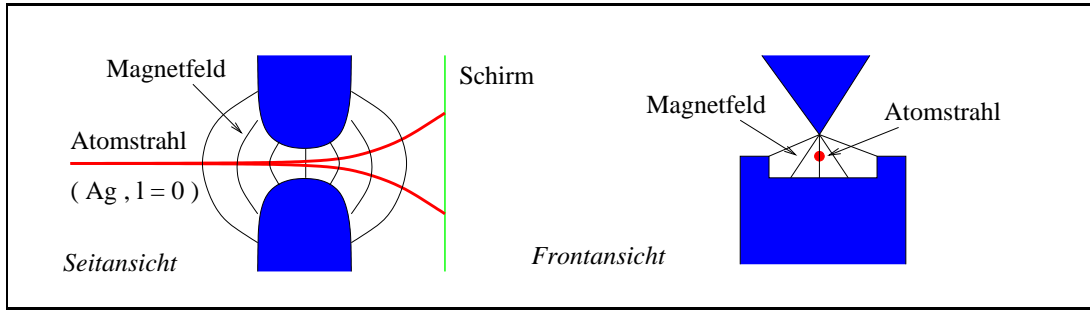


Abb. 7.2 Der Stern-Gerlach-Versuch

Ein Strahl aus Silberatomen wird durch ein inhomogenes Magnetfeld gelenkt. Silber besitzt ein freies Elektron der Drehimpulsquantenzahl $l = 0$, daher tritt keine Zeeman-Aufspaltung auf. Die Kraftkomponente F_z in z -Richtung berechnet sich aus der potentiellen Energie durch Ableitung nach z :

$$F = \frac{\partial}{\partial z}(-\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}) = \frac{\partial}{\partial z}(-\mu_S B \cos \alpha) = -\mu_S \frac{\partial B}{\partial z} \cos \alpha, \quad (7.32)$$

wobei α den Winkel zwischen Spinmoment und Magnetfeld meint. Klassisch wäre hier jede Ausrichtung möglich, die Kraft könnte zwischen $-\mu_S \partial B / \partial z$ und $\mu_S \partial B / \partial z$ variieren, also auf dem Schirm einen verschwommenen Fleck liefern. Demgegenüber sind im Versuch nur zwei scharf begrenzte Punkte bei $\alpha = 0$ und $\alpha = \pi$ zu erkennen. Wir schließen daraus, daß es nur zwei Ausrichtungen zwischen Spinmoment und Magnetfeld geben kann, die $s_z = \pm \frac{1}{2}$ entsprechen.

Auch für Protonen und Neutronen, die Kernbausteine, lassen sich Spinmomente und (mit $s = \frac{1}{2}$) gyromagnetische Verhältnisse bestimmen, die jedoch theoretisch völlig unerklärt sind:

$$g_S^{\text{Proton}} = 5,59 \quad \text{und} \quad g_S^{\text{Neutron}} = -3,83. \quad (7.33)$$

Für unsere Zwecke reicht es, das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons als $g_S = 2$ anzunehmen. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$H = H_0 - \frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}. \quad (7.34)$$

Der Gesamt-Hilbertraum ist die Summe des Drehimpuls- und des Spin-Hilbert-raumes, deren Basisfunktionen orthogonal zueinander sind, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$. Daher können wir die Eigenfunktionen Eigenfunktionen $|s, s_z\rangle$ zum Spin gesondert betrachten:

$$\begin{aligned} \vec{S}^2 |s, s_z\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |s, s_z\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \\ S_z |s, s_z = \pm \frac{1}{2}\rangle &= s_z \hbar |s, s_z = \pm \frac{1}{2}\rangle = \pm \frac{1}{2} \hbar |s, s_z = \pm \frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (7.35)$$

Wir erhalten genau zwei Eigenfunktionen. Die Elemente des Hilbertraums lassen sich also als zweidimensionale Vektoren schreiben, ihre Basiselemente sind $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

In dieser Darstellung sind die Operatoren Matrizen, nämlich

$$S_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.36)$$

oder

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma} \quad \text{mit} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.37)$$

σ_x , σ_y und σ_z heißen *Paulische Spinmatrizen*. Sie erfüllen die Beziehungen

$$\begin{aligned} \sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z, \\ \sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x, & \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} =: \mathbb{1}_2. \\ \sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y, \end{aligned} \quad (7.38)$$

und damit *Vertauschungs-* wie auch *Antivertauschungsrelationen*

$$[\sigma_i, \sigma_j]_- = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k, \quad [\sigma_i, \sigma_j]_+ := \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}\mathbb{1}_2. \quad (7.39)$$

Die Spin-Eigenfunktionen sind aufgrund der Orthogonalität der Hilberträume gleichzeitig diagonalisierbar (und damit meßbar) mit allen anderen Eigenfunktionen, es gilt

$$[\vec{S}, \vec{p}]_- = [\vec{S}, \vec{x}]_- = [\vec{S}, \vec{L}]_- = \dots = 0. \quad (7.40)$$

Damit haben wir die Reihe der Erzeugenden, die wir in Gleichung (7.4) und (7.6) begannen, um ein weiteres Mitglied erweitert:

$$R_S(\varphi) := \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi} \cdot \vec{S}\right) \quad (7.41)$$

ist das erzeugende Element von Drehungen im Spinraum.

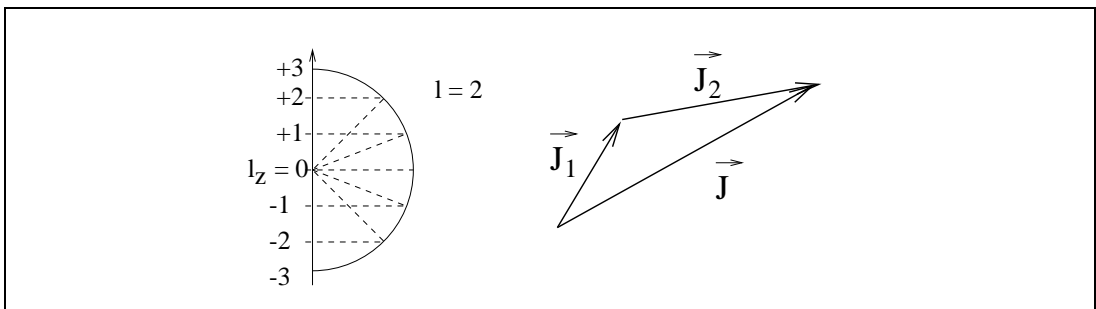


Abb. 7.3 Drehimpulsausrichtungen in der Quantenmechanik

7.4 Addition von Drehimpulsen

Zwei Drehimpulse \vec{J}_1 und \vec{J}_2 sollen addiert und die Eigenwerte und Eigenfunktionen gefunden werden. Klassisch würden die jeweiligen Komponenten addiert. Quantenmechanisch ist dies allerdings nicht mehr so einfach, denn die Vektoren wirken auf orthogonale Hilberträume. Der *Gesamtdrehimpuls* $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ wirkt auf $\mathcal{H}_{j_1} \otimes \mathcal{H}_{j_2}$ und müßte daher eigentlich geschrieben werden als $\vec{J} = \vec{J}_1 \otimes 1 + 1 \otimes \vec{J}_2$. Aus demselben Grund gilt

$$[J_1, J_2]_- = 0. \tag{7.42}$$

Zur Beschreibung des Systems sind prinzipiell die Größen $\vec{J}_1^2, J_{1z}, \vec{J}_2^2, J_{2z}, \vec{J}^2$ und J_z nötig. Doch welche sind gleichzeitig meßbar, vertauschen also miteinander? Es ist

$$\vec{J}^2 = \vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2. \tag{7.43}$$

Der gemischte Term bewirkt, daß \vec{J}^2 nicht mehr mit \vec{J}_1 und \vec{J}_2 vertauscht. Prinzipiell existieren so *zwei Sätze* von vertauschbaren Operatoren:

1. Die Operatoren $\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, J_{1z}$ und J_{2z} mit den Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} |j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z}\rangle &:= |j_1, j_{1z}\rangle |j_2, j_{2z}\rangle \quad \text{und} \\ \vec{J}_i^2 |j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z}\rangle &= j_i(j_i + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z}\rangle, \\ J_{iz} |j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z}\rangle &= j_{iz}\hbar |j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z}\rangle. \end{aligned} \tag{7.44}$$

Diese $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ Zustände sind keine Eigenzustände zu \vec{J}^2 .

2. Die Operatoren $\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, \vec{J}^2$ und J_z mit Eigenfunktionen $|j_1, j_2, j, j_z\rangle$ und

$$\begin{aligned} \vec{J}_i^2 |j_1, j_2, j, j_z\rangle &= j_i(j_i + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, j_z\rangle \\ \vec{J}^2 |j_1, j_2, j, j_z\rangle &= j(j + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, j_z\rangle, \\ J_z |j_1, j_2, j, j_z\rangle &= j_z\hbar |j_1, j_2, j, j_z\rangle. \end{aligned} \tag{7.45}$$

Aufgrund der Vollständigkeit des ersten Systems können wir die Zustände des zweiten nach den Eigenzuständen des ersten Systems entwickeln:

$$|j_1, j_2, j, j_z\rangle = \sum_{j_{1z}, j_{2z}} |j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z}\rangle \langle j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z} | j_1, j_2, j, j_z\rangle. \tag{7.46}$$

Die Koeffizienten heißen *Clebsch-Gordan-* oder *Wigner-Koeffizienten*. Wir haben sie hier als Skalarprodukt im Hilbertraum ausgedrückt, es gibt aber noch andere Schreibweisen:

$$\begin{aligned} \langle j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z} | j_1, j_2, j, j_z\rangle &=: \langle j_1, j_2, j_{1z}, j_{2z} | j, j_z\rangle = \\ &=: C(j_1, j_{1z}, j_2, j_{2z}, j, j_z). \end{aligned} \tag{7.47}$$

Ein wichtiges Beispiel ist die Addition von Spin und Bahndrehimpuls eines Elektrons. Für dieses Beispiel wollen wir die Clebsch-Gordan-Koeffizienten bestimmen. Es ist

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S} \quad \Rightarrow \quad J_z = L_z + S_z \quad \text{und} \\ \vec{J}^2 &= \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+. \end{aligned} \quad (7.48)$$

Die beiden letzten Summanden sind vermischte Zustände, die sich in l_z und s_z um jeweils 1 unterscheiden. Wir setzen daher an:

$$\begin{aligned} |j, j_z = l_z + \frac{1}{2}\rangle &= \alpha |l, l_z, s_z = +\frac{1}{2}\rangle + \beta |l, l_z + 1, s_z = -\frac{1}{2}\rangle = \\ &=: \alpha |l, l_z, +\rangle + \beta |l, l_z + 1, -\rangle \end{aligned} \quad (7.49)$$

und verwenden

$$\begin{aligned} L_{\pm} |l, l_z, \pm\rangle &= \sqrt{l(l+1) - l_z(l_z \pm 1)} \hbar |l, l_z \pm 1, \pm\rangle, \\ S_{\pm} |l, l_z, \pm\rangle &= 0 \quad \text{und} \quad S_{\mp} |l, l_z, \pm\rangle = \hbar |\pm\rangle. \end{aligned} \quad (7.50)$$

Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich das System

$$\begin{aligned} \alpha j(j+1) &= \alpha(l(l+1) + \frac{3}{4} + l_z) + \beta \sqrt{l(l+1) - l_z(l_z + 1)}, \\ \beta j(j+1) &= \alpha \sqrt{l(l+1) - l_z(l_z + 1)} + \beta(l(l+1) + \frac{3}{4} - (l_z + 1)), \end{aligned} \quad (7.51)$$

welches auf die Eigenwerte $j = l \pm \frac{1}{2}$ und damit auf

$$\begin{aligned} |l + \frac{1}{2}, l_z + \frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{l+l_z+1}{2l+1}} |l, l_z, +\rangle + \sqrt{\frac{l-l_z}{2l+1}} |l, l_z + 1, -\rangle, \\ |l - \frac{1}{2}, l_z + \frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{l-l_z}{2l+1}} |l, l_z, +\rangle + \sqrt{\frac{l+l_z+1}{2l+1}} |l, l_z + 1, -\rangle \end{aligned} \quad (7.52)$$

führt.

Allgemein gilt:

Bei Addition zweier Drehimpulsoperatoren \vec{J}_1 und \vec{J}_2 sind die möglichen Eigenwerte von $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ gegeben durch

$$\begin{aligned} j &= j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \\ \text{oder} \quad &|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2, \end{aligned} \quad (7.53)$$

und zu jedem dieser Werte gehören genau $(2j + 1)$ Eigenfunktionen $|j, j_z = j_{1z} + j_{2z}\rangle$ von \vec{J}^2 und J_z .

8. Wasserstoff

Wir betrachten das Wasserstoffatom als System aus einem positiv geladenen Kern und einem negativ geladenen Elektron. Dies ist auch ein Modell für jedes andere einwertige Atom, beispielsweise die Alkalimetalle und Silber. Das Elektron besitzt im Potential des Kernes eine potentielle Energie

$$U(\vec{x}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}|}. \quad (8.1)$$

Das Problem, das sich in Form der Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(|\vec{x}|)\right)\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \quad (8.2)$$

stellt, ist ein kugelsymmetrisches, somit behandeln wir es sinnvollerweise auch in Kugelkoordinaten und schreiben

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right). \quad (8.3)$$

Wir wählen den Separationsansatz $\psi(\vec{x}) = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$ und erhalten

$$\frac{1}{R(r)} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + 2mr^2\hbar^2(E - U(r))\right)R(r) = \frac{\vec{L}^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\hbar^2 Y(\vartheta, \varphi)} \stackrel{!}{=} \alpha = \text{konstant.} \quad (8.4)$$

Dabei verwendeten wir Gleichung (7.11). Der Winkelanteil, welcher

$$\vec{L}^2 Y(\vartheta, \varphi) = \alpha\hbar^2 Y(\vartheta, \varphi) \quad (8.5)$$

erfüllt, wird charakterisiert durch die Bahndrehimpulsquantenzahl und die Komponente in z -Richtung. Er lautet $Y_{l_z}(\vartheta, \varphi) = P_l^{l_z}(\cos\vartheta)e^{il_z\varphi}$ mit

$$P_l^{l_z}(z) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-l_z)!}{4\pi(l+l_z)!}} \frac{1}{2^l l!} (1-z^2)^{l_z/2} \frac{\partial^{l+l_z}}{\partial z^{l+l_z}} (z^2-1)^l. \quad (8.6)$$

Die folgende Tabelle liefert einige Beispiele:

$Y_{l_z}(\vartheta, \varphi)$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$l_z = -2$	—	—	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\vartheta e^{2i\varphi}$
$l_z = -1$	—	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\vartheta \cos\vartheta e^{i\varphi}$
$l_z = 0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\vartheta - 1)$
$l_z = 1$	—	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\vartheta \cos\vartheta e^{-i\varphi}$
$l_z = 2$	—	—	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\vartheta e^{-2i\varphi}$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einer bestimmten Richtung ist gegeben durch $|Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)|^2$. Sie liefert zusammen mit dem Radialanteil im Raum Aufenthaltsverteilungen oder *Orbitale*, von denen die einfachsten im Abbildung 8.1 zu sehen sind.

