

Vorlesungsskript
Integrierter Kurs IV - Quantenmechanik

Thomas Lauermann und Raphael Straub

22. Oktober 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Atome	7
1.2	Historisches zur Quantenmechanik	10
1.3	Strahlungsgesetze & Photometrie	11
1.4	Hohlraumstrahlung	15
1.4.1	Experimentelle Beobachtung	15
1.4.2	Analyse der Hohlraumstrahlung	16
1.5	Photoelektrischer Effekt	19
1.6	COMPTON-Effekt	22
1.7	Eigenschaften des Photons	24
1.8	Experimente zur Wellennatur von Teilchen	26
1.8.1	DeBroglie-Beziehung	26
1.8.2	Davisson und Germer	27
1.8.3	Atom-Interferenz	28
1.8.4	Neutronenstreuung	28
2	Wahrscheinlichkeitsrechnung	31
2.1	Eindimensionale Wahrscheinlichkeitsdichte	32
2.1.1	Definitionen	32
2.1.2	Beispiele	32
2.1.3	Kumulierte Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen	33
2.2	Mittelwerte und Dispersion	33
2.3	Variablentransformation	35
2.4	Normal oder GAUSS-Verteilung	36
2.5	Mehrdimensionale Wahrscheinlichkeiten	36
2.5.1	Definition	36
2.5.2	bedingte Wahrscheinlichkeit	37
2.5.3	Additions- und Multiplikationsansätze	37
2.5.4	unabhängige Zufallsvariablen	39
2.6	Gesetz der großen Zahlen	40
2.7	Eine Anwendung	42
2.7.1	FEYNMAN-Quantenmechanik und Formel der totalen Wahrscheinlichkeit	42
2.8	Zentraler Grenzwertsatz	43
3	Quantenmechanik I	47
3.1	Die Wellengleichung von SCHRÖDINGER	47
3.1.1	Wellenfunktionen & ihre Wahrscheinlichkeitsinterpretationen	47

3.1.2	SCHRÖDINGER-Gleichung für ein freies Teilchen und Wellenpakete .	48
3.1.3	Impulsverteilung und Wahrscheinlichkeitsinterpretation	52
3.1.4	Erwartungswerte	53
3.1.4.1	Relative Häufigkeit	53
3.1.4.2	Orts- & Impulsoperatoren	54
3.1.5	Operatoren, Skalarprodukt & Observablen	55
3.1.5.1	lineare Operatoren	55
3.1.5.2	Skalarprodukt	57
3.1.5.3	Observablen & hermitesche Operatoren	58
3.1.6	Das Korrespondenzprinzip und die SCHRÖDINGER-Gleichung für Teilchen im Potential	59
3.1.6.1	Motivation	59
3.1.6.2	SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Teilchen im externen Po- tential	60
3.1.6.3	SCHRÖDINGER-Gleichung für ein geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld	61
3.1.6.4	Einige Eigenschaften von H	61
3.1.6.5	Stationäre Zustände der SCHRÖDINGER-Gleichung	62
3.1.7	Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte	64
3.1.7.1	Wahrscheinlichkeitsstromdichte	64
3.1.7.2	Stetigkeitsbedingungen an Grenzflächen	65
3.1.8	Zeitentwicklung von Erwartungswerten	68
3.1.8.1	Das EHRENFEST'sche Theorem	68
3.1.8.2	klassischer Grenzfall	69
3.2	Eindimensionale Probleme	70
3.2.1	Gebundene Zustände im unendlich tiefen Potentialtopf	70
3.2.1.1	Energieeigenwerte	71
3.2.1.2	Eigenfunktionenentwicklung der allgemeinen Wellenfunktion	72
3.2.2	Reflexion und Transmission an einer Potentialstufe	73
3.2.2.1	Totalreflexion für $0 < E < V_0$	74
3.2.2.2	Teiltransmission für $E > V_0$	77
3.2.3	Tunneln durch Potentialbarrieren	79
3.2.3.1	rechteckiger Potentialwall	79
3.2.3.2	Transfermatrixmethode	80
3.2.3.3	Reflexion & Transmission am δ -Potential	83
3.2.3.4	periodische Potentiale	84
3.2.3.5	Modell des α -Zerfalls radioaktiver Kerne	88
3.2.3.6	Die WKB-Näherung	88
3.2.3.7	Fortsetzung des α -Zerfalls	91
3.2.4	Der harmonische Oszillator	93
3.2.4.1	SCHRÖDINGER-Gleichung	93
3.2.4.2	normierbare Lösungen	94
3.2.4.3	Grundzustand	97
3.2.4.4	Eigenschaften der Hermite-Polynome	97
3.2.4.5	Die algebraische Lösung	99
3.2.5	Zusammenfassung eindimensionale SCHRÖDINGER-Gleichung	103
3.2.5.1	Konjugation	103
3.2.5.2	Parität	104

3.2.5.3	Spektrum von H & Eigenfunktionen	105
3.3	Anschauliches zur statistischen Deutung der Wellenfunktion	107
3.3.1	Wellenpakete	107
3.3.2	Die Heisenbergsche Unschärferelation	109
3.3.3	Unschärferelation für Energie und Zeit	110
3.4	Formaler Rahmen der Quantenmechanik	112
3.4.1	Hilbertraum der Quantenzustände	112
3.4.1.1	Bra- und Ket-Vektoren	113
3.4.1.2	Orthonormalbasis	116
3.4.1.3	Norm	118
3.4.1.4	Konvergenz von Folgen	118
3.4.1.5	HILBERTraum \mathcal{H}	119
3.4.2	Lineare Operatoren und Matrixdarstellungen	119
3.4.2.1	Lineare Operatoren	119
3.4.2.2	Adjungierte Operatoren	120
3.4.2.3	Dyadische Zerlegung eines Operators	121
3.4.2.4	Spektrale Zerlegung und Eigenwerte	124
3.4.2.5	Hermiteische Operatoren	125
3.4.3	Zeitentwicklung & SCHRÖDINGER-Gleichung	126
3.4.3.1	HAMILTON-Operator H	126
3.4.3.2	SCHRÖDINGER-Bild	128
3.4.3.3	Heisenberg-Bild	129
3.4.4	Wahrscheinlichkeitsinterpretation	129
3.4.5	Kommutierende Operatoren und Heisenbergsche Unschärferelation .	131
3.4.5.1	Gemeinsame Orthonormalbasis	131
3.4.5.2	HEISENBERG'sche Unschärferelation	133
3.4.6	Das Zweiniveau System	134
3.4.6.1	Modell & HILBERTraum \mathcal{H}_2	134
3.4.6.2	PAULI-Operatoren	135
3.4.6.3	Vollständiges Set kommutierender Operatoren	141
3.4.6.4	BLOCH-Kugel	144
3.4.7	Zusammengesetzte Systeme	144
3.4.7.1	Produktraum	144
3.4.7.2	reine, gemischte und verschränkte Zustände	145
3.4.8	Der Hilbertraum der Wellenfunktionen	147
3.4.8.1	Der Funktionenraum L^2 und Operatoren auf diesem Raum	147
3.4.8.2	Orts und Impulseigenzustände und Eigenbasissysteme . .	148
3.4.8.3	Spektralzerlegung hermitescher Operatoren auf \mathcal{L}^2	153
3.5	Erhaltungsgrößen, Symmetrien und ihre Erzeugenden	155
3.5.1	Erhaltungsgrößen	155
3.5.2	Translation	155
3.5.3	Rotation	157
3.5.3.1	Definition des Drehimpulses	157
3.5.3.2	Eigenschaften eines allgemeinen Drehimpulses	159
3.6	Das Wasserstoff-Atom	164
3.6.1	Bewegung im Zentralfeld $V(\underline{r})=V(r)$	164
3.6.2	Coulomb-Anziehung; Das Wasserstoffatom nach Schrödinger	166
3.7	Absorptions- und Emmissionsspektren von Atomen	168

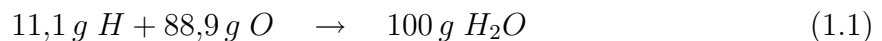
3.7.1	Spektren	168
3.7.2	Skizze des Bohrschen Atommodelles	170
3.7.3	Franck-Hertz-Versuch	171
3.7.4	Einsteinsche Herleitung des Strahlungsgesetzes	171
3.7.5	Übergangswahrscheinlichkeiten & Matrixelemente	173
3.7.6	Matrixelemente für Absorption und stimulierte Emission	175
3.7.7	Auswahlregeln	175
3.7.8	Lebensdauer angeregter Zustände und Linienbreite	178
3.8	Laser	179
3.8.1	Was man zum lasen braucht	179
3.8.2	Schwellenbedingung	180
3.8.3	Pumpen des Zustands $ i\rangle$	181
3.8.4	optische Resonatoren - "cavity" im Laser	183
3.8.4.1	offenene optische Resonatoren	184
3.8.4.2	Frequenzspektrum des Resonators	185
3.8.4.3	Halbleiterlaser	186
3.9	Zeemann-Effekt und Feinstruktur	186
3.9.1	Zeeman-Effekt des H-Atoms	186
3.9.2	Experimentelle Abweichungen vom normalen ZEEMAN-Effekt	187
3.9.3	STERN-GERLACH-Versuch (1921)	190
3.9.4	EINSTEIN-deHAAS-Effekt (1915)	192
3.9.5	Feinstrukturafspaltung der Atomspektren	193
3.9.6	Anomaler Zeeman-Effekt	195
3.9.7	PASCHEN-BACK-Effekt	197
3.10	Hyperfeinstruktur-Aufspaltung	198
3.11	Spinresonanz	200
3.11.1	Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)	200
3.11.2	Kernspinresonanz	202
3.11.2.1	Spin-Echo-Technik	204
3.12	Spektren von Atomen mit mehreren Elektronen	204
3.12.1	Helium-Atom	204
3.12.2	Symmetrie der Wellenfunktion	206
3.12.3	Effekt des Elektronenspins	207
3.13	Störungstheorie	208
3.13.1	stationäre Störungstheorie	208
3.13.1.1	Motivation	208
3.13.1.2	Nicht-entartete Niveaus	208
3.13.1.3	Entartete Niveaus	210
3.13.1.4	Beispiele	211
3.13.2	Die zeitabhängige Störungstheorie	213
3.13.2.1	Schrödingergleichung im Diracschen Wechselwirkungsbild	213
3.13.2.2	Störungsentwicklung	214
3.13.2.3	Fermis goldene Regel	215

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Atome

Dalton kam 1808 zu dem Gesetz der konstanten Proportionen bei chemischen Reaktionen. So findet man zum Beispiel, dass das Verhältnis zwischen H und O bei der Knallgasreaktion immer $1 : 8$ ist:



Daraus kann man mehrere Schlüsse ziehen:

- Atome sind die kleinsten Teilchen, die chemisch nicht mehr weiter zerlegt werden können
- Gleiche Atome eines Stoffes sind identisch

Atomare Masseneinheit ist die Masse des H-Atoms. Heutzutage verwendet man als Masseneinheit $\frac{1}{12}$ der Masse des C-12 Atoms.

Der Begriff des Mols:

Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten die gleichen Volumina verschiedener Gase die gleiche Zahl an Molekülen. Ein Mol ist damit ein Maß für eine Anzahl:

$$M = N_A \cdot m \quad \text{mit} \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \quad (1.2)$$

Zur Sichtbarmachung von Atomen:

- Mittels BROWNScher Bewegung
- In der WILSONSchen Nebelkammer
- Durch Feldelektronenmikroskopie
- Durch Transmissionselektronenmikroskopie
- Mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie

Größenbestimmung von Atomen:

Abbildung 1.1: Feldelektronenmikroskopie

- Mit der VAN-DER-WAALS-Beziehung kann man über das Kovolumen b an die Größe der Atome kommen:

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2}\right) \cdot (V_M - b) = RT \quad \text{und hierbei ist} \quad b = 4N_A V_{Atom} \quad (1.3)$$

- Aus dem Stoßquerschnitt im Gas (unter der Annahme, dass Atome harte Kugeln sind):

$$\sigma = \pi \cdot (r_1 + r_2) \quad (1.4)$$

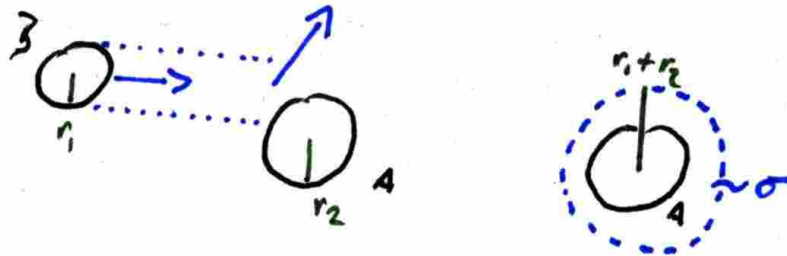


Abbildung 1.2: Stoßquerschnitt

- Mithilfe der Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter:

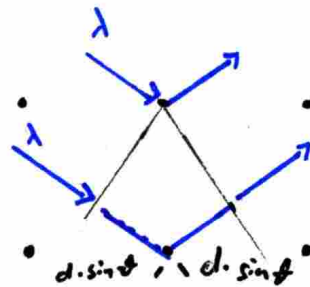


Abbildung 1.3: Braggbedingung

Die Bedingung für konstruktive Interferenz nach BRAGG lautet:

$$2d \cdot \sin \theta_n = n \cdot \lambda \quad (1.5)$$

- **Ladungsverteilung innerhalb der Atome**

– THOMSON:

Jedes Atom besteht aus Z Elektronen und Z positiven Ladungen ($+Ze$), ist also

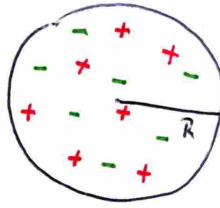


Abbildung 1.4: Thomson-Atom

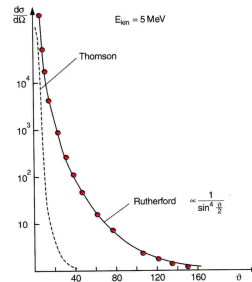


Abb. 2.88. Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen Rutherfords (Kreise), dem W.Q. für Coulombstreuung und dem Streuquerschnitt des Thomson-Modells

Abbildung 1.5:

insgesamt neutral. Diese sind **homogen** innerhalb der atomaren Kugel verteilt. Das bedeutet für die Ladungsverteilung:

$$n_{e^-} = n_+ = \frac{Z}{\frac{4\pi}{3}R^3}$$

Wenn man die Streuung von α -Teilchen an einem solchen Thomson-Atom aus Abbildung (1.4) berechnet, findet man eine Abhängigkeit des differentiellen Streuquerschnitts $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ vom Streuwinkel ϑ . Diese Abhängigkeit ist in Abbildung (1.1) dargestellt.

Die α -Teilchen werden relativ wenig abgelenkt. Bei einer kinetischen Energie der α -Teilchen von $E_{\text{kin}} = 5 \text{ MeV}$ und einer Streuung an Gold-Atomen ist $\bar{\vartheta} \approx 0,63'$

– RUTHERFORD:

Bei seinem berühmten Versuch (Abbildung 1.6) führte Rutherford Messungen der Ablenkwinkelverteilung durch und fand sehr viel mehr Streuung bei großen Winkeln.

Betrachtet man das Problem der Streuung eines geladenen Teilchens (Ladung q) an einem anderen geladenen Teilchen (Ladung Q) - hier wurde $q = +2e$, $Q = +7e$ verwendet - so ergibt sich:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{qQ}{4\pi\epsilon_0\mu_0v_0^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \quad (1.6)$$

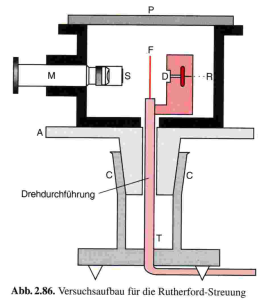


Abbildung 1.6: Versuch von Rutherford

Dies stimmt sehr gut mit den Daten aus Abbildung (1.1) überein.

- * Die Ladung $Q = Ze$ ist nahezu auf einen Punkt im Inneren (das sogenannte **Zentrum**) des Atoms konzentriert. Man spricht vom **Atomkern**.
- * THOMSON's Modell ist falsch!

Eine genauere Beschreibung der Bewegung der Elektronen um den Kern benötigt die **Quantenmechanik**. (Für Probleme der klassischen Physik hierzu siehe Aufgabe 27)

1.2 Historisches zur Quantenmechanik

Ende des 19. Jahrhunderts und zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse nicht mit den Gesetzen der klassischen Physik erklärt werden konnten. Diese Experimente sind später noch näher zu besprechen. Sie werden heute in der axiomatischen Formulierung der Quantenmechanik (Heisenberg 1925, Schrödinger 1926) erklärt.

- PLANCK: Energieverteilung der Strahlung eines schwarzen Körpers (1900) $\hat{=}$ Energiequantelung
- EINSTEIN: photoelektrischer Effekt (1905) $\hat{=}$ Photonen mit $E = h \cdot \nu$
- COMPTON-Effekt: 1921
- Doppelspaltexperimente mit Teilchen
- Beobachtung diskreter Spektrallinien in Absorption und Emission von Licht durch Atome (BALMER 1885, LYNAN 1906) führten N. BOHR 1913 zur Einführung seines Atommodells, welches Annahmen enthält, die im Widerspruch zur klassischen Physik stehen. Die Erweiterung des BOHR'schen Modells durch SOMMERFELD (1917) erlaubte die Quantisierung auch anderer Systeme (z.B. harmonischer Oszillator) und schlug die Brücke zu PLANCK's Quantisierung der Hohlraumstrahlung.
- Louis de BROGLIE postulierte 1923, dass auch materielle Teilchen Welleneigenschaften haben.
- 1928 wurde dies bei Elektronen durch DAVISSON und GERNER bestätigt.

Abbildung 1.7: Planck'sches Strahlungsgesetz

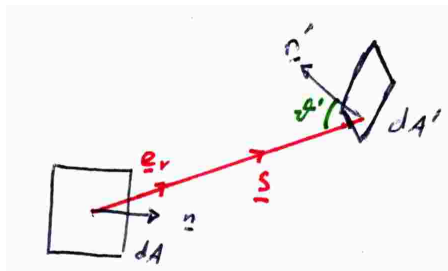


Abbildung 1.8: Empfängerfläche

⇒ **Welle/Teilchen - Dualismus** gilt sowohl für klassische Wellen (wie z.B. elektromagnetische Wellen) als auch für Teilchen:

Ein Teilchen mit der Masse m , der Energie $E = \frac{p^2}{2m}$ sowie dem Impuls p entspricht einer Welle mit der Kreisfrequenz ω und der Wellenlänge λ . Es gilt die de-BROGLIE-Beziehung:

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega \\ p &= \frac{h}{\lambda} \end{aligned} \quad (1.7)$$

mit dem PLANCK'schen Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

1.3 Strahlungsgesetze & Photometrie

Wir wollen uns etwas quantitativer mit der Hohlraumstrahlung (PLANCK'sches Strahlungsgesetz) befassen.