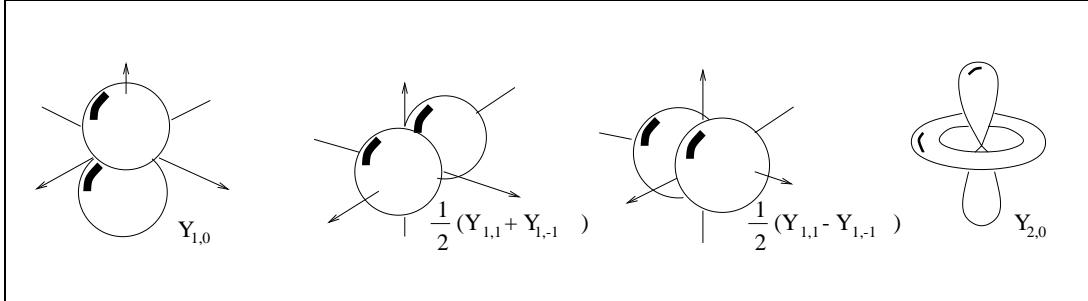


Abb. 8.1 Die einfachsten Wasserstofforbitale

Durch die Lösung des Winkelanteils ergibt sich $\alpha = l(l + 1)$. Wir beachten ferner

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) &= \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (R(r) + r \frac{\partial R}{\partial r} (r)) \right) = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial R}{\partial r} (r) + \frac{\partial R}{\partial r} (r) + r \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} (r) \right) = \\ &= \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} (r) + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} (r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial R}{\partial r} (r)) \end{aligned} \quad (8.7)$$

und erhalten so die Radialgleichung

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l + 1)\hbar^2}{2mr^2} \right) R(r) = 0. \quad (8.8)$$

8.1 Lösung der Radialgleichung für $l = 0$.

Praktischerweise drücken wir Radius und Energie in natürlichen Einheiten aus, die sich auf atomspezifische Größen beziehen und selbst dimensionslos sind:

$$r =: \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m\epsilon^2} \cdot \rho = r_B \cdot \rho \quad \text{und} \quad E =: \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \cdot \epsilon = \frac{\hbar^2}{2mr_B^2} \cdot \epsilon = E_{Ry} \cdot \epsilon \quad (8.9)$$

mit dem Bohrschen Radius $r_B = 0,528\text{\AA} = 0,528 \cdot 10^{-10}m$ und der Rydbergschen Energie $E_{Ry} = 13,6eV$. Ferner substituieren wir $\rho \cdot R(r) =: f(\rho)$ und erhalten

$$f''(\rho) + \left(\epsilon + \frac{2}{\rho} \right) f(\rho) = 0. \quad (8.10)$$

Asymptotisch gilt $f''(\rho) \approx -\epsilon \cdot f(\rho)$, was durch eine Exponentialfunktion gelöst wird. Für die gebundenen Zustände setzen wir an, indem wir $f(\rho) = e^{-\beta\rho}g(\rho)$ mit $\beta^2 = -\epsilon$ wählen. Es ist

$$\begin{aligned} f'(\rho) &= -\beta e^{-\beta\rho}g(\rho) + e^{-\beta\rho}g'(\rho) \quad \text{und} \\ f''(\rho) &= \beta^2 e^{-\beta\rho}g(\rho) - 2\beta e^{-\beta\rho}g'(\rho) + e^{-\beta\rho}g''(\rho) = \\ &= e^{-\beta\rho}(\beta^2 g(\rho) - 2\beta g'(\rho) + g''(\rho)) \end{aligned} \quad (8.11)$$

und damit

$$g''(\rho) - 2\beta g'(\rho) + g(\rho)(\beta^2 + \frac{2}{\rho} + \epsilon) = g''(\rho) - 2\beta g'(\rho) + \frac{2}{\rho}g(\rho) = 0. \quad (8.12)$$

Für $g(\rho)$ wählen wir nun den Potenzreihenansatz

$$g(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (8.13)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k \rho^{k-2} - 2\beta \sum_{k=0}^{\infty} k a_k \rho^{k-1} + 2 \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^{k-1} &= 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{k=0}^{\infty} (k(k+1)a_{k+1} - (2\beta k - 2)a_k) \rho^{k-1} &= 0. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Für $k = 0$ erhalten wir $a_0 = 0$, für $k > 0$ die Rekursionsformel

$$a_{k+1} = \frac{2\beta k - 2}{k(k+1)} \cdot a_k. \quad (8.15)$$

Angenommen, die Reihe sei unendlich. Dann gilt für große Werte von k

$$a_{k+1} \approx \frac{2\beta}{k} \cdot a_k \approx \frac{(2\beta)^k}{k!} \quad (8.16)$$

und damit

$$f(\rho) = e^{-\beta\rho} \sum_{k=1}^{\infty} a_k \rho^k \approx e^{-\beta\rho} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2\beta\rho)^k}{k!} \approx e^{\beta\rho}, \quad (8.17)$$

was keinen Randbedingungen bei $\rho \rightarrow 0$ genügen würde. Die Reihe muß daher abbrechen, also für einen festen Wert $k = n$ der Zähler der Rekursion verschwinden, $\beta n = 1$. Es ergibt sich

$$E_n = -E_{Ry} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{und} \quad R_n(r_B \rho) = e^{-\rho/n} \sum_{k=1}^n a_k^{(n)} \rho^{k-1}, \quad (8.18)$$

beispielsweise

$$\begin{aligned} R_1(r_B \rho) &= e^{-\rho}, & R_2(r_B \rho) &= e^{-\rho/2} (1 - \frac{1}{2}\rho), \\ R_3(r_B \rho) &= e^{-\rho/3} (1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2), & \dots \end{aligned} \quad (8.19)$$

Das endliche Polynom $g_n(\rho)$ heißt *Laguerresches Polynom*. Die sich daraus ergebende radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $r^2 R_n(r)^2$ hat wie die Wellenfunktion $n - 1$ Nullstellen oder „Knoten“ und daher n „Bäuche“. Die ersten drei Radiallösungen sind in Abbildung 8.2 gezeigt.

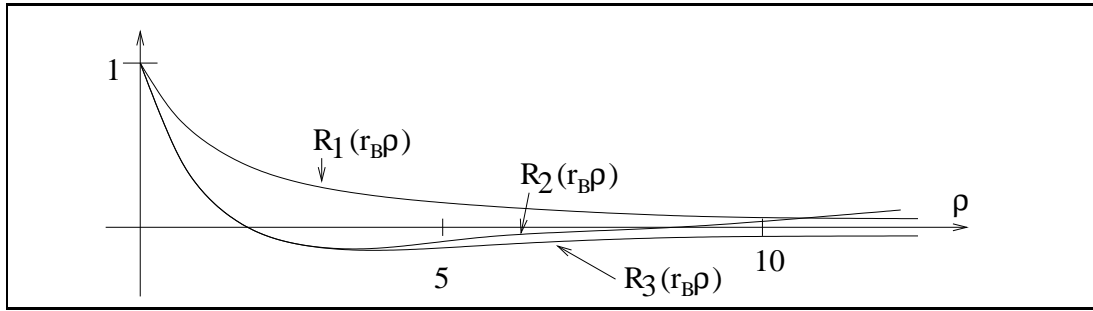


Abb. 8.2 Radiallösungen für $l = 0$

8.2 Lösung der Radialgleichung für $l > 0$.

Nehmen wir den Term $-l(l+1)\hbar/2mr^2$ noch hinzu, so ergibt sich

$$f''(\rho) + \left(\epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)f(\rho) = 0 \tag{8.20}$$

oder $g''(\rho) - 2\beta g'(\rho) + \frac{2}{\rho}g(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}g(\rho) = 0.$

Der Potenzreihenansatz liefert

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k\rho^{k-2} - 2\beta \sum_{k=0}^{\infty} ka_k\rho^{k-1} + 2 \sum_{k=0}^{\infty} a_k\rho^{k-1} - l(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} a_k\rho^{k-2} = 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{k=0}^{\infty} (k(k+1)a_{k+1} + (2-2\beta k)a_k - l(l+1)a_{k+1})\rho^{k-1} - l(l+1)\frac{a_0}{\rho^2} = 0. \tag{8.21}$$

Wir erhalten $a_0 = 0$ und

$$(k(k+1) - l(l+1))a_{k+1} = (2\beta k - 2)a_k. \tag{8.22}$$

Verschwände der Koeffizient der linken Seite nicht, so würden wir $a_k = 0$ für alle $k > 0$ erhalten. So jedoch kann für $k = l$ der Koeffizient a_{l+1} frei gewählt werden, und wir erhalten die Rekursion

$$a_{k+1} = \frac{2\beta k - 2}{k(k+1) - l(l+1)} \cdot a_k \quad \text{für } k > l. \tag{8.23}$$

Die Reihe bricht ab, wenn wir $\beta n = 1$ fordern. Es muß jedoch auch $n > l$ gelten, da sonst die Reihe erneut „angestoßen“ werden könnte. $g_{nl}(\rho)$ heißt hier *assoziertes Laguerresches Polynom*, wir erhalten

$$E_n = -E_{Ry} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{und} \quad R_{nl}(r_B\rho) = e^{-\rho/n} \sum_{k=l+1}^n a_k^{(n)} \rho^k \quad \text{mit } l < n. \tag{8.24}$$

Die Eigenwerte der Energie sind vom Drehimpuls unabhängig, also entartet. Für die verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen führen wir die folgende Orbitalbezeichnungen ein: Für $l = 0$ sprechen wir vom *s-Orbital* („strange“), für

$l = 1$ vom p -Orbital („principal“) und für $l = 2$ vom d -Orbital („diffuse“). Ab $l = 3$ geht es dann mit dem f -Orbital weiter, die folgenden Bezeichnungen folgen dem Alphabet. Die Quantenzahl n heißt *Hauptquantenzahl*, da sie den Spielraum für die übrigen Quantenzahlen einschränkt. Abbildung 8.3 zeigt eine Tabelle der Radiallösungen und der zugehörigen radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten bis $n = 3$.

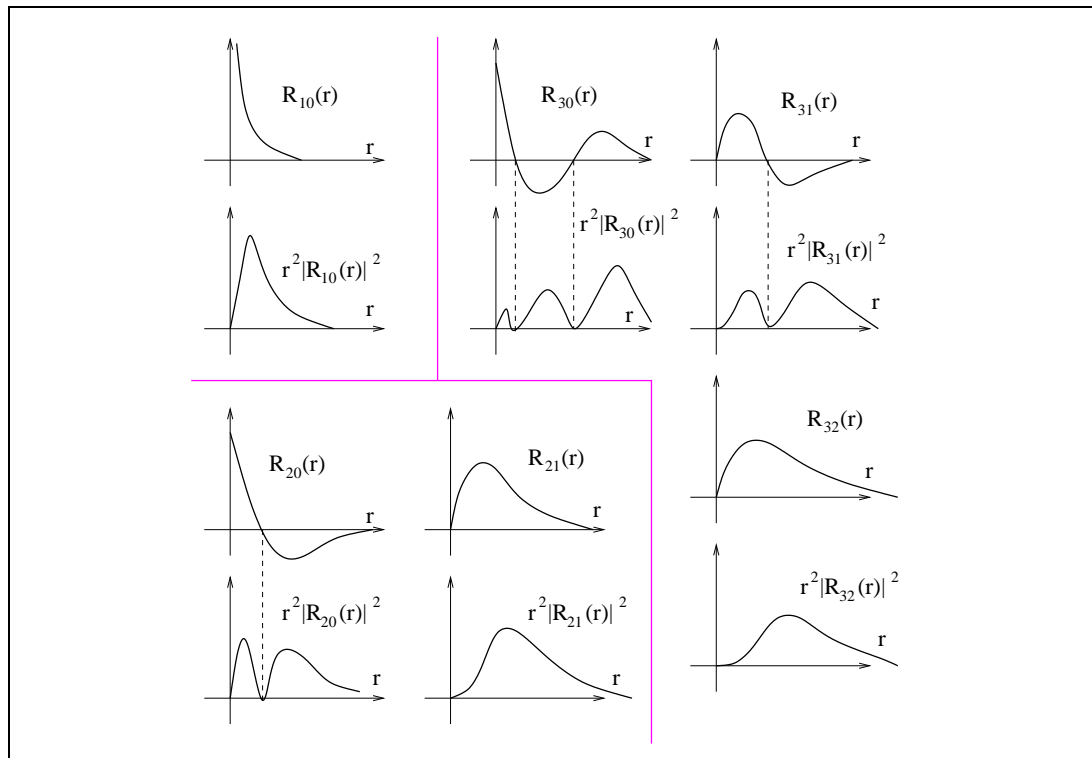


Abb. 8.3 Radiallösungen und radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

8.3 Aufbau des Periodensystems der Elemente

Ausgehend vom Wasserstoffatom können wir versuchen, auch höhere Atome schrittweise aufzubauen. Dabei lassen wir uns von drei Prinzipien leiten.

Pauli-Prinzip:

Zwei Elektronen können nicht dieselben Quantenzahlen besitzen, können sich also nicht gemeinsam in einem Zustand befinden, der durch diese Quantenzahlen beschrieben wird.

Dieses Prinzip rührt daher, daß Elektronen als Teilchen mit halbzahligen Spin Fermionen sind und ihre gemeinsame Wellenfunktion antisymmetrisch auf Teilchenvertauschung reagiert. Wir werden darauf genauer in der Höheren Quantenmechanik eingehen, hier kann dieses Prinzip nur als gegeben hingenommen werden.

Prinzip der Abschirmung:

Der Kern eines Mehrelektronenatoms der Ordnungszahl Z besitzt die Kernladung Ze . Die inneren Elektronen sorgen jedoch für eine Abschirmung dieser Ladung nahezu auf einen Wert, der den betrachteten äußeren Elektronen entspricht.

Das Prinzip der Abschirmung sorgt dafür, daß es Gruppen von Elementen gibt, die sich ähnlich verhalten, zum Beispiel die Alkali-, Erdalkali-, Halogen- und Edelgasgruppen.