Um ein Experiment zur Messung dieser Größe (Abgestrahlte Energie (ν)) durchzuführen, definieren wir zunächst einige physikalische Größen genauer (diese Definitionen sind in der Photometrie allgemein sehr nützlich):

- Die **Intensität** ist die Energiestromdichte der elektromagnetischen Welle, d.h. deren POYNTING-Vektor:

$$\underline{j}_E = \varrho_E \cdot c = \underline{S} = \underline{E} \times \underline{H}$$

dabei ist ϱ_E die Energiedichte der elektromagnetischen Strahlung (in manchen Büchern auch mit u bezeichnet); die Einheit des POYNTINGvektors ist:

$$[S] = \frac{W}{m^2}$$

- Vom Empfänger (Fläche dA') empfangene **Leistung**:

$$dP = j \cdot dA' \cos \vartheta' = (\underline{S} \cdot \underline{n}') \cdot dA' = \underline{S} \cdot \underline{dA}' \quad (1.8)$$

Der Kosinus muss in dieser Formel auftauchen, damit man die effektive Fläche erhält, die der Strahl "sieht".

- Auf die Gesamtfläche A des Empfängers fällt die Leistung:

$$P = \int_{A'} \underline{S} \cdot \underline{dA}' \quad (1.9)$$

Man spricht vom **Strahlungsfluß** mit der Einheit Watt.

- **Beleuchtungsstärke (Strahlungsdichte):**

$$\frac{dP}{dA'} = \underline{S} \cdot \underline{n}'$$

Man erhält die optimale "Beleuchtung" bei senkrechtem Einfall.

- Das **Emissionsvermögen** der Quelle bzw. spezifische Ausstrahlung erhält man -in Analogie- durch:

$$E = \frac{dP}{dA} \quad (1.10)$$

- Die **emittierte Leistung** ist:

$$P_A = \int_A E dA \quad (1.11)$$

- Für einen Empfänger im Abstand r von der punktförmigen Quelle (s.h. $\sqrt{A} \ll r$) erscheint der Empfänger unter dem Raumwinkel $d\Omega = \underline{e}_r \cdot \underline{dA}'/r^2$ wobei \underline{e}_r der Einheitsvektor in Richtung Quelle-Empfänger ist.
- Als **Strahlungsstärke** ist die je Raumwinkel ($d\Omega = \underline{e}_r \cdot \underline{dA}'/r^2$) abgestrahlte Leistung der Quelle definiert:

$$\frac{dP_A}{d\Omega} = \frac{\underline{S} \cdot \underline{dA}'}{\frac{\underline{e}_r \cdot \underline{dA}'}{r^2}} = r^2 \cdot S(r) \quad (1.12)$$

Für große r ist $S(r)$ proportional zu $\frac{1}{r^2}$ und damit die Strahlungsstärke eine Konstante. Die Strahlungsstärke ist also definiert, dass sie eine Eigenschaft der Quelle ist und nicht des Empfängers.

- **Strahlungsdichte:**

$$B := \frac{dP_A}{dA \cdot d\Omega} \quad (1.13)$$

Abbildung 1.9:

Abbildung 1.10:

In der Lichttechnik (Photometrie) werden nicht diese (objektiven) physikalischen Größen (obige Definitionen und Tabelle aus Abbildung 1.9) verwendet, sondern subjektive, welche die spektrale Empfindlichkeit des Auges mit berücksichtigen.

In Abbildung (1.10) wird gezeigt, wie stark die Empfindlichkeit des Auges von der Wellenlänge λ abhängt. Man erkennt, dass alles, was im Ultravioletten bzw. Infraroten ist, vom Auge nicht wahrgenommen wird.

In der Quantenmechanik hat die Strahlungsdichte $\frac{dP}{d\Omega}$ die Einheit "Candela" (cd) anstelle von "Watt" oder "Sterad". Dabei ist 1 cd die Strahlungsstärke eines schwarzen Körpers bei einer Temperatur von $T = 2042\text{K}$ (Schmelzpunkt von Platin) und $dA = \frac{1}{60}\text{cm}^2$.

Andere technische Einheiten (lumen, lux, Phot,...) sind aus der Tabelle in Abbildung (1.9) ersichtlich, sie ergeben sich alle aus "Candela".

Nach diesen Definitionen wollen wir den **schwarzen Körper** genauer betrachten. Als schwarzen Körper bezeichnet man einen Körper mit einer Oberfläche, die alle Strahlung absorbiert. Für alle Wellenlängen λ ist folglich der Absorptionskoeffizient $A = 1$.

zur Erinnerung: für jede Wellenlänge λ gilt:

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1$$

für eine dicke Probe verschwindet der Transmissionskoeffizient T , es bleiben also nur noch Reflexionskoeffizient R und Absorptionskoeffizient A . $R(\lambda)$ und $A(\lambda)$ ergeben den Farbeindruck eines Objekts also ein "roter", "grüner" Gegenstand absorbiert nicht für alle (sichtbaren) Wellenlängen λ . Im IK3 wurden anstatt R, T für die Koeffizienten r, t verwendet.

Das Emissionsverhalten des schwarzen Körpers ist in nachfolgender Tabelle dargestellt:

Temperatur	Emissionsverhalten
300K	Infrarot
800K	dunkelrote Glut
2500K	Weißglut

Um den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption zu untersuchen betrachten führen wir den in Abbildung (1.11) dargestellten Versuch durch. Dabei ist ein *Bolometer* ein schwarzer Körper, dessen Temperatur gemessen wird, meistens geschieht dies über die Widerstandsänderung eines Drahters ($R(T)$).

- a) Befindet sich heißes Wasser im Würfel, so registriert man einen Bolometerausschlag, wenn die schwarze Fläche gegen den Hohlspiegel gerichtet ist; ist dagegen die spiegelnde Fläche gegen den Hohlspiegel gerichtet, so ist dieser Ausschlag geringer.

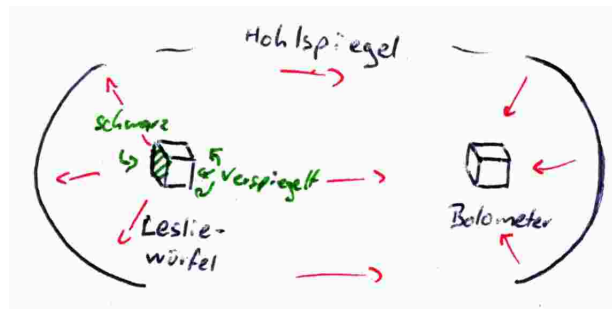


Abbildung 1.11: Versuch zum Emissionsverhalten

Abbildung 1.12: Gedankenexperiment von Kirchhoff

- b) Befindet sich Eiswasser im Würfel, so registriert man einen negativen Bolometerausschlag, wenn die schwarze Fläche gegen den Hohlspiegel gerichtet ist, ist dagegen die spiegelnde Fläche gegen den Hohlspiegel gerichtet, so ist dieser Ausschlag ebenfalls geringer.

Als Ergebnis dieses Versuchs erkennen wir also, dass die schwarze Fläche mehr Strahlung emittiert, als die verspiegelte und haben somit einen Zusammenhang zwischen Absorption und Emission gefunden.

Im Folgenden soll dieser Zusammenhang quantitativ hergeleitet werden. Dazu vollziehen wir das Gedankenexperiment von Kirchhoff nach. Dieses wird in Abbildung (1.12) dargestellt. Das thermische Gleichgewicht wird abgetastet. Dabei misst man links das Emissionsvermögen $E_S(T) = \frac{dP_S}{dF_S}$ und rechts die Empfangene Leistung $P_S = E_S(T) \cdot F_S$. Daran wird der Betrag $(1 - A_g) E_S(T) \cdot F_S$ reflektiert. Somit ergibt sich die empfangene Leistung des schwarzen (links) zu:

$$P_g = (1 - A_g) E_S(T) \cdot F_S + E_g(T) \cdot F_g \quad (1.14)$$

Im Gleichgewicht muss $P_g = P_S = E_s \cdot F_S$ sein. Über $F_S = F_g$ und durch Ableiten nach v erhält man das **Kirchhoff'sche Strahlungsgesetz**:

$$\frac{dE}{dv} = A(T, v) \cdot \frac{dE_S(T, v)}{dv} \quad (1.15)$$

Dies kann auch umgeschrieben werden zu:

$$\frac{dE/dv}{A} = \text{const.} = \frac{dE_S}{dv} \quad \text{des schwarzen Körpers}$$

Als Fazit erhalten wir:

Emissivität und Absorption eines Körpers sind einander proportional! Im thermischen Gleichgewicht ist $\frac{dE_S}{dv}$ gerade gleich der spektralen Strahlungsdichte des Strahlungsfeldes. Betrachten wir nun eine unter dem Winkel ϑ schief angestrahlte Fläche:

Die pro Flächeneinheit dieser Fläche eingestrahlte Leistung ist um den Faktor $\cos \vartheta$

Abbildung 1.13: Lambertsches Gesetz

Abbildung 1.14: Versuch zur Hohlraumstrahlung

schwächer. Damit ist auch die emittierte Leistung auf Grund des KIRCHHOFF'schen Strahlungsgesetzes schwächer. Es gilt das **Lambert'sche Gesetz** für die Strahlungsdichte:

$$B_S(\vartheta) = B_{S0} \cdot \cos \vartheta \quad (1.16)$$

Eine Folge des LAMBERT'schen Gesetzes ist, dass die Sonne wie eine homogen leuchtende Scheibe erscheint. (s. Abbildung 1.13). Die Sonne sieht auf Grund von LAMBERT und wegen der Zunahme des Flächenelements mit $\frac{1}{\cos \vartheta}$ aus jeder Betrachtungsrichtung gleich hell aus.

1.4 Hohlraumstrahlung

1.4.1 Experimentelle Beobachtung

In Abbildung (1.14) wird ein Versuch zur Hohlraumstrahlung dargestellt. Wir betrachten hier eine vom Material unabhängige Auswertung:

- a) Es gilt das **Wien'sche Gesetz**:

$$\lambda_{\max} \cdot T = \text{const} = 2,9 \text{ mm} \cdot k_B \quad (1.17)$$

- b) Für große Wellenlängen $\lambda \gg \lambda_{\max}$ gilt das **Rayleigh-Jeans-Gesetz**:

$$\frac{d^2 E}{dV d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (1.18)$$

- c) Für kleine Wellenlängen ($\lambda \ll \lambda_{\max}$) gilt:

$$I(\nu) \sim e^{-\alpha \frac{\nu}{T}} \quad (1.19)$$

mit $\alpha = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{K/Hz}$

- **Stefan-Boltzmann-Gesetz**:

$$\frac{dP_S(T)}{dA} = \sigma \cdot T^4 \quad (1.20)$$

mit $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{W/m}^2 \text{K}^4 = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3}$

1.4.2 Analyse der Hohlraumstrahlung

da die Strahlung im Hohlraum als thermodynamisches Gleichgewichtssystem anzusehen ist, besitzt sie eine innere Energie $U(T,V) = V \cdot u(T)$; $u(T)$ ist die Energiedichte. Diese hat unterschiedliche Beträge bei unterschiedlichen Frequenzen, so dass gilt:

$$u(T) = \int_0^\infty d\omega u(T,\omega) \quad (1.21)$$

Die Hohlraumstrahlung kann nur bei diskreten Frequenzen (Wellenlängen) existieren, die durch die Bedingung stehender Wellen im Hohlraum der Länge L festgelegt sind.

Für eine stehende Welle gilt:

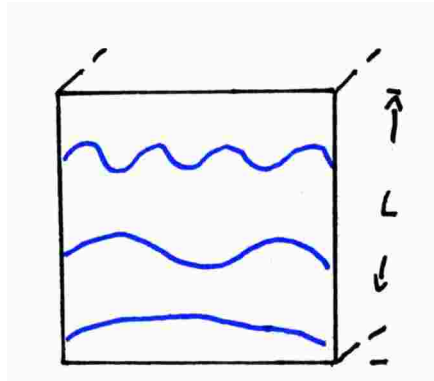


Abbildung 1.15: Hohlraum mit möglichen Moden

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{ik_x x} \cdot e^{ik_y y} \cdot e^{ik_z z} \quad (1.22)$$

Nun muss ebenfalls gelten:

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L)} \quad \Rightarrow \quad k_x L = 2\pi n_x \quad \text{mit} \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.23)$$

Es sind also nur diskrete Werte für die Wellenvektoren erlaubt:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (1.24)$$

Insgesamt sehen die möglichen Wellenvektoren also folgendermaßen aus:

$$\underline{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Im Frequenzintervall $(\omega, \omega + d\omega)$ gibt es $dN(\omega)$ mögliche Schwingungen. Nun können wir für die spektrale Energiedichte mit Hilfe der mittleren Energie pro Mode schreiben:

$$u(T, \omega) d\omega = \frac{dN(\omega)}{V} \cdot \langle E(\omega, T) \rangle \quad (1.26)$$

Wir bestimmen zunächst $dN(\omega)$ mit der Zustandsdichte $g(\omega)$:

$$dN(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} d\omega = g(\omega) d\omega \quad (1.27)$$

Dazu verwenden wir, dass die Vektoren $\frac{L}{2\pi} \underline{k}$ ganzzahlige Komponenten haben. Wie in der Abbildung legen wir eine Kugel um den Nullpunkt, welche den Radius $R^2 = \left(\frac{Lk}{2\pi}\right)^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ hat. Für die Anzahl $\varphi(k)$ der Vektoren im Inneren der Kugel gilt nun (wenn

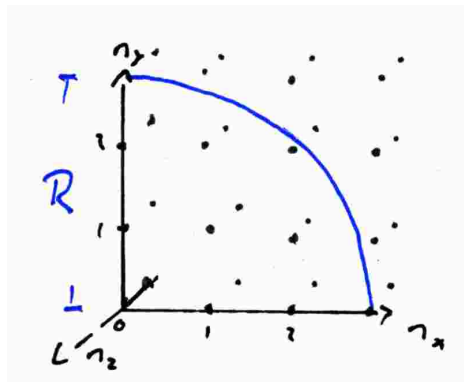


Abbildung 1.16: Kugel im Raum möglicher k -Vektoren

man noch berücksichtigt, dass es zwei Polarisationszustände gibt):

$$\varphi(k) = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{Lk}{2\pi}\right)^3 = \frac{k^3 V}{3\pi^2} \quad (1.28)$$

Betrachten wir nur eine infinitesimal kleine Kugelschale, so erhalten wir:

$$\varphi(k + dk) - \varphi(k) = \frac{Vk^2}{\pi^2} dk = g(k) dk \quad (1.29)$$

Nun können wir schreiben:

$$dN(\omega) = g(\omega) d\omega = g(k) dk = V \frac{(ck)^2}{\pi^2 c^2} \cdot \frac{d(ck)}{c} = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \quad (1.30)$$

Jetzt haben wir den Ansatz für die Energiedichte:

$$\boxed{u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \langle E(\omega, T) \rangle} \quad (1.31)$$

Nach dem Gleichverteilungssatz ist $\langle E(\omega, T) \rangle = k_B T$, was uns auf das RAYLEIGH-JEANS-Gesetz führt:

$$\boxed{u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot k_B T} \quad (1.32)$$

Dies divergiert bei hohen Frequenzen, was man auch Ultraviolett-Katastrophe nennt. Diese Gleichung kann also nur für kleine Frequenzen gelten.

Max Planck erkannte um 1900, dass der zur Herleitung des Rayleigh-Jeans-Gesetzes verwendete Gleichverteilungssatz nicht richtig sein kann. Er hatte die geniale Idee, dass Energie der oszillierenden Wellen nicht kontinuierliche Werte annehmen kann, sondern nur quantisierte Energiebeträge:

$$E = E_n = n\hbar\omega = nh\nu \quad (1.33)$$

Die mittlere Gesamtenergie ist damit:

$$\langle E(\omega, T) \rangle = \bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \quad (1.34)$$

Mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$ kann man diese Beziehung vereinfachen zu:

$$\bar{E} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \sum_n e^{-\beta E_n} \right) \quad (1.35)$$

Die Summe wiederum kann man in eine geometrische Reihe umschreiben:

$$\sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n (e^{-\beta \hbar \omega})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (1.36)$$

Daraus folgt:

$$\bar{E} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (1.37)$$

Nun können wir die Plancksche Strahlungsformel aufstellen:

$$\boxed{u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}} \quad (1.38)$$

Was passiert in den Grenzfällen? Für $\frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1$ gilt wegen $e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ das bekannte RAYLEIGH-JEANSsche Gesetz:

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T \tag{1.39}$$

Für den anderen Grenzfall $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1$ erhalten wir das WIENSche Gesetz:

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \tag{1.40}$$

Integrieren wir nun über alle Frequenzen, so erhalten wir das STEFAN-BOLTZMANNsche

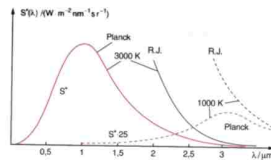


Abb. 3.6. Vergleich von Planckschem und Rayleigh-Jeanschem Gesetz für die Strahlung eines Schwarzen Körpers bei zwei unterschiedlichen Temperaturen

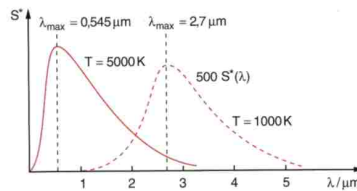


Abb. 3.7. Wiensches Verschiebungsgesetz, illustriert an zwei Planckverteilungen für $T = 5000\text{ K}$ und $T = 1000\text{ K}$

Abbildung 1.17: Vergleich bei zwei unterschiedlichen Temperaturen

Strahlungsgesetz:

$$U(T) = \int_{\omega=0}^{\infty} u(\omega, T) d\omega = \frac{4\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^3} T^4 \tag{1.41}$$

1.5 Photoelektrischer Effekt

HALLWACHS (1888) sowie HERTZ (1887) fanden, dass sich eine elektrisch aufgeladene Platte durch Bestrahlung mit Licht entlädt, sofern - und nur dann - sie negativ geladen ist. Was wäre nun klassisch zu erwarten? Die Energie $P_L \Delta t$ fließt im Zeitabschnitt Δt und wird auf alle Elektronen in der bestrahlten Schicht $F \cdot \lambda$ verteilt.

$$\Delta W = \frac{P_L \cdot \Delta t}{N \cdot F \cdot \lambda} \tag{1.42}$$

Emmission von Elektronen aus dem Metall tritt auf, wenn $\Delta W > W_A$. Als Zahlenbeispiel nehmen wir Zink mit $W_A = 4\text{ eV}$ und eine 1W UV-Lampe mit $\lambda = 250\text{ nm}$ in 1 m Abstand. Die Elektronendichte im Metall sei in der Größenordnung 10^{23} pro cm^3 , d.h. in unserem Fall beträgt die Flächendichte $N_F = N \cdot \lambda = 2,5 \cdot 10^{19} \frac{\text{e}}{\text{cm}^2}$.