Wir wollen zunächst überlegen, wo sich Elektronen gemäß dem ersten Prinzip einordnen lassen und wie diese Einordnung mit dem Periodensystem der Elemente zu vereinbaren ist. In einem ersten Schritt benutzen wir das zweite Prinzip in seiner strengsten Form, gehen also davon aus, daß die Einordnung eines Elektrons in das Zustandsschema energetisch nicht davon abhängt, welche Elektronen bereits eingeordnet sind. Wir gehen also vom Niveauschema des Wasserstoffs aus, wie es in Abbildung 8.4 dargestellt ist.

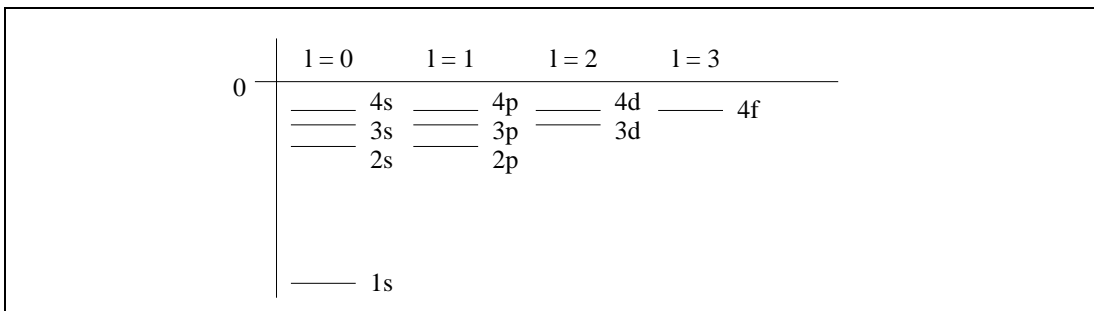


Abb. 8.4 Energieniveaus des Wasserstoffs

Für eine feste Hauptquantenzahl n existieren n mögliche Drehimpulsquantenzahlen $l < n$. Zu jedem l gibt es dann wieder $2l + 1$ mögliche z -Komponenten l_z mit $-l \leq l_z \leq l$. Ferner kann jedes Elektron zwei Spinrichtungen besitzen. Für einen festen Wert von l erhalten wir somit $2(2l + 1)$ verschiedene Zustände ($l = 0: 2, l = 1: 6, l = 2: 10, \dots$). Für eine feste Hauptquantenzahl ist die Anzahl jedoch

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2(1 + 2n - 1) \cdot \frac{n}{2} = 2n^2. \tag{8.25}$$

Dies sind die „magischen Zahlen“ der Quantenmechanik. Wir können nun bei den niedrigsten Energiewerten beginnen und die Zustände nach und nach mit Elektronen füllen. Prinzipiell können wir hierbei davon ausgehen, daß zunächst die Zustände mit geringerem Drehimpuls besetzt werden. Auch wenn die Niveaus im Wasserstoff bezüglich l nämlich entartet sind, so gilt dies nicht mehr für höhere Elemente. Das liegt anschaulich daran, daß die Orbitale eben keine Kugelschalen sind, sondern je nach Drehimpulsquantenzahl mehr oder weniger stark Kontakt mit dem Kern haben. Wir konstruieren ein einfaches „Periodensystem“, indem wir für jede Hauptquantenzahl eine Zeile aufmachen

und deutlich zwischen verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen trennen. Ein solches System zeigt Abbildung 8.5.

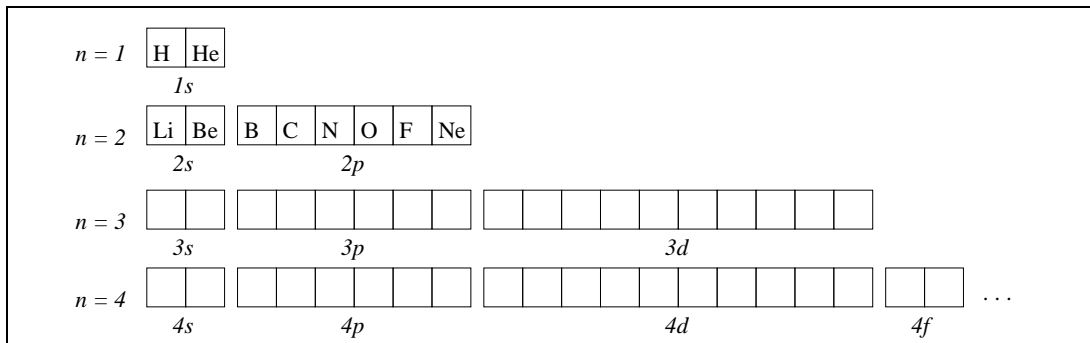


Abb. 8.5 Vereinfachtes Periodensystem der Elemente

Dies entspricht nicht so ganz der Realität. Beispielsweise wird die $3d$ -Schale erst dann aufgefüllt, wenn die $4s$ -Schale bereits gefüllt ist. Das zweite Prinzip muß also weiter abgeschwächt werden.

Während die Energieniveaus vom Wert für l abhängt, sind sie bezüglich l_z und s_z entartet. Frage ist also, wie die Elektronen in die verschiedenen Orbitale, die in verschiedene Raumrichtungen zeigen (vgl. Abbildung 8.1), eingesetzt werden. Dies ist von entscheidender Bedeutung. Denn ein Orbital, das zwei Elektronen (natürlich mit entgegengesetztem Spin) enthält, ist chemisch abgestättigt. Beobachtet wird jedoch, daß beispielsweise die Erdalkali-Elemente, die zwei Elektronen in der äußersten Schale besitzen, auch zweiwertig sind, also diese zwei Elektronen chemisch aktiv sind. Hier greift als drittes Prinzip die

Hund'sche Regel:

Elektronen werden in die l_z -Niveaus nach Möglichkeit so eingebaut, daß sie dieselbe Spinrichtung s_z besitzen.

Das Magnetische Moment eines Atoms wird durch den Gesamtspin bestimmt. Messen wir die magnetische Suszeptibilität $\mu - 1$, so erhalten wir einen Verlauf, der zur Mitte hin ansteigt. Er ist in Abbildung 8.6 gezeigt und spiegelt die Hund'sche Regel wider.

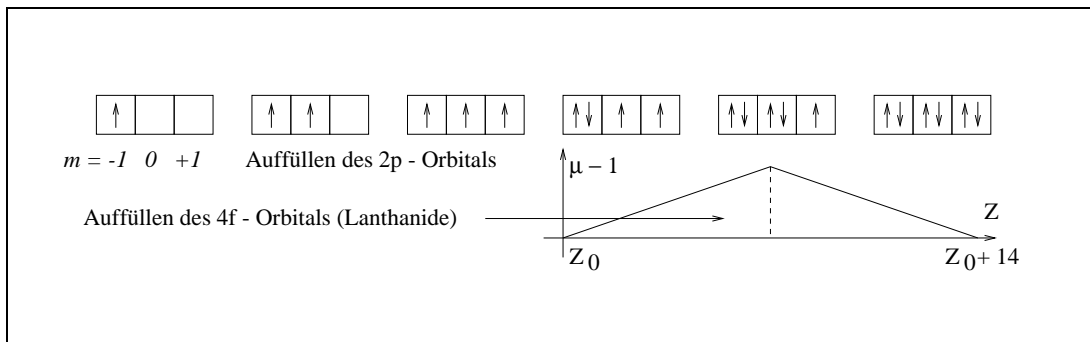


Abb. 8.6 Hund'sche Regel und magnetische Suszeptibilität

8.4 Übergänge zwischen stationären Zuständen

Bereits in Kapitel 5 haben wir die *Parität* kennengelernt. Sie bezeichnete dort auf einem eindimensionalen Raum die Eigenschaft einer Funktion, gerade oder ungerade zu sein. Wir können dies auf drei Dimensionen ausweiten. Der Übergang $\vec{x} \rightarrow -\vec{x}$ bewirkt in Polarkoordinaten $r \rightarrow r, \vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$ und $\varphi \rightarrow \varphi + \pi \text{ mod } 2\pi$. Wenden wir also den Paritätsoperator P auf die Kugelfunktion Y_{l_z} an, so erhalten wir mit $z = \cos \vartheta$

$$\begin{aligned}
 PY_{l_z}(\vartheta, \varphi) &= C(l, l_z) e^{il_z(\varphi+\pi)} (1 - (-z)^2)^{l_z/2} \frac{\partial^{l+l_z}}{\partial (-z)^{l+l_z}} ((-z)^2 - 1)^l = \\
 &= C(l, l_z) (-1)^{l_z} e^{il_z \varphi} (1 - z^2)^{l_z/2} (-1)^{l+l_z} \frac{\partial^{l+l_z}}{\partial z^{l+l_z}} (z^2 - 1)^l = \\
 &= (-1)^l Y_{l_z}(\vartheta, \varphi). \tag{8.26}
 \end{aligned}$$

Übergänge zwischen Zuständen im Atom können verschiedene elektrische und magnetische Momente besitzen. Am häufigsten tauchen Übergänge mit elektrischem Dipolmoment, auch als E_1 -Übergang bezeichnet, auf. Für solche Dipolübergänge ergibt sich eine *Auswahlregel*. Sie können nämlich nur bei *Änderung der Parität* auftreten. Die zeitabhängige Störungstheorie zeigt, daß der dominante Beitrag der Dipolübergang mit $\Delta l = \pm 1$ ist. Das Lichtquant trägt dabei einen Drehimpuls von $1\hbar$ davon.

Abbildung 8.7 zeigt mögliche E_1 -Übergänge, die folgende Tabelle die Frequenzbereiche und die Meßmöglichkeiten dort.

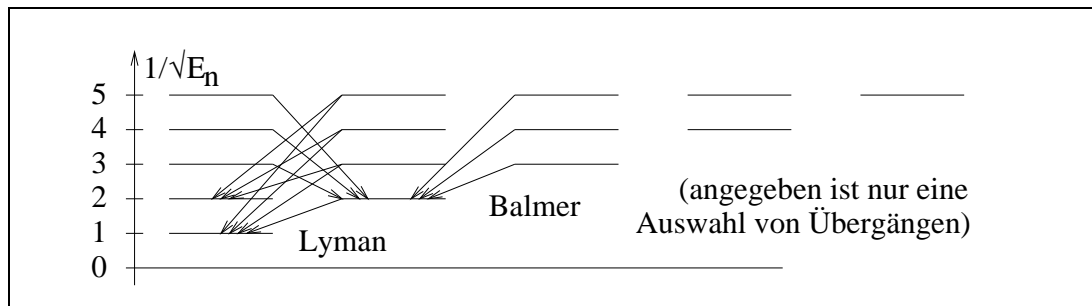


Abb. 8.7 E_1 -Übergänge im Wasserstoff

$\lambda[nm]$	Bezeichnung:	Meßapparat:	Detektor:
< 10	Röntgenbereich	Kristallgitter	Ionisationskammer, Zählrohr, Photoplatte
10 – 180	Vakuum-UV-Bereich	Vakuum-Konkavgitter	Photoplatte
180 – 400	Quarz-UV-Bereich	Quarz-Spektrograph	Photoplatte
400 – 700	sichtbares Licht	Gitter, Prisma	Photoplatte
700 – 1000	Infrarotbereich	Gitter	Photomultiplier

8.5 Magnetisches Moment und *g*-Faktor

In Kapitel 7 hatten wir gesehen, daß bei der Addition von Bahndrehimpuls und Spin eines Elektrons für den sich ergebenden Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ galt:

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 |j, j_z\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j, j_z\rangle \quad \text{mit } j = l \pm \frac{1}{2} \quad \text{und} \\ J_z |j, j_z\rangle &= j_z \hbar |j, j_z\rangle \quad \text{mit } j_z = l_z \pm \frac{1}{2}. \end{aligned} \tag{8.27}$$

Die Elektronenzustände im Wasserstoffatom lassen sich durch diese Quantenzahlen *n* (Hauptquantenzahl), *l* und $j = l \pm s$ charakterisieren, und jeder Zustand kann zweifach (mit $s_z = \pm \frac{1}{2}$) besetzt werden.

<i>n</i>	Schale :	Zustände : $n(l)_j$
1	<i>K</i>	$1S_{1/2}$
2	<i>L</i>	$2S_{1/2}, 2P_{1/2}, 2P_{3/2}$
3	<i>M</i>	$3S_{1/2}, 3P_{1/2}, 3P_{3/2}, 3D_{3/2}, 3D_{5/2}$
4	<i>N</i>	$4S_{1/2}, 4P_{1/2}, 4P_{3/2}, 4D_{3/2}, 4D_{5/2}, 4F_{5/2}, 4F_{7/2}$

Hier sind also Bahndrehimpuls und Spin des Elektrons gekoppelt. Bei einem Mehrelektronensystem wie den höheren Atomen gibt es jedoch für *jedes* Atom Bahndrehimpuls und Spin. Hier sind zwei Extremfälle der Kopplung denkbar:

1. Ist die Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin jedes einzelnen Elektrons schwach gegen die Kopplung der Bahndrehimpulse L_i aller Elektronen untereinander, so ist der *Gesamtdrehimpuls* $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ eine sinnvolle Größe, ebenso wie der *Gesamtspin* $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$. Damit wäre die Gesamtwellenfunktion eine Eigenfunktion zum Quadrat $\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2$ des Gesamtdrehimpulses, zur *z*-Komponente J_z sowie zu \vec{L}^2 und \vec{S}^2 . Wir sprechen von der *Russell-Saunders-* oder *L-S-Kopplung*. Sie tritt vor allem bei leichteren Atomen auf.
2. Ist die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls L_i und Spin S_i für jedes einzelne Elektron stark gegen die Kopplung der Drehimpulse untereinander, so ist der individuelle Gesamtdrehimpuls \vec{J}_i jedes einzelnen Elektrons zu bilden,

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \quad \Rightarrow \quad \vec{J} = \sum_i \vec{J}_i. \tag{8.28}$$

Die Gesamtwellenfunktion ist dann eine Eigenfunktion zu \vec{J}^2 , J_z , \vec{J}_i^2 und J_{iz} . Wir sprechen von der *J-J-Kopplung*.