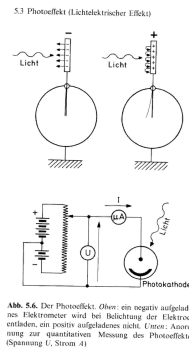


Abbildung 1.18: Fotoeffekt

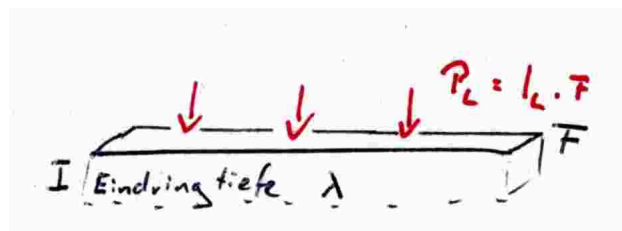


Abbildung 1.19: Bestrahlte Fläche

$$\text{Leistung pro Elektron:} \quad 3 \cdot 10^{-24} \text{ W} = 8 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{s} \quad (1.43)$$

Das bedeutet, es würde Stunden dauern ($\Delta t = 20.000 \text{ s}$) bis die ersten Elektronen das Metall verlassen. Dies steht im Widerspruch zu dem Experiment von HALLWACHS, bei dem sich die Elektronen bei Belichtung instantan lösen. Im Experiment gelang es 19902 LENARD die **kinetische Energie** der Elektronen mit Hilfe der Gegenfeldmethode zu messen.

Bei dieser Methode bestimmt man die maximale Gegenspannung U_{\max} , welche von den Elektronen gerade noch durchlaufen werden kann. Es gilt:

$$e \cdot U_{\max} = \frac{m}{2} v^2 \quad (1.44)$$

Wie in Abbildung (1.20) ersichtlich, taucht oberhalb der negativen Spannung U_{\max} ein **Photostrom** I auf. Er nimmt mit der Spannung U zu, bis zu einem Sättigungswert I_S . Dieser Sättigungswert steigt linear mit der Lichtleistung P . Unterhalb einer Grenzfrequenz ν_G des Lichts gibt es keinen Photostrom. Die Grenzfrequenz hängt vom Material ab.

Wie man aus der Formel $e \cdot U_{\max} = \frac{m}{2} v^2$ erkennt, nimmt die kinetische Energie linear mit der Geschwindigkeit v zu. Klassisch würde man erwarten, dass sie auch mit der Lichtleistung linear zunimmt, was allerdings nicht der Fall ist.

Um dies zu deuten benötigt man die Lichtquantenhypothese:

Das einfallende Photon hat die Energie:

$$E = h\nu \geq h\nu_G = W_a = eU_a$$

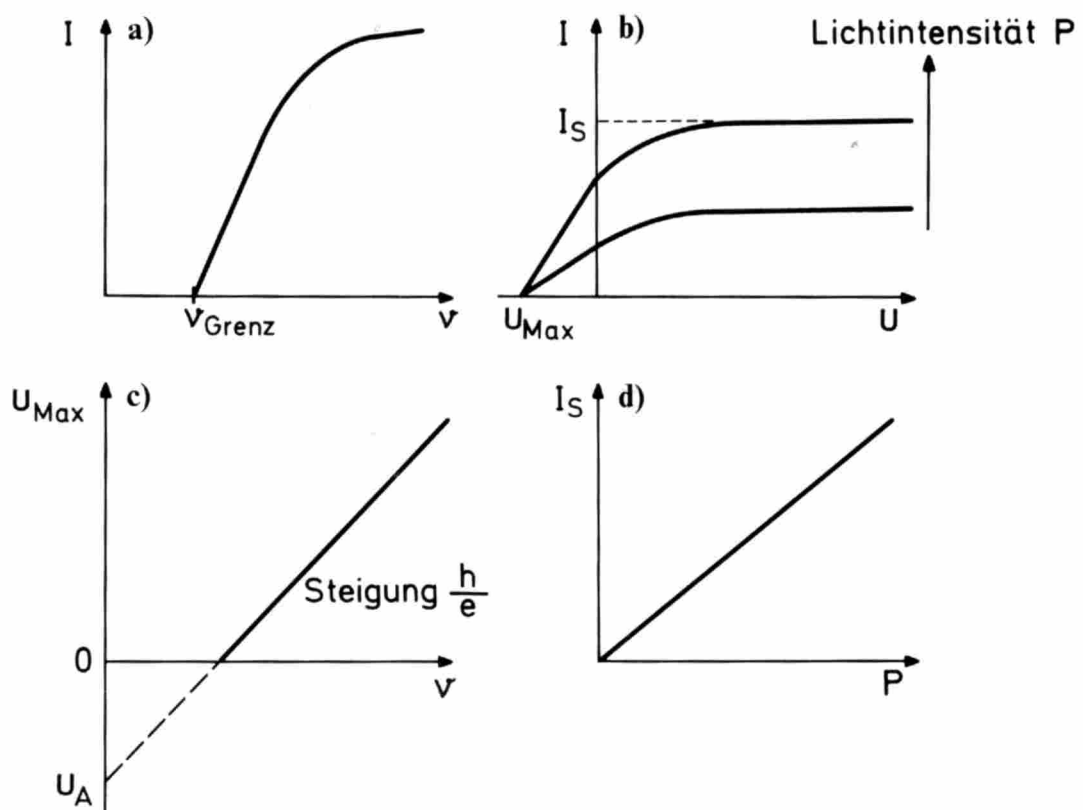


Abbildung 1.20: Versuch von Lenard

Metall	U_a [eV]	λ_G [nm]
Li	2,46	504
Na	2,28	543
K	2,25	551
Rb	2,13	582
Cs	1,94	639
Cu	4,48	277
Pt	5,36	231

Tabelle 1.1: Austrittsarbeiten U_a und Grenzwellenlängen λ_G einiger Metalle

wobei W_a die Austrittsarbeit ist, welche benötigt wird um ein Elektron aus dem Material auszulösen. (U_a ist die Austrittsspannung des Metalls). Die Differenz der Photonenenergie $h\nu$ zu W_a geht als kinetische Energie auf das ejizierte Elektron über:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}mv^2 &= h\nu - eU_a = eU_{\max} \\ U_{\max} &= \frac{h}{e}v - U_a\end{aligned}\quad (1.45)$$

Zur Messung von Austrittsarbeiten verwendet man einen Detektor für Photonen. als Maß für die Lichtintensität misst man den Photostrom I_S . (äußerer Photoeffekt = freie Elektronen). Beim "inneren" Photoeffekt gehen in Halbleitern Elektronen ins Leitungsband und im Kern werden Kernbestandteilchen emittiert (z.B. α -Teilchen).

1.6 Compton-Effekt

Der Compton Effekt wurde 1922 entdeckt.

Als Strahlungsquelle wird nun nicht sichtbares Licht einer Lampe, sondern die sehr viel höherenergetische Strahlung einer Röntgenröhre benutzt (es handelt sich hierbei um monochromatische Photonen). Typischerweise verwendet man Cu K_α Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,154\text{nm}$.

Die Energie $h\nu$ ist also um ca. drei Dimensionen (10^3 -fach) größer als für sichtbares Licht, damit sind die Energien im keV-Bereich oder sogar darüber. Damit sind sie vor allem viel größer als die Bindungsenergie der Elektronen im Atom (bei H-Atomen ist diese $E_B = 13,6\text{ eV}$ gemäß dem Bohr'schen Atommodell).

Der Compton-Effekt beschreibt nun die Streuung von Photonen an freien bzw. schwach gebundenen Elektronen.

Der COMPTON-Effekt ist in Abbildung (1.21) veranschaulicht.

Neben der rein elastischen Streuung (erinnerung an die RAYLEIGH-Streuung an massiven, schweren Streuern, welche keine Energie aus der Lichtwelle übernehmen) beobachtete COMPTON eine **inelastische** Komponente, bei kleineren Photonenergien (große Wellenlänge) taucht ein zweiter Peak in der Intensität auf, dessen Position vom Beobachtungswinkel abhängt.

Man beobachtet eine Wellenlängenverschiebung:

$$\Delta\lambda = \lambda_c \cdot (1 - \cos\vartheta) \quad (1.46)$$

mit ϑ dem Streuwinkel des Photons und der Comptonwellenlänge $\lambda_C = 2,42 \cdot 10^{-12}\text{m}$.

3.1. Experimentelle Hinweise auf den Teilchencharakter elektromagnetischer Strahlung

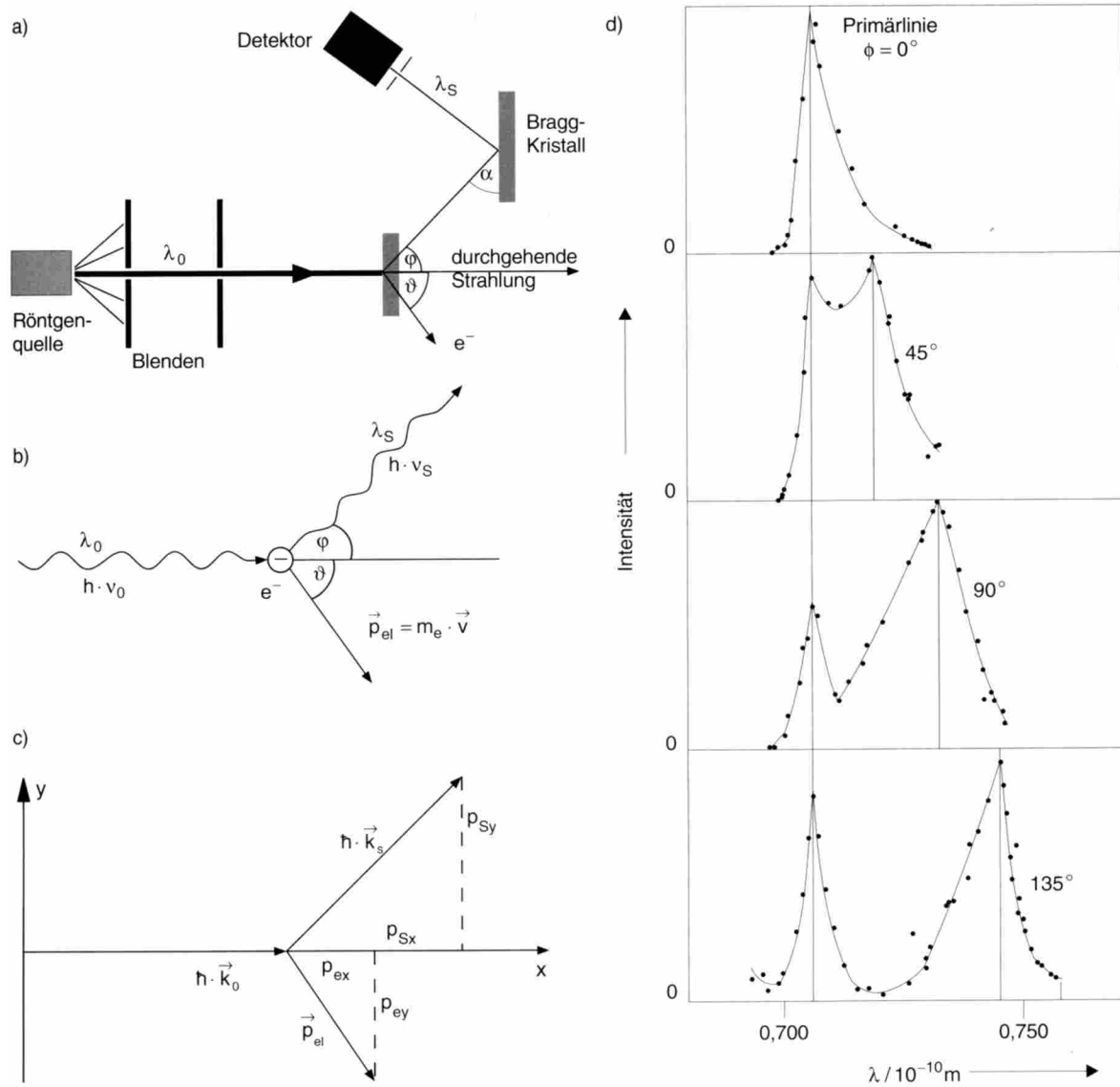


Abb. 3.12a–d. Comptoneffekt: (a) Experiment; (b) Schema; (c) Vektordiagramm; (d) Wellenlängen λ_S als Funktion des

Streuungswinkels für die Streuung der K_α -Strahlung von Mo in Graphit (siehe Abschn. 7.6) gemessen 1923 von Compton

Abbildung 1.21: Der Comptoneffekt

Auffallend ist, dass in diesem Gesetz die Wellenlänge der einfallenden Strahlung nicht auftaucht.

Die Erklärung des COMPTON-Effekts ist einfach im Bild der inelastischen Streuung eines Teilchens (Photon, Energie = $h\nu$, Impuls $p = \hbar k = h\frac{\nu}{c}$) an einem ruhenden elektron, welches auf Grund von Energie- & Impulserhaltung nach dem Stoß weg fliegt.

Bei großen Photonenergien kann das weg fliegende Elektron sehr schnell werden, folglich müssen wir relativistisch rechnen.

Der Energiesatz liefert:

$$h\nu + m_0c^2 = h\nu' + c^2 \quad (1.47)$$

aus dem Impulserhaltungssatz bekommt man (komponentenweise):

$$p_x : \quad \frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \vartheta + m(v)v \cos \varphi \quad (1.48)$$

$$p_y : \quad 0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \vartheta + m(v)v \sin \varphi \quad (1.49)$$

auf den linken Seiten stehen jeweils die x bzw. y Komponenten des Photonenimpuls vor dem Stoß (vor dem Stoß war der Impuls nur in x-Richtung), der erste Summand auf der rechten Seite gibt die jeweilige Komponente des Photonenimpulses nach dem Stoß wieder und der zweite Summand rechts ist der Impuls des wegfliegenden Elektrons in x bzw. y richtung.

Nun wollen wir die Frequenzverschiebung des Photons durch den Streuprozess betrachten, dazu führen wir $\Delta\nu = \nu - \nu'$ ein und formen Energie- und Impulssatz um, so dass wir erhalten:

$$\begin{aligned} h^2 \Delta\nu^2 + 2m_0c^2 h \Delta\nu &= m_0^2 c^4 \frac{v}{c^2 - v^2} \\ h^2 [\Delta\nu^2 + 2\nu(\nu - \Delta\nu)(1 - \cos \vartheta)] &= m_0^2 c^4 \frac{v^2}{c^2 - v^2} \\ \Rightarrow m_0c^2 h \Delta\nu &= h^2 \nu(\nu - \Delta\nu)(1 - \cos \vartheta) \\ \Delta\lambda &= \left| \frac{c}{\nu} - \frac{c}{\nu - \Delta\nu} \right| = \frac{c\Delta\nu}{\nu(\nu - \Delta\nu)} \\ \Rightarrow \Delta\lambda &= \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \vartheta) = \lambda_C (1 - \cos \vartheta) \end{aligned}$$

mit der Comptonwellenlänge $\lambda_C = \frac{h}{m_0c}$. Identisch ist $h\nu_C = m_0c^2 = 511\text{keV}$.

Der Comptoneffekt ist also eine alternative Methode um das PLANCK'sche Wirkungsquantum \hbar zu bestimmen. Damit ist auch die Teilchennatur des Photons bewiesen. In den Übungsaufgaben werden Energie und Impuls des Elektrons berechnet.

1.7 Eigenschaften des Photons

In Verbindung mit den klassischen Größen der elektromagnetischen Wellen (aus dem Integrierten Kurs III) wollen wir einige wichtige Eigenschaften des Photons erwähnen, dabei wird das elektromagnetische Lichtfeld als Fluß von Photonen betrachtet.

- Die **Intensität** der elektromagnetischen Welle ist

$$I = c \underbrace{\varepsilon_0 E^2}_{\omega_{em}}$$



Abbildung 1.22: zirkular polarisiert

Das entspricht also einem Photonenstrom \dot{N} = Anzahl der Photonen pro Fläche und pro Zeit. Als wichtige Umrechnung gilt:

$$\dot{N} = \frac{I}{h\nu} = n \cdot c$$

Damit erhält man die Photonendichte:

$$\begin{aligned} n &= \frac{\varepsilon_0 E^2}{h\nu} \\ E &= \sqrt{\frac{h\nu}{\varepsilon_0} \cdot n} \end{aligned} \quad (1.50)$$

- Der Impuls eines Photons ist:

$$p = \frac{h\nu}{c} = \hbar k \quad (1.51)$$

Der Impuls der Welle ist damit:

$$\pi = n \cdot \hbar k = \frac{\omega_{em}}{c}$$

- Drehimpuls:

Bei der Absorption eines Photons durch ein Atom ändert sich dessen Drehimpuls um $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Wegen der Drehimpulserhaltung hat also ein Photon den Drehimpuls:

$$S = \hbar$$

Wie in Abbildung (1.22) gezeigt, macht der E-Vektor bei "links" zirkular polarisierter Welle eine Rechtsschraube und bei "rechts" zirkular polarisierter Welle eine Linksschraube.

- Masse:

$$\begin{aligned} E &= mc^2 \\ m &= \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad \text{formale Masse des Photons} \end{aligned} \quad (1.52)$$

Die Ruhemasse des Photons ist m_0

Da das Photon eine Masse besitzt, muss es im Gravitationspotential bei Anhebung von r_1 auf r_2 Arbeit verrichten:

$$\Delta W = m \cdot \Delta\phi_G = \frac{h\nu}{c^2} \cdot (\phi_G(r_2) - \phi_G(r_1)) \quad (1.53)$$

Dies entspricht einer Abnahme der Energie, also der Frequenz des Photons:

$$\nu_2 = \nu_1 \cdot \left(1 - \frac{\Delta\phi_G}{c^2}\right) \Rightarrow \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\phi_G}{c^2} \quad (1.54)$$

Bei 20 m Höhe auf der Erde entspricht dieser Bruch etwa $2,5 \cdot 10^{-15}$, das Licht der Sonne wird beim Flug zur Erde um etwa folgenden Anteil rotverschoben: $5 \cdot 10^{-7}$

Nachdem wir nun überzeugt sind, dass Licht aus Photonen besteht, stellt sich die Frage, wie Interferenzeffekte zu erklären sind, die in der klassischen Optik mit Hilfe von Wellen erklärt werden:



Bild 3.17: Diese elektronisch verstärkten Photos beweisen eindrucksvoll, daß einzelne „Lichtteilchen“ mit der Materie in Wechselwirkung treten. Bei extrem geringer Beleuchtung sieht man ein Muster fast zufällig verteilter Photonen (jeder Punkt entspricht einem Photon); bei wachsender Lichtstärke tritt die gequantelte Natur des Prozesses immer mehr in den Hintergrund. (Siehe *Advances in Biological and Medical Physics* V, 1957, 211–242.) (Mit frdl. Genehmigung der Radio Corporation of America.)