Für die *L-S-Kopplung* fragen wir nach dem Magnetischen Moment des Gesamtdrehimpulses. Die magnetischen Momente von Gesamtdrehimpuls und -spin sind

$$\vec{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad \text{und} \quad \vec{\mu}_S = -2\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}, \tag{8.29}$$

der Faktor 1 bzw. 2 ist das jeweilige gyromagnetische Verhältnis (g -Faktor). Wir erkennen, daß das magnetische Moment im allgemeinen nicht mehr die Richtung des Gesamtdrehimpulses besitzt. Dieser Gesamtdrehimpuls \vec{J} ist jedoch eine Erhaltungsgröße. So bleibt er im Raum konstant, und das magnetische Verhältnis präzediert um diese Achse. Physikalisch meßbar und damit Erwartungswert des resultierenden magnetischen Momentes ist lediglich die Komponente in dieser Richtung, die wir im folgenden bestimmen werden:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{J\parallel} &:= \vec{e}_J(\vec{e}_J \cdot \mu_J) = -\frac{\mu_B}{\hbar J^2} \vec{J}(\vec{J} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})) = \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar J^2} \vec{J}(\vec{J} \cdot (\vec{J} + \vec{S})) = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \frac{J^2 + \vec{J} \cdot \vec{S}}{J^2} = \\ &=: -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \vec{J}.\end{aligned}\quad (8.30)$$

Das gyromagnetische Verhältnis μ_J bestimmen wir, indem wir den Operator aus der Zeile davor auf einen Eigenzustand zu J^2 , J_z , \vec{L}^2 und \vec{S}^2 wirken lassen. Dabei beachten wir

$$\vec{J} \cdot \vec{S} = (\vec{L} + \vec{S}) \cdot \vec{S} = \vec{L} \cdot \vec{S} + \vec{S}^2 = \frac{1}{2}(J^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) + \vec{S}^2 = \frac{1}{2}(J^2 - \vec{L}^2 + \vec{S}^2) \quad (8.31)$$

und erhalten so

$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \quad (8.32)$$

(Landéscher g -Faktor)

Der Zeemaneffekt liefert Werte für das gyromagnetische Verhältnis. Daraus können mit dieser Formel Gesamtdrehimpulse, Bahndrehimpulse und Spins bestimmt werden.

8.6 Elemente der zeitunabhängigen Störungstheorie

Bislang haben wir uns mit exakten Lösungen der Schrödingergleichung befaßt. Solche sind in realen Systemen jedoch nicht immer zu finden. Um auch dort Energiewerte bestimmen zu können, betrachten wir den nicht exakt lösbaren Anteil des Hamiltonoperators als kleine Störung eines Operators H_0 , dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen bekannt sind. Wir suchen also Eigenwerte und Eigenfunktionen der Gleichung

$$H\psi_n = (H_0 + \lambda H_1)\psi_n = E_n\psi_n \quad (\lambda \ll 1) \quad (8.33)$$

und drücken diese als Potenzreihen in λ aus. Für $\lambda = 0$ sollte sich wieder die Eigenwertgleichung $H_0|n\rangle = E_n^0|n\rangle$ ergeben. Wir setzen also an:

$$\begin{aligned}\psi_n &= N(\lambda)(|n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}(\lambda)|k\rangle) \quad \text{mit} \\ c_{nk}(\lambda) &= \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots, \\ E_n(\lambda) &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots\end{aligned}\quad (8.34)$$

Eingesetzt ergibt dies

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H_1)(|n\rangle + \sum_{k \neq n} (\lambda c_{nk}^{(1)}|k\rangle + \lambda^2 c_{nk}^{(2)}|k\rangle + \dots)) &= \quad (8.35) \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|n\rangle + \sum_{k \neq n} (\lambda c_{nk}^{(1)}|k\rangle + \lambda^2 c_{nk}^{(2)}|k\rangle + \dots)). \end{aligned}$$

Der Koeffizientenvergleich bezüglich λ ergibt

$$\lambda^0 : H_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle \Rightarrow E_n^{(0)} = E_n^0, \quad (8.36)$$

$$\lambda^1 : H_1|n\rangle + H_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)}|k\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)}|k\rangle + E_n^{(1)}|n\rangle, \quad (8.37)$$

$$\begin{aligned} \lambda^2 : H_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)}|k\rangle + H_1 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)}|k\rangle &= \quad (8.38) \\ = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)}|k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)}|k\rangle + E_n^{(2)}|n\rangle, \\ \dots \end{aligned}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (8.36) in (8.37) erhalten wir

$$E_n^{(1)}|n\rangle = H_1|n\rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^0 - E_n^0)c_{nk}^{(1)}|k\rangle \quad (8.39)$$

und wegen der Orthonormalität der Eigenfunktionen $|n\rangle$

$$E_n^{(1)} = \langle n|H_1|n\rangle \quad \text{oder} \quad \lambda E_n^{(1)} = \langle n|\lambda H_1|n\rangle. \quad (8.40)$$

Kontrahieren wir Gleichung (8.38) von links mit $\langle n|$ und beachten wir erneut $\langle n|k\rangle = 0$ sowie $\langle n|H_0|k\rangle = 0$ für $k \neq n$, so erhalten wir

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \langle n|H_1|k\rangle \quad (8.41)$$

und durch Multiplikation von Gleichung (8.39) mit $\langle m \neq n|$

$$0 = \langle m|H_1|n\rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^0 - E_n^0)c_{nk}^{(1)}\delta_{mk} \quad \Leftrightarrow \quad c_{nm}^{(1)} = \frac{\langle m|H_1|n\rangle}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (8.42)$$

Damit ist in zweiter Ordnung

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k|H_1|n\rangle \langle n|H_1|k\rangle}{E_n^0 - E_k^0}. \quad (8.43)$$

Ist darüber hinaus H_1 hermitisch, $H_1^\dagger = H_1$, so gilt

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n|H_1|k\rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}. \quad (8.44)$$

Es werden also benachbarte Niveaus über den Störoperator H_1 verknüpft, und dies wird mit der Energiedifferenz gewichtet. Wir erkennen leicht, daß diese Berechnung nur dann funktioniert, wenn die Energieeigenwerte des Grundoperators nicht entartet sind.

8.7 Die Feinstruktur der Spektrallinien

Mit dem letzten Abschnitt sind uns nun die Möglichkeiten in die Hand gegeben, auch Phänomene der Spektralstruktur zu behandeln, die nicht exakt berechenbar sind. Die sogenannte Feinstrukturaufspaltung der Spektrallinien beruht auf zwei Effekten:

1. Relativistischer Effekt:

Die Schrödingergleichung gilt nur für Teilchen, die sich mit Geschwindigkeiten fortbewegen, die weit unterhalb der Lichtgeschwindigkeit liegen. Die relativistische Energie eines Teilchens ist exakt $E = \sqrt{m^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2}$. Die kinetische Energie ist dann die Abweichung von der Ruheenergie,

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= E - mc^2 = \sqrt{m^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2} - mc^2 = mc^2 \left(\sqrt{1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2}} - 1 \right) = \\ &= mc^2 \left(\frac{\vec{p}^2}{2m^2 c^2} - \frac{\vec{p}^2 \vec{p}^2}{8m^4 c^4} + \dots \right) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\vec{p}^2 \vec{p}^2}{8m^3 c^2} + \dots \end{aligned} \quad (8.45)$$

Wir haben in $\vec{p}^2/m^2 c^2$ entwickelt und betrachten dies auch hier als Kleinheitsparameter. Dann ist $H_0 = \vec{p}^2/2m + U$ der Grundhamiltonoperator und

$$H_1 = -\frac{\vec{p}^2 \vec{p}^2}{8m^3 c^2} \quad (8.46)$$

die erste relativistische Korrektur. Gemäß Gleichung (8.40) ergibt sich eine Energiekorrektur

$$\Delta E_{\text{rel}} := \langle n, l, l_z | H_1 | n, l, l_z \rangle = \frac{Z^2 \alpha^2 |E_n|}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right). \quad (8.47)$$

Zu beachten ist hier folgendes:

1. Die Aufspaltung ist proportional zum Quadrat der Feinstrukturkonstante α , also sehr klein. Diese Konstante hat hier ihren Namen bekommen.
2. Sie ist proportional zu Z^2 . Während beim Wasserstoffatom der Effekt noch sehr klein ist, $\Delta E/E^0 \sim 10^{-5}$, führt dies bei schwereren Atomen zu beträchtlichen Korrekturen.
3. Die Aufspaltung hängt von l ab, die Entartung ist aufgehoben.
4. Für das Beispiel $n = 2$ berechnen wir zu $l = 0$ einen Wert $\Delta E = -13/8$ und zu $l = 1$ einen Wert $\Delta E = -7/24$. Letzterer liegt also höher.

2. Spin-Bahn-Kopplung:

Hier betrachten wir das Atom einmal wie die Astronomen des Mittelalters den Sternenhimmel: Wir sehen den Kern um das Elektron kreisen(!) und betrachten die Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls dieses Systems und dem Spin des Elektrons. Dies ergibt einen Zusatzterm

$$H_2 = a \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad a := \frac{Z^2 \alpha^2 |E_n|}{n \hbar^2 l(l+1)(l + \frac{1}{2})}. \quad (8.48)$$

Es ist $\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$ und daher für die beiden Ausrichtungen $\vec{L} \uparrow \uparrow \vec{S}$ mit $j = l + \frac{1}{2}$ und $\vec{L} \uparrow \downarrow \vec{S}$ mit $j = l - \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{SB}}(\uparrow\uparrow) &= \langle n, l, l_z, s | a\vec{S} \cdot \vec{L} | n, l, l_z, s \rangle = \\ &= a\left(\left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{3}{2}\right) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right) \frac{\hbar^2}{2} = a\frac{l}{2}\hbar^2 \quad \text{und} \quad (8.49) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{SB}}(\uparrow\downarrow) &= \langle n, l, l_z, s | a\vec{S} \cdot \vec{L} | n, l, l_z, s \rangle = \\ &= a\left(\left(l - \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right) \frac{\hbar^2}{2} = -a\frac{(l+1)}{2}\hbar^2, \quad (8.50) \end{aligned}$$

die Energieaufspaltung beträgt also

$$\Delta E_{\text{SB}} := a\frac{(2l+1)}{2}\hbar^2 = \frac{Z^2\alpha^2|E_n|}{nl(l+1)}. \quad (8.51)$$

Diese Spin-Bahn-Aufspaltung besitzt dieselbe Größenordnung wie der relativistische Effekt. Wir kombinieren beide Effekte und erhalten für die Feinstrukturaufspaltung bei parallelen Spins

$$\Delta E_{\text{fs}}(\uparrow\uparrow) := \Delta E_{\text{rel}} + \Delta E_{\text{SB}}(\uparrow\uparrow) = \frac{Z^2\alpha^2|E_n|}{n}\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}}\right), \quad (8.52)$$

jedoch auch bei diallelen Spins

$$\Delta E_{\text{fs}}(\uparrow\downarrow) = \Delta E_{\text{fs}}(\uparrow\downarrow) =: \Delta E_{\text{fs}}. \quad (8.53)$$

Die gesamte Feinstrukturaufspaltung hängt also nur von j ab, es tritt eine neue Entartung der Zustände ein, wie Abbildung 8.8 zeigt.

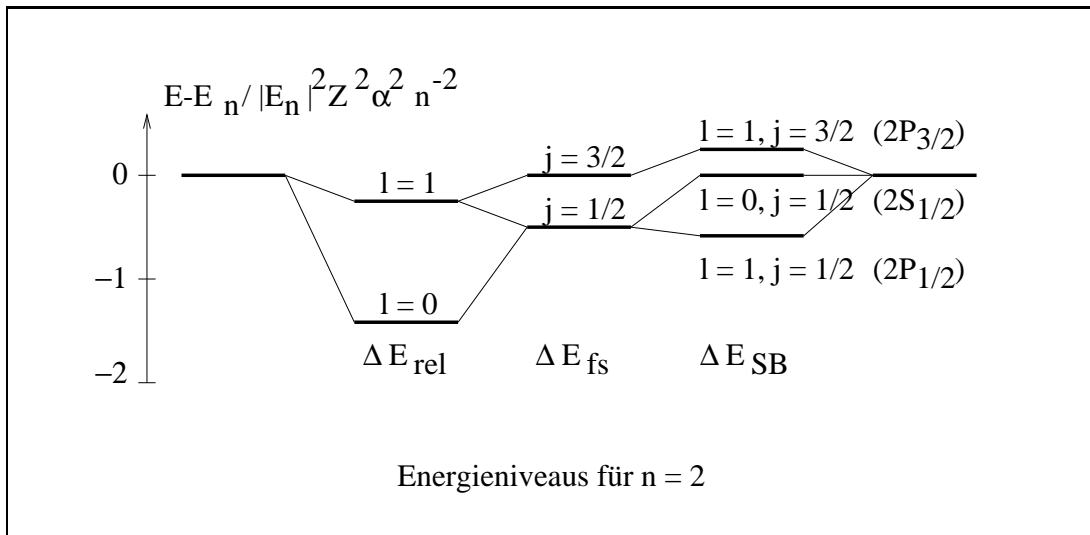


Abb. 8.8 Feinstrukturaufspaltung des Wasserstoffspektrums

Wir bezeichnen die Niveaus wie bisher mit nl_j , wobei l in der Atomphysik die Großbuchstaben S, P, D, F, \dots sind (in der Kernphysik werden die entsprechenden Kleinbuchstaben verwendet).

Es ist experimentell bewiesen, daß der unterste Zustand in Abbildung 8.8 zusätzlich noch einmal aufgespalten ist. Es handelt sich um einen *Selbstenergieeffekt*, den sogenannten *Lamb-Shift*, der proportional ist zu $mc^2(Z\alpha)^4\alpha \ln \alpha$.

8.8 Die Hyperfeinstruktur der Spektrallinien

Enrico Fermi entdeckte 1930 eine *Hyperfeinstruktur* der Spektrallinien. Sie beruht auf der Wechselwirkung des magnetischen Spinmoments $\vec{\mu}_S$ des Elektrons mit dem magnetischen Spinmoment $\vec{\mu}_S^{\text{Proton}}$ des Protons. Beide sind proportional zu ihren jeweiligen Spins. Da beide aber betragsmäßig konstant gleich $\frac{1}{2}\hbar$ sind, bezeichnet man diese Spin-Spin-Wechselwirkung auch als *permanenten Zeemaneffekt*. In Formeln:

$$H_{\text{hfs}} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}^{\text{Proton}} \sim \frac{2}{3}\vec{\mu}_S \cdot \vec{\mu}_S^{\text{Proton}}\Delta^3(\vec{x}) + O(|\vec{x}|^{-3}). \tag{8.54}$$

Dies liefert

$$\Delta E_{\text{hfs}} = \frac{4}{3}g_S^{\text{Proton}}\frac{m}{M}\alpha^4 mc^2 \frac{1}{n^3 \hbar^2} \langle \vec{S} \cdot \vec{S}^{\text{Proton}} \rangle. \tag{8.55}$$

Wegen

$$\vec{S} \cdot \vec{S}^{\text{Proton}} = \frac{1}{2}((\vec{S} + \vec{S}^{\text{Proton}})^2 - \vec{S}^2 - (\vec{S}^{\text{Proton}})^2) \tag{8.56}$$

liefert der Erwartungswert des Spinproduktes den Wert

$$\langle \vec{S} \cdot \vec{S}^{\text{Proton}} \rangle = \frac{1}{2}(0(0 + 1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1))\hbar^2 = -\frac{3}{4}\hbar^2 \tag{8.57}$$

für das Singulett ($s = 0$) und

$$\langle \vec{S} \cdot \vec{S}^{\text{Proton}} \rangle = \frac{1}{2}(1(1 + 1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1))\hbar^2 = \frac{1}{4}\hbar^2 \tag{8.58}$$

für das Triplett ($s = 1$). Die Aufspaltung des $1S_{1/2}$ -Niveaus ist in Abbildung 8.9 dargestellt.