Abbildung 1.23: Photonen

1.8 Experimente zur Wellennatur von Teilchen

1.8.1 DeBroglie-Beziehung

Der Impuls des massiven Teilchens ist definiert über $p = mv$, der der Welle über $p = \hbar k$. Setzt man diese gleich, so kann man eine Wellenlänge eines massiven Teilchens über seinen Impuls definieren:

$$\lambda_D = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.55)$$

Analog gilt mit der kinetischen Energie des massiven Teilchens $E = \frac{1}{2}mv^2$ die Beziehung:

$$\lambda_D = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (1.56)$$

λ_D nennt man die DEBROGLIE-Wellenlänge. Für Elektronen mit einer Energie von 100 eV sind dies etwa 0,12 nm

1.8.2 Davisson und Germer

1927 untersuchten DAVISSON und GERMER einen Strahl schneller Elektronen, die auf eine sehr dünne kristalline Nickelfolie trafen.

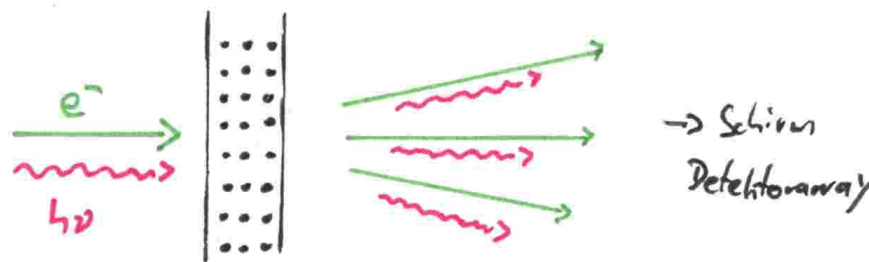


Abbildung 1.24: Elektronenbeugungsversuch

Man beobachtet, dass die Beugungserscheinungen, die auf dem dahinter gestellten Schirm zu sehen sind, sehr denen ähneln, die man bei der Röntgenbeugung nach DEBYE-SCHERRER beobachtet.

Abbildung 1.25: Beugungsmuster im Vergleich

Offensichtlich verhalten sich die bewegten Elektronen genauso wie die Photonen. Für die gebeugten Strahlen gilt die BRAGGbedingung:

$$\Delta s = n \cdot \lambda_D = 2d \cdot \sin \vartheta_n \quad (1.57)$$

Zu beachten ist, dass es in einem Kristall viele Abstände d zwischen parallelen Ebenen gibt, je nachdem wie man durch den Kristall schneidet, so dass viele Serien von Winkeln auftauchen.

Diese Peaks, die bei der Pulver-Diffraktometrie als Ringe auftreten, sind charakteristisch für die Kristallstruktur, denn jede mögliche Ebene hat einen eigenen Abstand d , der durch die MILLER-Indizes gegeben ist.

Vergleicht man die Lichtbeugung an Kanten mit der entsprechenden Elektronenbeugung an Kanten, so ergibt sich, dass sich Elektronen genauso wie Licht gleicher Wellenlänge nach FRESNEL beugen lässt. Die Wellennatur der Teilchen ist somit gezeigt.

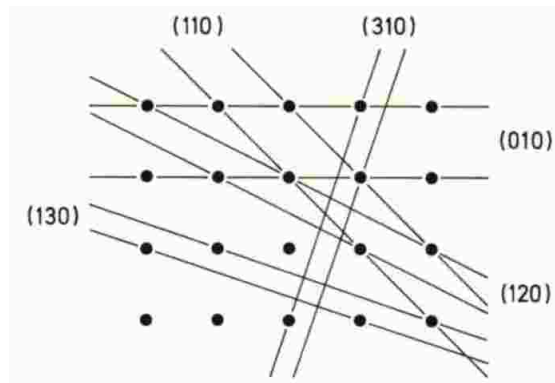


Abbildung 1.26: Verschiedene mögliche Ebenen

1.8.3 Atom-Interferenz

Auch beim Doppelspaltversuch mit Helium beobachtet man Interferenz. Heutzutage kann man sogar mit C_{60} -Molekülen Beugungsexperimente machen, welche ein Beugungsbild ergeben, das man von der Wellenoptik gewohnt ist.

Ein modernes Beugungsexperiment verwendet eine stehende Laserlichtwelle als Beugungsgitter und Atome als zu beugende Wellen.

Abbildung 1.27: Modernes Beugungsexperiment

Hierbei nutzt man aus, dass die Atome mit den Photonen wechselwirken und sich so der Brechungsindex für die Materiewelle ändert. Die BRAGG-Bedingung hierfür lautet:

$$n\lambda_D = \frac{\lambda_0}{2} \cdot \sin \vartheta_n \quad (1.58)$$

wobei λ_0 die optische Wellenlänge und λ_D die DEBROGLIE-Wellenlänge ist.

1.8.4 Neutronenstreuung

In diesem Abschnitt werden verschiedene Methoden untersucht die Streuung von Neutronen an Kristallen zu beobachten.

Für unsere Beobachtungen treffe ein kollimierter Strahl von Neutronen mit dem Impuls $p = mv$ und der DE-BROGLIE-Wellenlänge $\lambda_D = \frac{h}{p}$ unter dem Winkel α gegen die parallelen Gitterebenen eines regelmäßigen Kristalls, kommt es zu konstruktiver Interferenz der an den verschiedenen Gitterebenen mit Abstand d reflektierten Anteile genau dann, wenn der Wegunterschied $\Delta s = n \cdot \lambda$ wird. Analog zur BRAGG-Reflexion bei Röntgenstrahlung führt dies zu:

$$2d \cdot \sin \alpha = n \cdot \lambda_D \quad (1.59)$$

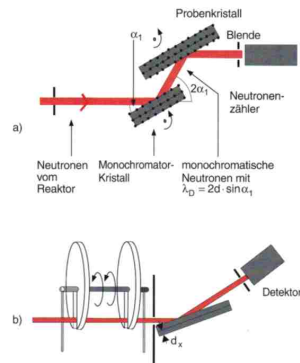


Abb. 3.22a,b. Neutronen-Spektrometer. (a) Monochromatisierung der Neutronen durch Bragg-Reflexion; (b) Selektion einer wählbaren Geschwindigkeitsklasse $N(v \pm \Delta v/2)$ durch eine Flugzeitmethode

Abbildung 1.28: Neutronenspektrometer

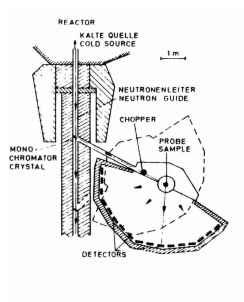


Abbildung 1.29: thermische Neutronen

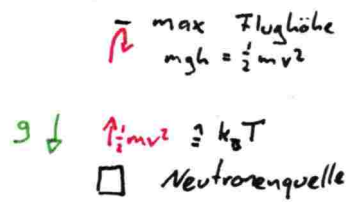


Abbildung 1.30: Neutronenspringbrunnen

- (i) Bei **Neutronenspektrometern** (Abb. 1.28a) kann die obige BRAGG-Bedingung benutzt werden, um Neutronen einer Wellenlänge zu selektieren. Ein Kernreaktor erzeugt durch Kernreaktionen (Stöße mit Paraffin) schnelle Neutronen. Diese verlassen dann den Reaktor durch Kollimationsblenden als kollimierter Strahl mit einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung. (s. Abb. 1.29).
Die "monochromatischen" Neutronen werden im Probenkristall gemäß Bragg nochmals gestreut. Über die Intensität $I(\vartheta_2)$ erhält man dann Informationen über die Kristallstruktur, wie zuvor beim Röntgen- oder Elektronenstreuexperiment.
Man benutzt Neutronen, da die Wellenlänge thermischer Neutronen im Bereich von wenigen Angström liegt, d.h. Neutronen sind gut an die Gitterkonstante des Kristalls angepasst. ($\frac{\lambda}{2d} < 1$ wegen $\sin \vartheta < 1$)
- (ii) In Abbildung (1.28 b) ist eine weitere Möglichkeit der Neutronenspektroskopie dargestellt. Ein großer Anteil des Neutronenstrahls wird an den Kristallen von Spektrometern, die auf BRAGG basieren, nicht gestreut, sondern geht ungehindert durch den Kristall durch, darum verwendet man hier anstelle der BRAGG-Reflektion an einem bekannten Kristall eine **Flugzeitmethode** zur Geschwindigkeitsselektion von Neutronen:
Durch eine rotierende Scheibe mit einem Schlitz werden Neutronen nur während eines kurzen Zeitintervalls Δt zur Zeit $t = 0$ durchgelassen. Misst man den Zeitpunkt t_1 ihrer Ankunft (und sie werden nur zu einem bestimmten Zeitpunkt durchgelassen, weil bei der Ankunft wieder eine Scheibe mit einem Schlitz steht, im Gegensatz zur Zeichnung ist es nicht gerade sinnvoll den Schlitz parallel zum Einfallsschlitz zu wählen) am Detektor, so ist bei einer Flugstrecke L ihre Geschwindigkeit $v = \frac{L}{t_1}$.
Diese Neutronen mit bekannter DE-BROGLIE-Wellenlänge λ_D können jetzt auf einen Kristall mit unbekanntem Netzebenenabstand d_x treffen, so dass aus den Einfallswinkeln α_x , für die man Interferenz-Maxima erhält, die Netzebenenabstände d_x bestimmt werden können. Die reflektierten Neutronen werden mit einem neutronenempfindlichen Detektor (Zählrohr) mit Bortrifluorid nachgewiesen.
- (iii) Es gibt diverse andere Neutronenspektrometer, hier soll noch der "Neutronenspringbrunnen" für ultrakalte Neutronen erwähnt werden: Wie in Abbildung (1.8.4) gezeigt, springen die Neutronen bis in eine Höhe h_0 , über den Energiesatz folgt:

$$\frac{m}{2}v^2 \approx k_B T = mgh_0$$

$$\lambda_D = \frac{h}{(2m^2gh_0)^{1/2}} = \lambda_D(h_0)$$

Kapitel 2

Wahrscheinlichkeitsrechnung

Das Plancksche Strahlungsgesetz

$$u(\omega, T) \propto \omega^2 \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (2.1)$$

und die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$P(v, T) \propto \frac{1}{T^{\frac{3}{2}}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2.2)$$

und andere wichtige Funktionen der Quantenmechanik sind sogenannte **Dichten von Wahrscheinlichkeitsverteilungen (WD)** und verhalten sich in mancher Hinsicht nicht wie Funktionen.