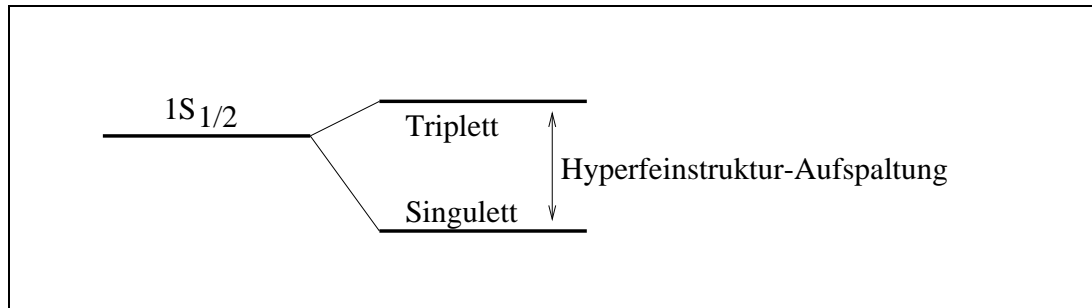


Abb. 8.9 Hyperfeinstruktur-Aufspaltung für das Niveau $1S_{1/2}$

8.9 Der Starkeffekt

Zum Abschluß dieses Kapitels betrachten wir die Wirkung eines elektrischen Feldes auf ein Atom. Diese Wirkung wurde 1913 von Johannes Stark entdeckt und ist das elektrische Analogon zum normalen Zeemaneffekt, den wir im vorangegangenen Kapitel behandelten. Der Hamiltonoperator H_0 des ungestörten Atoms wird hier ergänzt durch einen Anteil

$$H' = -e\vec{E} \cdot \vec{x} = -eEz = -eEr \cos \vartheta. \tag{8.59}$$

Dabei wählen wir das elektrische Feld in z -Richtung. H' ist ungerade bezüglich räumlicher Inversion, für den Paritätsoperator P gilt

$$[P, H_0]_- = 0, \quad PH'P^{-1} \sim PzP^{-1} = -z \sim -H'. \quad (8.60)$$

Daher kann H' nur zwischen Zuständen verschiedener Parität vermitteln. Wir haben in Abschnitt 8.4 erfahren, daß die Parität eines Zustandes direkt mit der Drehimpulsquantenzahl l zusammenhängt, $P|n, l, l_z\rangle = (-1)^l|n, l, l_z\rangle$. Sind alle diese Zustände nichtentartet, so ergibt sich kein Effekt in erster Ordnung, denn wir erhalten dann

$$\begin{aligned} \langle n, l, l_z | H' | n, l, l_z \rangle &= \langle n, l, l_z | PH'P^{-1} | n, l, l_z \rangle = -\langle n, l, l_z | H' | n, l, l_z \rangle \\ &\Rightarrow \langle n, l, l_z | H' | n, l, l_z \rangle = 0. \end{aligned} \quad (8.61)$$

Systeme mit nichtentarteten Zuständen besitzen daher auch keine permanenten Dipolmomente. In diesen Fällen müßten wir nach einem Starkeffekt zweiter und höherer Ordnung Ausschau halten. Nicht so bei Systemen, in denen Zustände mit verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen l entartet sind. Ein Beispiel ist die vierfache Entartung für $n = 2$, $(l, l_z) = (0, 0), (1, 0), (1, 1)$ und $(1, -1)$. Es ist $[L_z, H']_- = -eE[L_z, z]_- = 0$ und damit

$$0 \stackrel{!}{=} \langle n, l, l_z | [L_z, H']_- | n, l', l'_z \rangle = (l_z - l'_z)\hbar \langle n, l, l_z | H' | n, l', l'_z \rangle. \quad (8.62)$$

Für $\Delta l_z = l_z - l'_z = 0$ kann hier ein Effekt auftreten. Ein Übergang in unserem Beispiel zwischen $(l, l_z) = (0, 0)$ und $(l, l_z) = (1, 0)$ erscheint möglich. Das Übergangselement ist

$$\begin{aligned} H'_{0,1} &= \langle 2, 0, 0 | H' | 2, 1, 0 \rangle = -eE \int u_{2,0,0}^*(\vec{x}) \cdot z \cdot u_{2,1,0}(\vec{x}) d^3x = \\ &= -eE \int_0^\infty 2 \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cdot r \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) r^2 dr \\ &\quad \cdot \int Y_{0,0}^*(\vartheta, \varphi) \cos \vartheta Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) d\Omega = \dots = 3eEa_0 = H'_{1,0}. \end{aligned} \quad (8.63)$$

Wir lösen die Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} 0 & H'_{0,1} \\ H'_{1,0} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \Delta E_{\text{St}} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{vmatrix} -\Delta E_{\text{St}} & H'_{0,1} \\ H'_{1,0} & -\Delta E_{\text{St}} \end{vmatrix} = 0 \quad (8.64)$$

und erhalten $(\Delta E_{\text{St}})^2 = H'_{0,1}H'_{1,0} = (H'_{1,0})^2$, also

$$\Delta E_{\text{St}} = \pm H'_{1,0} = \pm 3eEa_0. \quad (8.65)$$

9. Helium

Bislang haben wir die Elektronen nur in ihrer einzelnen Wechselwirkung mit dem Kern betrachtet, uns also auf einwertige Elemente beschränkt. Sehen wir genauer hin, so besitzen die zwei Elektronen im Heliumatom die potentielle Energie

$$U(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}. \quad (9.1)$$

Wir ignorieren zunächst den dritten Term, der die Abstoßung zwischen den Elektronen beschreibt. In diesem Fall wäre das Problem für jedes Elektron gesondert zu lösen. Die Lösungen wären dann die Wasserstoffeigenfunktionen

$$\psi_\alpha(1) := \psi_{n,l,l_z}(\vec{x}_1) \quad \text{mit } \alpha := (n, l, l_z), \quad (9.2)$$

die Gesamtwellenfunktion das Produkt dieser Lösungen,

$$\psi = \psi_\alpha(1) \cdot \psi_\beta(2). \quad (9.3)$$

Für den Energieeigenwert ergäbe sich schließlich die Summe der Energien der einzelnen Elektronen, im Grundzustand beider Elektronen also $E = -108,8 eV$. Experimentell erhalten wir jedoch $E = -79 eV$. Die Differenz der Bindungsenergie von $29,8 eV$ rührt gerade von der Abstoßung der Elektronen her.

9.1 Symmetrische und antimetrische Wellenfunktionen

Nun sind Elektronen nicht unterscheidbar, d.h. die physikalischen Folgerungen müssen unabhängig von der Numerierung der Elektronen sein, was für Helium das Vorhandensein einer *Austauschinvarianz* bedeutet. Sie ist für den einfachen Ansatz in Gleichung (9.3) im allgemeinen nicht gegeben, lediglich für $\alpha = \beta$. Ein zweiter, ebenfalls nicht vertauschungsinvarianter Ansatz wäre $\psi = \psi_\beta(1) \cdot \psi_\beta(2)$. Er besitzt dieselbe Energie wie der erste Ansatz, wir sprechen hier von *Austauschentartung*. Jedoch können wir aus beiden zwei neue Wellenfunktionen konstruieren, die tatsächlich gegen Vertauschung der Elektronen invariant sind:

$$\psi_{S/A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_\alpha(1) \cdot \psi_\beta(2) \pm \psi_\beta(1) \cdot \psi_\alpha(2)). \quad (9.4)$$

Unter Vertauschung bleibt die *symmetrische Wellenfunktion* ψ_S invariant, die *antimetrische Wellenfunktion* ψ_A geht über in $-\psi_A$. Das Betragsquadrat beider Wellenfunktionen bleibt jedoch erhalten. Wir beobachten aber einen entscheidenden Unterschied: Betrachten wir zwei nahegelegene Orte \vec{x}_1 und \vec{x}_2 , so ist die antimetrische Wellenfunktion sehr klein. Daher ist die Abstoßungsenergie hier auch kleiner als für die symmetrischen Wellenfunktion. ψ_A -Zustände liegen also energetisch tiefer als ψ_S -Zustände.

Wir betrachten den Grundzustand $n = 1$ für beide Elektronen. Beide befinden sich dann im selben Drehimpulszustand $l = l_z = 0$. Jedoch können

ihre Spins unterschiedliche Werte annehmen, sie können parallel (Gesamtspin $s = 1$) oder diallel ($s = 0$) stehen. Wir beschränken uns hier auf die *Spinwellenfunktionen* χ_{s_z} und erhalten erhalten im ersten Fall ein *Triplett*

$$\chi_S = \begin{cases} \chi_+(1)\chi_+(2) & \text{für } s_z = +1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)) & \text{für } s_z = 0 \text{ und} \\ \chi_-(1)\chi_-(2) & \text{für } s_z = -1, \end{cases} \quad (9.5)$$

im zweiten Fall ein *Singulett*

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)). \quad (9.6)$$

Diese Zuordnung ist die einzig mögliche, denn es kann keine antimetrische Wellenfunktion mit $s_z = 1$ geben. Symbolisch wird diese Kombination der Spins in Abbildung 9.1 dargestellt.

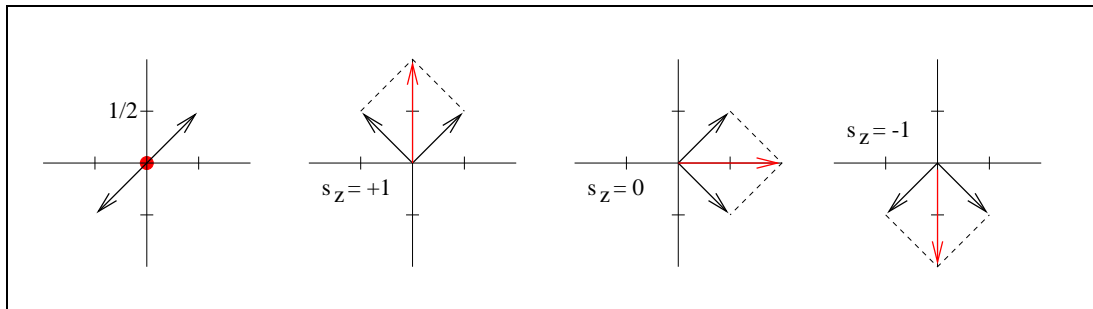


Abb. 9.1 Spinaddition zu Singulett und Triplet

Die Gesamtwellenfunktion ist nun das Produkt aus Orts- und Spinwellenfunktion. Dabei enthält die Ortswellenfunktion auch den Bahndrehimpuls, also die Quantenzahlen n , l und l_z . Wir erhalten

$$\psi_{\text{ges}} = \begin{cases} \psi_S \cdot \chi_S & \text{symmetrisches Triplet,} \\ \psi_S \cdot \chi_A & \text{antimetrisches Singulett,} \\ \psi_A \cdot \chi_S & \text{antimetrisches Triplet und} \\ \psi_A \cdot \chi_A & \text{symmetrisches Singulett.} \end{cases} \quad (9.7)$$

Aus den obigen Überlegungen wissen wir, daß die beiden unteren Zustände energetisch tiefer liegen. Experimentell stellen wir jedoch nicht vier, sondern nur zwei Kombinationen fest, und zwar als *Parahelium* ($\psi_S \cdot \chi_A$) und als *Orthohelium* ($\psi_A \cdot \chi_S$). Dabei liegen die Tripletzustände energetisch tiefer als die entsprechenden Singulettzustände. „Die Natur hat also entschieden“, daß die Gesamtwellenfunktion *antimetrisch* gegen Vertauschung ist. Daraus ergibt sich das bereits früher angesprochene *Pauli-Prinzip*: Sind zwei Elektronen „1“ und „2“ im selben Zustand, so verschindet die Wellenfunktion:

$$\psi_{\text{ges}}(1, 2, \dots, n) = -\psi_{\text{ges}}(2, 1, \dots, n) = -\psi_{\text{ges}}(1, 2, \dots, n) = 0. \quad (9.8)$$

Das Pauliprinzip gilt somit für alle Systeme von n Teilchen mit halbzahligem Spin, die wir auch *Fermionen* nennen.

Die Quantenfeldtheorie liefert unter den Voraussetzungen von Kausalität und Lokalität für den halbzahligen Spin (Fermionen) eine antimetrische und für den ganzzahligen Spin (Bosonen) eine symmetrische Wellenfunktion.

Bezeichnet werden die Zustände mit einem Großbuchstaben S, P, D, F, \dots für den Gesamtdrehimpuls des Systems und einem Index an diesem Buchstaben oben links, der die Multiplizität angibt. So bezeichnet 1S das Parahelium.

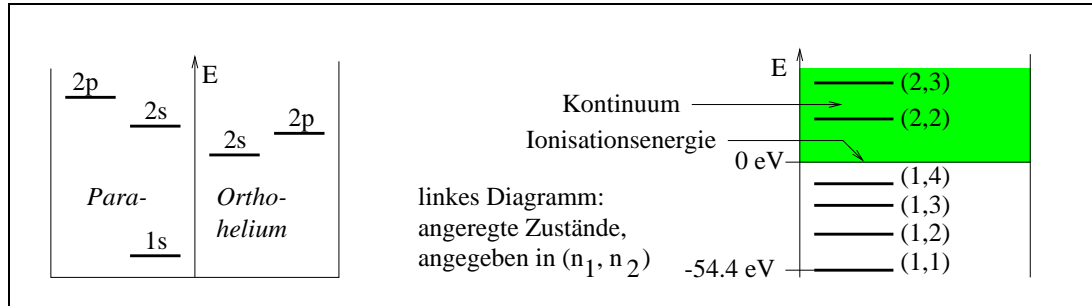


Abb. 9.2 Energieniveaus von Para- und Orthohelium sowie angeregte Zustände

9.2 Einfluß der Abstoßung zwischen den Elektronen

Um den Einfluß des Abstoßungstermes zu bestimmen, führen wir eine Störungsrechnung für den Grundzustand durch. Er wird beschrieben durch die Wellenfunktion

$$\phi_{1,0,0}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{r_B}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{2|\vec{x}|}{r_B}\right) \quad \text{mit } r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}. \quad (9.9)$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle 1, 0, 0 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_1 - \vec{x}_2}| 1, 0, 0 \rangle = \\ &= \int \int \phi_{1,0,0}^*(\vec{x}_1)\phi_{1,0,0}^*(\vec{x}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_1 - \vec{x}_2}| \phi_{1,0,0}(\vec{x}_1)\phi_{1,0,0}(\vec{x}_2) d^3x_1 d^3x_2 = \\ &= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{2}{r_B}\right)^6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{4r_1}{r_B}\right) r_1^2 dr_1 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{4r_2}{r_B}\right) r_2^2 dr_2 \int \int \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Hier berechnen wir

$$\begin{aligned} \int \frac{d\Omega_2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 \frac{d(\cos\vartheta)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\vartheta}} = \frac{2\pi}{r_1r_2} \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dw = \\ &= \frac{2\pi}{r_1r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) = \frac{4\pi}{\max(r_1, r_2)} \quad \text{und} \quad (9.11) \end{aligned}$$

$$\int d\Omega_1 = 4\pi \quad \text{mit } w(\cos\vartheta) := \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\vartheta}. \quad (9.12)$$

Die Verwendung des Maximums von r_1 und r_2 unterteilt das Doppelintegral über die Radien in einen Teil $r_1 < r_2$ und einen Teil $r_1 > r_2$. Wir haben zu

berechnen:

$$\begin{aligned}
 I &:= \int_0^\infty r_1^2 \exp\left(-\frac{4r_1}{r_B}\right) \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 \exp\left(-\frac{4r_2}{r_B}\right) dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 \exp\left(-\frac{4r_2}{r_B}\right) dr_2\right) dr_1 = \\
 &=: \int_0^\infty (r_1 I_1 + r_1^2 I_2) \exp\left(-\frac{4r_1}{r_B}\right) dr_1. \tag{9.13}
 \end{aligned}$$

Wir berechnen die unbestimmten Integrale

$$\int \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) dr = -r_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \tag{9.14}$$

$$\begin{aligned}
 \int r \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) dr &= -rr_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) + r_0 \int \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) dr = \\
 &= -rr_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) - r_0^2 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) = \\
 &= -(rr_0 + r_0^2) \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \tag{9.15}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int r^2 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) dr &= -r^2 r_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) + 2r_0 \int r \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) dr = \\
 &= -r^2 r_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) - 2(rr_0^2 + r_0^3) \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) = \\
 &= -(r^2 r_0 + 2rr_0^2 + 2r_0^3) \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right). \tag{9.16}
 \end{aligned}$$

Dies liefert mit $r_0 = r_B/4$ und den entsprechenden Grenzen

$$I_1 = \frac{1}{32} r_B^3 - \frac{1}{32} (8r_1^2 r_B + 4r_1 r_B^2 + r_B^3) \exp\left(-\frac{4r_1}{r_B}\right) \quad \text{und} \tag{9.17}$$

$$I_2 = \frac{1}{16} (4r_1 r_B + r_B^2) \exp\left(-\frac{4r_1}{r_B}\right), \tag{9.18}$$

also

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{32} \int_0^\infty r_1 \exp\left(-\frac{4r_1}{r_B}\right) dr_1 - \frac{1}{32} \int_0^\infty (2r_1^2 r_B^2 + r_1 r_B^3) \exp\left(-\frac{8r_1}{r_B}\right) dr_1 = \\
 &= \frac{1}{32} r_B^3 \frac{1}{16} r_B^2 - \frac{1}{32} r_B^3 \frac{1}{64} r_B^2 - \frac{1}{16} r_B^2 \frac{1}{256} r_B^3 = \\
 &= \frac{1}{2^{12}} r_B^5 (8 - 2 - 1) = \frac{5}{128} \left(\frac{r_B}{2}\right)^5. \tag{9.19}
 \end{aligned}$$

Schließlich ergibt sich

$$\Delta E = \frac{16\pi^2}{\pi^2} \left(\frac{2}{r_B}\right)^6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{128} \left(\frac{r_B}{2}\right)^5 = \frac{5}{4} \frac{m e^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = \frac{5}{4} m c^2 \alpha^2. \tag{9.20}$$

Wir erhalten eine korrigierte Grundzustandsenergie $E + \Delta E = -74,8 eV$. Experimentell werden $-78,975 \dots eV$ gemessen, die verbleibenden $4eV$ erklären sich aus der Abschirmung der Kernladung durch das zweite Elektron.

10. Einige weiterführende Verfahren

Wir werden in diesem letzten Kapitel einige Verfahren kennenlernen, die über das eigentliche Pensum einer Quantenmechanikvorlesung hinausgehen.

10.1 Die zeitabhängige Störungstheorie

In der Störungstheorie des siebten Kapitels haben wir den Hamiltonoperator H_0 , dessen Eigenwertgleichung $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$ sich exakt lösen ließ, um einen zeitunabhängigen Störterm $H'(\lambda)$ ergänzt, $\lambda \ll 1$. Diese Zeitunabhängigkeit wollen wir nun lediglich für H_0 weiter aufrechterhalten, allerdings soll $H'(\lambda, t)$ nur für ein bestimmtes Zeitintervall beitragen, nämlich für $t \in [t_0, t_1]$. So sind Anfangs- und Endzustand des Systems Eigenzustände von H_0 , wir bezeichnen sie mit $|i\rangle$ (für „initial“) und $|f\rangle$ (für „final“). Unsere Vorgehensweise wird sich je nach „Frequenz“ der Veränderung im Vergleich zur typischen Frequenz E_n/\hbar unterscheiden:

1. *Adiabatische Approximation* für langsame und
2. „*sudden*“ *Approximation* für schnelle Veränderungen.

Wir gehen aus von der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + H'(\lambda, t)) |\psi(t)\rangle \quad (10.1)$$

und entwickeln in ein System $\{|n\rangle\}$ von Eigenvektoren von H_0 ,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) |n\rangle. \quad (10.2)$$

Dies führt zu einer Vereinfachung der Schrödingergleichung, denn es werden nur noch die stationären Lösungen $c_n(t)$ betrachtet,

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) |n\rangle = \sum_n H'(\lambda, t) c_n(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) |n\rangle. \quad (10.3)$$

Diese Gleichung projizieren wir auf den Eigenzustand $|m\rangle$ und erhalten

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_n c_n(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n)t\right) \langle m | H'(\lambda, t) | n \rangle. \quad (10.4)$$

Es handelt sich hierbei um ein Differentialgleichungssystem, das wir in ein Integralgleichungssystem verwandeln können, wenn wir als Anfangsbedingung $c_m(t_0) = \delta_{mi}$ wählen. Ferner bezeichnen wir $\omega_{mn} := (E_m - E_n)/\hbar$ als *Übergangsfrequenz*. Es ergibt sich dann

$$c_m(t) = \delta_{mi} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \sum_n c_n(t') e^{i\omega_{mn}t'} \langle m | H'(\lambda, t') | n \rangle dt'. \quad (10.5)$$

In nullter Ordnung des Kleinheitsparameters λ erhalten wir $c_m^{(0)}(t) = \delta_{mi}$, in erster Ordnung jedoch

$$\begin{aligned} c_m^{(1)}(t) &= \delta_{mi} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \sum_n \delta_{ni} e^{i\omega_{mn}t'} \langle m | H'(\lambda, t') | n \rangle dt' = \\ &= \delta_{mi} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{mi}t'} \langle m | H'(\lambda, t') | i \rangle dt'. \end{aligned} \quad (10.6)$$

Betrachten wir speziell $m = f$ und nehmen an, daß Anfangs- und Endzustand verschieden sind, so ergibt sich für die *Übergangswahrscheinlichkeit* in den Endzustand $P_{fi} := |\langle f | \psi(t) \rangle|^2 \approx |c_f^{(1)}(t)|^2$. Wir lassen den Parameter λ nun fort und fassen zusammen:

Die Übergangswahrscheinlichkeit P_{fi} zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand ist in erster Ordnung der Störungsreihe gegeben als

$$P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle f | H'(t') | i \rangle dt' \right|^2, \quad \omega_{fi} := \frac{E_f - E_i}{\hbar}. \quad (10.7)$$

Die Wechselwirkung geschieht häufig durch die Emission bzw. Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega$. Daher läßt sich $H'(t)$ in diesem Fall schreiben als $H' \cdot e^{\pm i\omega t}$, wobei H' nun zeitunabhängig ist. Als Beispiel behandeln wir die Wechselwirkung mit einem zeitabhängigen äußeren elektromagnetischen Feld. Durch minimale Substitution in den Hamiltonoperator erhalten wir hier den Zusatzterm erster Ordnung,

$$\begin{aligned} H'(t) &= -\frac{e}{m} \vec{A}(\vec{x}, t) \cdot \vec{p} \quad \text{mit} \\ \vec{A}(\vec{x}, t) &= \vec{A}_0^*(\vec{x}) e^{i\omega t} + \vec{A}_0(\vec{x}) e^{-i\omega t}, \quad \vec{A}_0(\vec{x}) \sim \vec{\epsilon} e^{i\vec{k}\vec{x}}. \end{aligned} \quad (10.8)$$

Hier können wir das Integral weiter ausführen und erhalten für $t_0 = 0$

$$\begin{aligned} P_{fi} &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \left| \int_0^t e^{i(\omega_{fi} \pm \omega)t'} dt' \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{fi} \pm \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} \pm \omega)} \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \frac{4}{(\omega_{fi} \pm \omega)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{fi} \pm \omega)t\right). \end{aligned} \quad (10.9)$$

Für große Zeiten t verwandelt sich der zeitabhängige Anteil, den wir in Abbildung 10.1 sehen, in eine Delta-Funktion. Um dies zu erkennen, berechnen wir (mit $x := \omega t/2$)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \frac{4}{\omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega t\right) d\omega \approx 2t f(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = 2\pi t f(0). \quad (10.10)$$

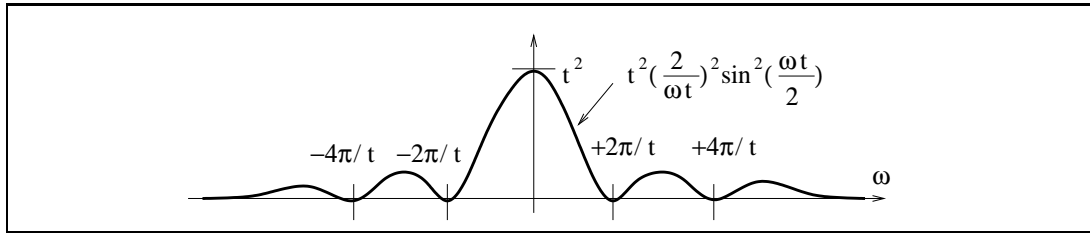


Abb. 10.1 Übergang zur Delta-Funktion

Beachten wir ferner $\delta(ax) = a^{-1}\delta(x)$, so erhalten wir für große Zeiten die *Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit* oder auch *Übergangsrate*

$$\tilde{W}_{fi} := \frac{P_{fi}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega). \quad (10.11)$$

Der Deltafunktion entspricht (für „+“) die Emission bzw. (für „-“) die Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega$ und damit der Übergang zu niedrigeren bzw. höheren Energien.

Experimentell untersucht man die Wahrscheinlichkeit, daß Photonen eines ganzen Wellenlängenbereiches $[\vec{k}, \vec{k} + \Delta\vec{k}]$ ($|\vec{k}| = \omega/c$) emittiert bzw. absorbiert werden. Dazu wird über alle Übergänge und damit Photonenzustände summiert, die im Endzustand $|f\rangle$ in diesem Intervall der Breite $\Delta\vec{k}$ liegen,

$$W_{fi} = \sum_{\Delta\vec{k}} \tilde{W}_{fi}. \quad (10.12)$$

Die Zahl der Photonenzustände entspricht der „Dichte“ der Strahlung und damit einem Volumen im Phasenraum. Um diese Dichte bestimmen zu können, betrachten wir die Zahl der stehenden Wellen $u_{\vec{k}}(\vec{x}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k}\vec{x}}$ in einem Hohlwürfel der Kantenlänge L . Die Randbedingungen führen auf $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$ mit $n_i \in \mathbb{Z}$ und auf die zugehörige Kreisfrequenz

$$\omega = |\vec{k}|c = \frac{2\pi c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \quad (10.13)$$

Die Zahl der Zustände im Intervall $\Delta\vec{k}$ ist also

$$\Delta^3 n := \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z =: \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \Delta^3 k. \quad (10.14)$$

Wir verallgemeinern für großes L auf das infinitesimale Phasenraumelement

$$d^3 n = \frac{L^3}{(2\pi)^3} d^3 k = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} d^3 p \quad (10.15)$$

und erhalten entsprechend statt der Summe in Gleichung (10.12) ein Integral,

$$\begin{aligned} W_{fi}(\vec{p}) &= \int_{\vec{n}=L\vec{p}/2\pi\hbar} \tilde{W}_{fi} d^3 n = \int \tilde{W}_{fi} \delta^3(\vec{p}' - \vec{p}) \frac{L^3 d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle f | H' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega) \delta^3(\vec{p}' - \vec{p}) \frac{L^3 d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3}. \end{aligned} \quad (10.16)$$

Speziell suchen wir die Übergänge, bei denen die Impulsdifferenz $\vec{p}_i - \vec{p}_f$ von dem Photon aufgefangen wird. Hier lassen wir das Argument von W_{fi} wieder fallen und schreiben

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle f | H' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega) \delta^3(\vec{p}' + \vec{p}_f - \vec{p}_i) \frac{L^3 d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (10.17)$$

Das Photon zählt mit zum Anfangs- und Endzustand. Wir können es jedoch auch wieder davon lösen, indem wir die Photon-Wellenfunktion $u_{\vec{k}}(\vec{x}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k}\vec{x}}$ von $|f\rangle$ bzw. $|i\rangle$ abspalten. Die Exponentialfunktion verschwindet dann betragsmäßig, und wir erhalten einen Faktor L^{-3} für das Photon, welcher den Faktor L^3 im Phasenfaktor kürzt. Sind schließlich mehrere Photonen am Übergang beteiligt, so gilt entsprechend

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \int \prod_j \delta(E_f - E_i + \sum_j E_j) \delta^3(\vec{p}_f - \vec{p}_i + \sum_j \vec{p}_j) \frac{d^3 p_j}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (10.18)$$

Wir merken uns diesen Zusammenhang zwischen der Dynamik des Übergangs (ausgedrückt durch $|\langle f | H' | i \rangle|^2$), der Kinematik (die in den Delta-Funktionen und dem Phasenfaktor zutage tritt und durch das Symbol $\rho(E)$ ausgedrückt wird, wobei $E = \sum_j E_j$ ist) und den experimentellen Werten für die Übergangsrates W_{fi} durch

Fermis goldene Regel:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E). \quad (10.19)$$

10.2 Die Bornsche Näherung

Ein Strom aus Teilchen treffe auf ein punktförmiges Streuzentrum und werde dort gestreut. Wir fragen uns, wie der Streuwirkungsquerschnitt aussieht. Der Teilchenstrom läßt sich als ebene Welle beschreiben, für deren Ausbreitung wir die z -Richtung wählen:

$$\psi_{\text{ein}} = e^{ikz}, \quad E_{\text{ein}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10.20)$$

Die austretende Welle besteht aus einem Anteil e^{ikz} , der die ungestreute ebene Welle hinter dem Streuzentrum beschreibt, und einer Kugelwelle um das Streuzentrum herum, läßt sich also schreiben als

$$\psi_{\text{aus}} = \psi_{\text{ein}} + \psi_{\text{streu}} = e^{ikz} + f(\vartheta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{für } r \gg a \quad \text{und } kr \gg 1. \quad (10.21)$$

$f(\vartheta, \varphi)$ ist die *Streuamplitude*, die nur vom Streuwinkel abhängt. a ist ein Maß für die Reichweite des Streupotentials. Die Situation ist in Abbildung 10.2 dargestellt.

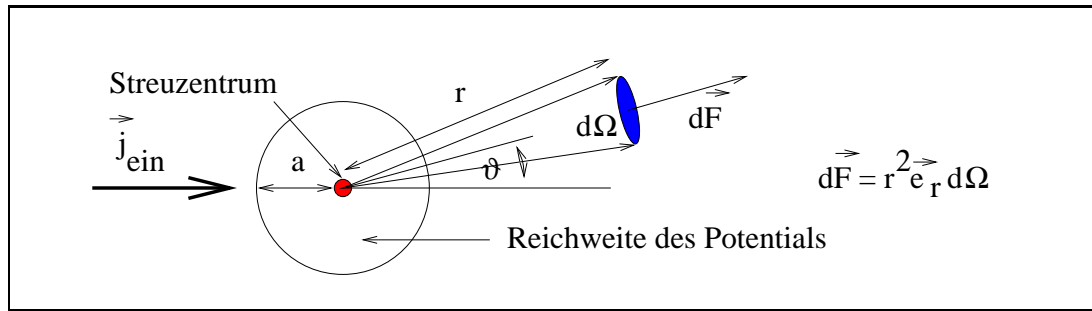


Abb. 10.2 Streuung an einem lokal zentralsymmetrischen Potential

Bei einer elastischen Streuung gilt der Energieerhaltungssatz

$$E_{\text{ein}} = E_{\text{aus}} - E_{\text{streu}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10.22)$$

Im Experiment wird der *Wirkungsquerschnitt* σ gemessen, der das Verhältnis der gestreuten Teilchen pro Zeiteinheit und der Zahl der einfallenden Teilchen pro Zeiteinheit und pro Fläche angibt und damit in Flächeneinheiten angegeben wird,

$$\sigma = \int \frac{\vec{j}_{\text{streu}} \cdot d\vec{F}}{|\vec{j}_{\text{ein}}|}, \quad 1 \text{ barn} := 10^{-28} \text{ m}^2. \quad (10.23)$$

Die Ströme sind

$$\vec{j}_{\text{ein}} = \frac{\hbar}{2im} (\psi_{\text{ein}}^* \vec{\nabla} \psi_{\text{ein}} - \psi_{\text{ein}} \vec{\nabla} \psi_{\text{ein}}^*) = \frac{\hbar \vec{k}}{m}, \quad (10.24)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_{\text{streu}} &= \frac{\hbar}{2im} (\psi_{\text{streu}}^* \vec{\nabla} \psi_{\text{streu}} - \psi_{\text{streu}} \vec{\nabla} \psi_{\text{streu}}^*) = \\ &= \frac{\hbar k}{mr^2} |f(\vartheta, \varphi)|^2 \vec{e}_r + (\vec{j}_{\text{streu}})_{\vartheta} \vec{e}_{\vartheta} + (\vec{j}_{\text{streu}})_{\varphi} \vec{e}_{\varphi}. \end{aligned} \quad (10.25)$$

Damit ist

$$\vec{j}_{\text{streu}} \cdot d\vec{F} = j_{\text{streu}} \cdot r^2 \vec{e}_r d\Omega = \frac{\hbar k}{m} |f(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = |\vec{j}_{\text{ein}}| |f(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (10.26)$$

und folglich

$$\sigma = \int |f(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (10.27)$$

Wir sprechen hier vom *totalen Wirkungsquerschnitt*, im Gegensatz zum Integranden oder *differentiellen Wirkungsquerschnitt*

$$d\sigma = |f(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (10.28)$$

Diese allgemeinen Überlegungen wollen wir nun auf ein konkretes Problem anwenden und dafür eine Störungsreihe entwickeln.

Gegeben sei eine Schrödingergleichung mit potentieller Energie $U(\vec{x})$,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{x})\right)\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \quad \text{mit } E > 0. \quad (10.29)$$

Mit $k^2 = 2mE/\hbar^2$ und $\tilde{U}(\vec{x}) := 2mU(\vec{x})/\hbar^2$ schreiben wir dies um in die einfachere Form

$$(\Delta + k^2)\psi(\vec{x}) = \tilde{U}(\vec{x})\psi(\vec{x}). \quad (10.30)$$

Dabei sei $\tilde{U}(\vec{x})$ als kleine Störung zu betrachten. Wir lösen diese Differentialgleichung mittels der Methode nach George Green durch die nach ihm benannte *Greensche Funktion* $G(\vec{x}, \vec{x}')$, welche die zugeordnete Differentialgleichung

$$(\Delta + k^2)G(\vec{x}, \vec{x}') = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \quad (10.31)$$

löst und die Lösung der Differentialgleichung selbst durch *Faltung* liefert,

$$\psi(\vec{x}) = \psi_{\text{ein}}(\vec{x}) + \int G(\vec{x}, \vec{x}')\tilde{U}(\vec{x}')\psi(\vec{x}')d^3x'. \quad (10.32)$$

Dabei erfüllt $\psi_{\text{ein}}(\vec{x})$ die Differentialgleichung $(\Delta + k^2)\psi_{\text{ein}} = 0$. Für die Greensche Funktion erhalten wir in unserem Fall

$$G(\vec{x}, \vec{x}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \quad (10.33)$$

und folglich

$$\psi(\vec{x}) = \psi_{\text{ein}}(\vec{x}) - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \tilde{U}(\vec{x}')\psi(\vec{x}')d^3x'. \quad (10.34)$$

Dies ist eine Integralgleichung für $\psi(\vec{x})$.

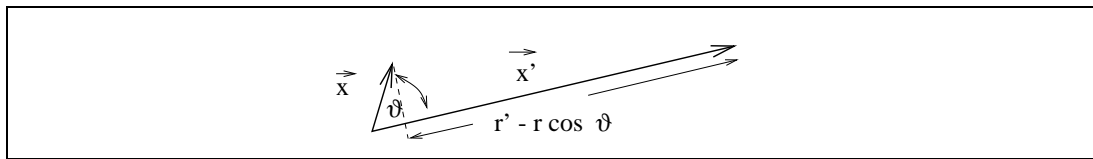


Abb. 10.3 Fernfeldnäherung

Wir nähern für $r = |\vec{x}| \gg |\vec{x}'| = r'$ (siehe Abbildung 10.3) den Integranden,

$$|\vec{x} - \vec{x}'| \approx r - \vec{x}' \cdot \vec{e}_r \approx r - r' \cos \vartheta \quad \Rightarrow \quad |\vec{x} - \vec{x}'|^{-1} \approx \frac{1}{r} \quad (10.35)$$

und beachten $\tilde{U}(\vec{x}') \approx 0$ für $|\vec{x}'| > a$. Daraus ergibt sich

$$\psi(\vec{x}) \approx \psi_{\text{ein}}(\vec{x}) - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int \tilde{U}(\vec{x}')e^{-ik\vec{x}'\vec{e}_r}\psi(\vec{x}')d^3x'. \quad (10.36)$$

Der Vergleich mit Gleichung (10.21) liefert dann

$$f(\vartheta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int \tilde{U}(\vec{x}') e^{-ik\vec{x}' \cdot \vec{e}_r} \psi(\vec{x}') d^3 x' \quad (10.37)$$

und durch schrittweise Iteration für $\psi(\vec{x})$

$$\begin{aligned} f(\vartheta, \varphi) &= -\frac{1}{4\pi} \int \tilde{U}(\vec{x}') r^{-ik\vec{x}' \cdot \vec{e}_r} \psi_{\text{ein}}(\vec{x}') d^3 x' + \\ &+ \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int \int \tilde{U}(\vec{x}') e^{-ik\vec{x}' \cdot \vec{e}_r} \frac{e^{ik|\vec{x}' - \vec{x}''|}}{|\vec{x}' - \vec{x}''|} \tilde{U}(\vec{x}'') \psi_{\text{ein}}(\vec{x}'') d^3 x' d^3 x'' + \dots \end{aligned} \quad (10.38)$$

Diese Reihe heißt *Bornsche Reihe*. In erster Ordnung erhalten wir daraus die *Bornsche Näherung*

$$\begin{aligned} f(\vartheta, \varphi) &\approx -\frac{1}{4\pi} \int \tilde{U}(\vec{x}') e^{-ik\vec{x}' \cdot \vec{e}_r} \psi_{\text{ein}}(\vec{x}') d^3 x' = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int \tilde{U}(\vec{x}') e^{-ik\vec{x}' \cdot \vec{e}_r} e^{ik\vec{x}' \cdot \vec{e}_z} d^3 x' = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int \tilde{U}(\vec{x}') e^{-ik\vec{x}' \cdot (\vec{e}_r - \vec{e}_z)} d^3 x' =: -\frac{1}{4\pi} \int \tilde{U}(\vec{x}') e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}'} d^3 x' \end{aligned} \quad (10.39)$$

Dabei ist $\hbar\vec{q} := \hbar(k\vec{e}_r - k\vec{e}_z)$ der *Impulsübertrag* der Streuung, es gilt

$$q^2 = 2k^2(1 - \cos \vartheta) = 4k^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}. \quad (10.40)$$

Der *differentielle Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung in der Bornschen Näherung* ist dann

$$d\sigma = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \int U(\vec{x}') e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}'} d^3 x' \right|^2 d\Omega. \quad (10.41)$$

Wann ist die Streuung eine Störung, wann ist also $|\psi_{\text{streu}}| \ll |\psi_{\text{ein}}| = 1$? Diese Frage soll uns beschäftigen, bevor wir ein Beispiel bringen. Wir betrachten dazu die Streuwellenfunktion in der Nähe von $\vec{x} = \vec{0}$. Für $|\vec{x}| \ll |\vec{x}'|$ können wir umgekehrt nähern wir in Gleichung (10.35):

$$|\vec{x} - \vec{x}'| \approx r' - r \cos \vartheta, \quad |\vec{x} - \vec{x}'|^{-1} \approx \frac{1}{r'}. \quad (10.42)$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{streu}}(\vec{x})| &\approx \frac{m}{2\pi\hbar^2} \left| \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{r'} \exp(ikr'(1 - \frac{r}{r'} \cos \vartheta)) U(\vec{x}') \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot \exp(ikr' \cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi r'^2 dr' \right| = \\ &= \frac{m}{\hbar^2} \left| \int_0^\infty \int_0^\pi \exp(ikr'(1 + (1 + \frac{r}{r'}) \cos \vartheta)) U(\vec{x}') \sin \vartheta d\vartheta r' dr' \right|. \end{aligned} \quad (10.43)$$

Nun substituieren wir $w := (1 - \frac{r}{r'}) \cos \vartheta$ und führen den Grenzübergang $r \rightarrow 0$ durch. Wir erhalten $w = \cos \vartheta$ und $dw = -\sin \vartheta d\vartheta$ und damit

$$|\psi_{\text{streu}}(\vec{0})| \approx \frac{m}{\hbar^2} \left| \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{ikr'(1+w)} U(\vec{x}') dw r' dr' \right|. \quad (10.44)$$

In einem letzten Schritt wählen wir

$$U(\vec{x}') = U(r') = \begin{cases} -U_0 & \text{für } r' \leq a, \\ 0 & \text{für } r' > a. \end{cases} \quad (10.45)$$

Dann ist

$$|\psi_{\text{streu}}(\vec{0})| \approx \frac{m}{\hbar^2 k} \left| \int_0^a (e^{ikr'} - 1) U(r') dr' \right| = \frac{mU_0}{2\hbar^2 k^2} |e^{2ika} - 2ika - 1|. \quad (10.46)$$

Dies ist nur für $ka \gg 1$, den Grenzwert lokaler Energien, klein gegen Eins.

10.3 Streuung am Yukawa-Potential

Als Anwendungsbeispiel behandeln wir das *Yukawa-Potential*

$$U(\vec{x}) = \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad (10.47)$$

das die Kernkräfte beschreibt. a ist dabei die effektive Reichweite, sie steht mit der Ruhemasse m_π des Pions in Beziehung und hat den Wert

$$a \approx \hbar/m_\pi c \approx 1,4 \cdot 10^{-15} m = 1,4 fm. \quad (10.48)$$

Dieses Potential kann aber auch die Abschirmung der Kernladung durch die Elektronen beschreiben. In diesem Fall wählen wir $A = -Ze^2/4\pi\epsilon_0$. Ein reines Coulombpotential erhalten wir für $a \rightarrow 0$. Für die Streuamplitude ergibt sich

$$\begin{aligned} f(\vartheta, \varphi) &= -\frac{mA}{2\pi\hbar^2} \int \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) e^{i\vec{q}\vec{x}} d^3x = -\frac{mA}{2\pi\hbar^2} 4\pi \left(q^2 + \frac{1}{a^2}\right)^{-1} = \\ &= 2mA \left(4\hbar^2 k^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \frac{\hbar^2}{a^2}\right)^{-1} = A \left(4\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \frac{\hbar^2}{2ma^2}\right)^{-1} = \\ &= A \left(4E \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \frac{\hbar^2}{2ma^2}\right)^{-1}, \end{aligned} \quad (10.49)$$

damit

$$d\sigma = A^2 \left(4E \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \frac{\hbar^2}{2ma^2}\right)^{-2} d\Omega \quad (10.50)$$

und für das reine Coulombpotential

$$d\sigma_C = \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 16E^2} \sin^{-4} \frac{\vartheta}{2}. \quad (10.51)$$

Diese Formel hatte Ernest Rutherford bereits 1911 klassisch für die Streuung von Elektronen am Coulombpotential bestimmt.

10.4 Schrödingerbild und Heisenbergbild

In den vorangegangenen Kapiteln waren die Wellenfunktionen $\psi(\vec{x}, t)$ stets zeitabhängig und die Operatoren zeitunabhängig gewesen. Wir erhielten die Wellenfunktionen durch die Lösung der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = H \psi(\vec{x}, t). \quad (10.52)$$

Diese Betrachtungsweise wollen wir als *Schrödingerbild* bezeichnen. Doch ist auch der umgekehrte Fall denkbar, daß nämlich die Wellenfunktionen zeitunabhängig, die Operatoren zeitabhängig wären? Wir lösen Gleichung (10.51) formal durch

$$\psi(\vec{x}, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) \psi(\vec{x}, 0), \quad (10.53)$$

wobei die Exponentialfunktion durch die Reihe

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} H t\right)^n \quad (10.54)$$

definiert ist. Betrachten wir nun einen zeitunabhängigen Operator A , so können wir den Erwartungswert dieses Operators entsprechend umschreiben und erhalten

$$\begin{aligned} \langle \psi(\vec{x}, t) | A | \psi(\vec{x}, t) \rangle &= \langle \psi(\vec{x}, 0) | \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) A \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) | \psi(\vec{x}, 0) \rangle = \\ &=: \langle \psi_H(\vec{x}) | A_H(t) | \psi_H(\vec{x}) \rangle. \end{aligned} \quad (10.55)$$

Die Schreibweise

$$A_H(t) := \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) A \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) \quad \text{und} \quad \psi_H(\vec{x}) := \psi(\vec{x}, 0) \quad (10.56)$$

heißt *Heisenbergbild*. Für den nunmehr zeitabhängigen Operator $A_H(t)$ können wir die Zeitableitung bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_H(t)}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} H \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) A \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) - \frac{i}{\hbar} \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) A \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) H = \\ &= \frac{i}{\hbar} (H A_H(t) - A_H(t) H). \end{aligned} \quad (10.57)$$

Dies liefert nun endlich die

Heisenbergsche Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial A_H(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [H, A_H(t)]_- . \quad (10.58)$$

Stichwortverzeichnis

Abschirmungsprinzip	82
Absorptionskante	17
Absorptionskoeffizient, linearer	17
Absteigeoperator	70
adiabatische Approximation	96
adjungierter Operator	58
Adjunktion	34, 57
Algebra der Drehimpulse	68
algebraische Methode der Herleitung	70
alpha-Zerfall eines Kernes	43
Antikathode	15
antimetrische Wellenfunktion	92
Antivertauschungsrelation	74
Aufsteigeoperator	70
Ausdehnungsgeschwindigkeit	27
Austauschentartung	92
Austauschinvarianz	92
Auswahlregel	84
Balmersches Gesetz	23
barn (Einheit)	100, 111
Bewegungsgleichung nach Heisenberg	104
Bialkalielktrode	11
Bohrsche Postulate	22
Bohrscher Radius	23, 112
Bohrsches Korrespondenzprinzip	34
Bohrsches Magneton	72, 112
Bornsche Interpretation	30
Bornsche Näherung	102
Bornsche Reihe	102
„Bra“-Zustand	57
Bragg-Bedingung	16
charakteristische Gleichung	60
Clebsch-Gordan-Koeffizienten	75
Compton-Effekt	15
Compton-Wellenlänge	16, 112
Darstellung im Energieraum	64
Darstellung im Impulsraum	63
Darstellung im Ortsraum	62
de Broglie-Wellenlänge	15
Definitionsbereich eines Operators	57
Dirac-Schreibweise	57
diskrete Meßwahrscheinlichkeiten	31
Drehimpuls des Gesamtsystems	75, 85

Drehimpuls, innerer (Spin)	72
Drehimpulsalgebra	68
Dreiecksungleichung	56
Dualismus	13
Dublett-Struktur	72
Ehrenfestsches Theorem	35
Eigenfunktion	28
Eigenfunktionen, gemeinsame	69
Eigenwert	28
Eindringtiefe	40
Einsteinsche Quantenhypothese	10
Elementarladung	20
Energieband	44
Energiedarstellung	64
Energieoperator	28
entarteter Zustand	60
Erwartungswert	31
erzeugende Funktion	65
Erzeugungsoperator	66, 70
Faltung	101
Faraday (Einheit)	20, 111
Faradaysches Gesetz	20
Feinstruktur	88
Feinstrukturkonstante	23, 112
Fermi-Energie	44
Fermion	93
Fermis goldene Regel	99
Fouriertransformation	64
freies Teilchen, Schrödingergleichung	27
fundamentaler Kommutator	34
<i>g</i>-Faktor nach Landé	86
Gamov-Faktor	43
gemeinsame Eigenfunktionen	69
Gesamtdrehimpuls	75, 85
Geschwindigkeit der Ausdehnung	27
Geschwindigkeit der Gruppe	25
Geschwindigkeit der Phase	25
Glanzwinkel	16
goldene Regel nach Fermi	99
Greensche Funktion	101
Grenzwert lokaler Energien	103
Grundzustand	66
Gruppengeschwindigkeit	25
gyromagnetisches Verhältnis	71, 72

Hamiltonoperator	28, 54
harmonischer Oszillator	24, 64
Hauptquantenzahl	81
Heisenbergbild	104
Heisenbergsche Bewegungsgleichung	104
Heisenbergsche Unschärferelation	19
Heisenbergsche Unschärferelation (erste Version)	14
Heisenbergsche Unschärferelation, allgemeine	62
Helmholtzgleichung in einer Dimension	28
hermitesch konjugierter Operator	58
Hermitesche Differentialgleichung	52
hermitescher Operator	34, 58
Hilbertraum	55
homogene Differentialgleichung	28
Hund'sche Regel	83
Hyperfeinstruktur	90
idempotenter Operator	59
Impulsdarstellung	63
Impulsdarstellung des Ortsoperators	33
Impulsoperator in Ortsdarstellung	32
Impulsübertrag	102
Integraloperator	59
Interpretation von Born	30
Ionisationsenergie	23
<i>J-J-Kopplung</i>	85
„Ket“-Zustand	57
Kirchhoffsches Gesetz	5
Kloppfrequenz	44
Kommutator	33
Kommutator, fundamentaler	34
Komplementarität	25
konjugiert linear	56
konjugiert symmetrisch	56
Kontinuitätsgleichung der Wahrscheinlichkeit	31
Kopplung nach Russell und Saunders	85
Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls	89
Kopplung, <i>J-J</i> -	85
Kopplung, <i>L-S</i> -	85
Korrespondenzprinzip nach Bohr	34
Kugelfunktionen	69
<i>L-S-Kopplung</i>	85
Ladung des Elektrons, spezifische	20
Laguerresches Polynom	79
Laguerresches Polynom, assoziiertes	80

Lamb-Shift	89
Lamourfrequenz	71
Landéscher g -Faktor	86
Leiteroperator	70
linear, konjugiert	56
lineare Differentialgleichung	28
lineare Form	56
linearer Absorptionskoeffizient	17
linearer Operator	57
linearer Raum	55
Loschmidtzahl	20, 112
magnetisches Moment	71
Magneton nach Bohr	72, 112
Maxwell-Boltzmann-Verteilung	8
Meßwahrscheinlichkeiten, diskrete	31
Millikans Öltröpfchenversuch	21
minimale Substitution	71
Moment des Spins	72
Moment, magnetisches	71
Moseleysches Gesetz	16
N-Darstellung	67
Netzebene	16
nichtlinearer Operator	57
Norm	56
Normierungsbedingung	30
Nullpunktsenergie	53
Observable	36, 61
Öltröpfchenversuch nach Millikan	21
Operator, adjungierter	58
Operator, hermitesch konjugierter	58
Operator, hermitescher	34, 58
Operator, idempotenter	59
Operator, linearer	57
Operator, nichtlinearer	57
Operator, selbstadjungierter	34
Orbital	78
Orthohelium	93
Orthonormalitätsbedingung	54
Orthonormalsystem, vollständiges	54
Ortsdarstellung	62
Ortsdarstellung des Impulsoperators	32
Ortsoperator in Impulsdarstellung	33
Oszillator, harmonischer	24, 64
Parahelium	93

Paritätsoperator	48
Parsevalsches Theorem	33
Parsevalsche Ungleichung	56
Partitität	84
Paschen-Back-Effekt	71
Pauli-Prinzip	81, 93
Paulische Spinmatrizen	74
Phase einer Wellenfunktion	30
Phase einer Wellenfunktion, relative	30
Phasengeschwindigkeit	25
Photomultiplier	11
Plancksches Strahlungsgesetz	9
Plancksches Wirkungsquantum	8, 112
Positivität der Norm	56
Prévoſt, Theorem von	5
Prinzip der Abschirmung	82
Projektionsoperator	59
Quadratintegrabilität	36, 55
Quantenhypothese nach Einstein	10
Quantisierung, zweite	59
Quantisierungsvorschrift nach Sommerfeld und Wilson	24
Ramsauer-Effekt	46
Rayleigh-Jeans'sches Strahlungsgesetz	7
reduzierte Masse	23
Reflexionskoeffizient	39
relativistischer Effekt	88
Russel-Sounders-Kopplung	85
Rydberg-Energie	23, 112
Säkulargleichung	60
Schrödingerbild	104
Schrödingergleichung	30
Schrödingergleichung für ein freies Teilchen	27
Schrödingergleichung, allgemeinste zeitabhängige	28
Schrödingergleichung, stationäre eindimensionale	28
Schwankungsquadrat	61
Schwarz, Satz von	58
Schwarzsche Ungleichung	56
Schwellenenergie	11, 44
selbstadjungierter Operator	34
Selbstenergieeffekt	89
Separationsansatz	27
Serie von Spektrallinien	23
Singulett	93
Skalarprodukt	56
Sommerfeld-Wilsonsche Quantisierungsvorschrift	24

Spektralverteilung	25
spezifische Ladung des Elektrons	20
Spin	72
Spin-Bahn-Kopplung	89
Spinmatrizen nach Pauli	74
Spinmoment	72
Spinwellenfunktion	93
stationärer Zustand	22
Stefan-Boltzmannsches Gesetz	6
Stern-Gerlach-Versuch	72
Störungstheorie, zeitabhängige	96
Störungstheorie, zeitunabhängige	86
Strahlungsgesetz nach Rayleigh und Jeans	7
Strahlungsgesetz, Plancksches	9
Streuamplitude	99
Stromdichte der Wahrscheinlichkeit	31
Substitution, minimale	71
„sudden“ Approximation	96
symmetrisch, konjugiert	56
symmetrische Wellenfunktion	92
Teilchenzahldarstellung	67
Teilchenzahloperator	67
Transmissionskoeffizient	39
Trennbarkeit	56
Triplet	93
Tunneleffekt	42
Übergangsfrequenz	96
Übergangsrate	98
Übergangswahrscheinlichkeit	97
Ultraviolett katastrophe	7
Unschärferelation nach Heisenberg	19
Unschärferelation nach Heisenberg (erste Version)	14
Unschärferelation, allgemeine Heisenbergsche	62
Vakuumszustand	66
Vernichtungsoperator	66, 70
Verschiebungsgesetz nach Wien	6
Vertauschungsrelation	74
Verteilung nach Maxwell und Boltzmann	8
vollständiges Orthonormalsystem	54
Vollständigkeitsbedingung	54
Wahrscheinlichkeit, Kontinuitätsgleichung der	31
Wahrscheinlichkeitsamplitude	14
Wahrscheinlichkeitsstromdichte	31
Wellenfunktion	31

Vorlesung zur Physik IV	Seite 111
Wellenfunktion des Spins	93
Wellenfunktion, antimetrische	92
Wellenfunktion, Phase einer	30
Wellenfunktion, relative Phase einer	30
Wellenfunktion, symmetrische	92
Wellenlänge nach Compton	16, 112
Wellenpaket	25
Wellenzahl	25
Wertebereich eines Operators	57
Wien'sches Verschiebungsgesetz	6
Wigner-Koeffizienten	75
Wirkungsquantum, Plancksches	8, 112
Wirkungsquerschnitt	100
Wirkungsquerschnitt, differentieller	100
Wirkungsquerschnitt, totaler	100
Yukawa-Potential	103
Zeemaneffekt, anomaler	73
Zeemaneffekt, normaler	71
Zeemaneffekt, permanenter	90
Zerfallsrate, mittlere	44
Zustand, entarteter	60
Zustand, stationärer	22
zweite Quantisierung	59

Verzeichnis der abgeleiteten Größen

Ladung (Coulomb, Faraday):	$1C = 1A \cdot s,$	$1F = 96486,7C$
Energie (Joule, Elektronenvolt):	$1J = 1 \frac{kg \cdot m^2}{s^2},$	$1J = 6,242 \cdot 10^{18} eV$
Wirkungsquerschnitt:	$1barn = 10^{-28} m^2$	
Magnetfeldstärke (Tesla):	$1T = 1 \frac{kg}{C \cdot s}$	

Verzeichnis der Naturkonstanten

$$c = 2,99793 \cdot 10^8 \frac{m}{s} \quad (\text{Vakuumlichtgeschwindigkeit})$$

$$\epsilon_0 = 8,8542 \frac{C^2}{J \cdot m} \quad (\text{elektrische Permeabilität im Vakuum})$$

$$N_L = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} \quad (\text{Loschmidtzahl})$$

$$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \quad (\text{Boltzmannsche Konstante})$$

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} J \cdot s \quad (\text{Plancksches Wirkungsquantum})$$

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} C \quad (\text{elektrische Elementarladung})$$

$$m_e = 9,1096 \cdot 10^{-31} kg \quad (= 511 keV/c^2) \quad (\text{Elektronmasse})$$

$$m_P = 1,6726 \cdot 10^{-27} kg \quad (= 938,3 MeV/c^2) \quad (\text{Protonmasse})$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} J \cdot s \quad (\text{Bohrsches Drehimpulsquantum})$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137,036} \quad (\text{Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante})$$

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e \alpha c} = 2,8179 fm = 2,8179 \cdot 10^{-15} m \quad (\text{Bohrscher Radius})$$

$$E_{Ry} = \frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2 = 2,180 \cdot 10^{-18} J = 13,606 eV \quad (\text{Rydberg-Energie})$$

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = 2,4263 \cdot 10^{-12} m \quad (\text{Compton-Wellenlänge des Elektrons})$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2732 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} = 5,7884 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{T} \quad (\text{Bohrsches Magneton})$$