Beispiel: Mythos der Evolution des Auges

Die elektromagnetische Energie im Frequenzfenster $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$ entspricht:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega u(\omega, T) = \int_{\lambda(\omega_1)}^{\lambda(\omega_2)} d\lambda \left(-\frac{2\pi c}{\lambda^2} \right) \cdot u \left(\frac{2\pi c}{\lambda}, T \right) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda S^*(\lambda, T) \quad (2.3)$$

Der letzte Ausdruck ist die elektromagnetische Energie im Wellenlängenfenster $\lambda_2 = \frac{2\pi c}{\omega_2} \leq \lambda \leq \lambda_1 = \frac{2\pi c}{\omega_1}$. Für die Umrechnung gilt damit:

$$S^*(\lambda, T) = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \cdot u \left(\frac{2\pi c}{\lambda}, T \right) \quad (2.4)$$

S^* weist damit folgende Proportionalität auf:

$$S^*(\lambda, T) \propto \frac{1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar c}{k_B T \lambda}} - 1} \quad (2.5)$$

Das Fazit davon ist:

$$S^*(\lambda, T) \neq u(\omega, T)|_{\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}} \quad (2.6)$$

sondern es gilt:

$$S^*(\lambda, T) = \frac{d\omega}{d\lambda} u(\omega, T) \Big|_{\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}} \quad (2.7)$$

Um Missverständnissen vorzubeugen, schreibt man meistens $u(\omega, T) d\omega$

2.1 Eindimensionale Wahrscheinlichkeitsdichte

2.1.1 Definitionen

Die Zufallsgröße ξ ist eine Größe, deren reelle Werte x vom Zufall abhängen und für die eine Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$ existiert. $P(x)$ erfüllt:

- Positivität, d.h. $P(x) \geq 0$
- Normierung:
 - Für den Fall, dass ξ nur diskrete Werte x_n annimmt (mit $n = 1, 2, 3, \dots$), also $P(x) = \sum_n p_n \delta(x - x_n)$ ist, dann muss $\sum_n p_n = 1$ ergeben.
 - Für den Fall, dass ξ stetige Werte x annimmt, also $P(x)$ im Wesentlichen stetig ist, muss $\int_{-\infty}^{\infty} dx P(x) = 1$ ergeben
 - Im allgemeinen Fall, also wenn ξ diskrete und stetige Werte annimmt, d.h. $P(x) = \sum_n p_n \delta(x - x_n) + \hat{P}(x)$, muss gelten: $\sum_n p_n + \int dx \hat{P}(x) = 1$

Die beiden Fälle diskret und stetig bedeuten nichts anderes als

- diskret: p_n ist die Wahrscheinlichkeit, dass ξ den Wert x_n annimmt
- stetig: $P(x) dx$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass ξ Werte im Bereich von x bis $x + dx$ annimmt

2.1.2 Beispiele

Ein Beispiel für diskrete Wahrscheinlichkeiten sind N Münzwürfe mit einem ξ , das z.B. der Anzahl von Kopfwürfen entspricht, und $n = 0, 1, 2, \dots, N$. Dies bedeutet, es gibt $(N + 1)$ mögliche Werte.

$$p_n = \underbrace{\left(\frac{1}{2}\right)^n \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n}}_{\text{Multiplikation der unabh. Wahrsch.}} \cdot \underbrace{\frac{N!}{n!(N-n)!}}_{\text{Anzahl der versch. Realisierungen}} \quad (2.8)$$

Dieses p_n nennt man Binomialverteilung. Wie man leicht nachprüfen kann, ergibt die Summe aller p_n wie zu erwarten war 1.

Für ein stetiges Beispiel betrachten wir die WD des Zerfalls radioaktiver Kerne:

$$P(t) = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.9)$$

wobei $t > 0$ die zufällige Lebensdauer und τ die mittlere Lebensdauer ist. Sie besagt, dass Kerne mit Alter T_1 dieselbe Zerfallswahrscheinlichkeit besitzen wie Kerne mit Alter T_2 , auch wenn $T_2 \ll T_1$ gilt. Warum? Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Kern ein Alter T erreicht, also $t > T$ gilt, ist:

$$P(t) = \int_T^{\infty} dt' P(t') \quad (2.10)$$

Nun ist $P(t|T)$ die Wahrscheinlichkeit, dass der Kern bei t zerfällt unter der Bedingung, dass der Kern T alt ist. Es ergibt sich (siehe §2.5.3):

$$P(t|T) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\int_T^{\infty} dt' e^{-\frac{t'}{\tau}}} = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t-T}{\tau}} = p(t-T) \quad (2.11)$$

2.1.3 Kumulierte Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen

$$\mathbb{P}(x) = \int_{-\infty}^x dx' P(x') \quad (2.12)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit, dass ξ einen Wert echt kleiner als x annimmt. Wegen der Eigenschaften von $P(x)$ aus §2.1.1 gilt:

- $\mathbb{P}(x)$ ist eine monotone nichtfallende Funktion
- $\mathbb{P}(-\infty) = 0 \leq P(x) \leq \mathbb{P}(\infty) = 1$
- Der Fall diskreter, stetiger oder gemischter Werte bestimmt nur die Stetigkeitseigenschaften von $\mathbb{P}(x)$, deswegen wird $\mathbb{P}(x)$ in der Mathematik bevorzugt.

2.2 Mittelwerte und Dispersion

Mittelwerte von $f(\xi)$ sind gegeben durch $\langle f(\xi) \rangle = \int dx f(x) \cdot P(x)$. Dann haben wir folgende Definitionen:

- Mittelwert (zentrales Monom): $\langle \xi \rangle = \int dx x \cdot P(x) = \bar{\xi}$
- Dispersion, Varianz oder Schwankung, mittleres Schwankungsquadrat:
 $\sigma_{(\xi)} = \sqrt{\langle (\xi - \bar{\xi})^2 \rangle} = \sqrt{\int dx (x - \bar{\xi})^2 \cdot P(x)} = \sqrt{\langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2}$
- Charakteristische Funktion (Fouriertransformierte): $\varphi(k) = \langle e^{ik\xi} \rangle = \int dx e^{ikx} P(x)$
Diese erfüllt $|\varphi(k)| \leq |\varphi(k=0)| = 1$

Abbildung 2.1: zur Tschebyschew Ungleichung

- TSCHEBYSCHEW Ungleichung:

Für die beliebige Zufallsgröße ξ , welche den Mittelwert $\bar{\xi}$ sowie die Varianz σ besitzt (d.h. $|\bar{\xi}|, \sigma < \infty$), gilt für jedes $\varepsilon > 0$:

$$1 - \underbrace{\int_{\bar{\xi}-\varepsilon}^{\bar{\xi}+\varepsilon} dx p(x)}_* \leq \frac{\sigma^2}{\varepsilon^2} \quad (2.13)$$

* ist die Wahrscheinlichkeit, dass ξ einen Wert annimmt, der mehr als ε von $\bar{\xi}$ entfernt ist. ε wird in Einheiten von σ gemessen, will man die Wahrscheinlichkeit erhöhen, mit der ξ Werte im Bekannten Bereich annimmt, muss man ε größer machen.

Im Folgenden wollen wir die TSCHEBYSCHEW Ungleichung beweisen, dazu verwenden wir o.B.d.A. (dieser Beweis wird in §2.3 geführt) $\bar{\xi} = 0$:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 p(x) \\ &= \underbrace{\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx x^2 p(x)}_{\geq 0} + \int_{-\infty}^{-\varepsilon} dx x^2 p(x) + \int_{\varepsilon}^{\infty} dx x^2 p(x) \end{aligned}$$

Das erste Integral auf der rechten Seite ist größer Null, stört also bei unserer Abschätzung nicht und in dem Bereich, über den die beiden anderen Integrale integrieren, gilt: $x^2 \geq \varepsilon^2$, also kann man weiter schließen:

$$\sigma^2 \geq \varepsilon^2 \left(\int_{-\infty}^{-\varepsilon} dx p(x) + \int_{\varepsilon}^{\infty} dx p(x) \right) + 0 = \varepsilon^2 \left(1 - \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx p(x) \right)$$

Damit ist die Ungleichung bewiesen.

Bemerkung:

Wir können nur dann darauf vertrauen, dass eine Messung von ξ den Mittelwert $\bar{\xi}$ ergibt, wenn die Varianz klein ist. ($\sigma \ll |\bar{\xi}|$). In der Thermodynamik gilt dies, auf Grund der hohen Teilchenzahl (ca. 10^{23}), weil dort:

$$\frac{\sigma}{\bar{\xi}} \sim \frac{1}{\sqrt{ZT}}$$

wobei ZT die Zahl der Teilchen ist.

2.3 Variablentransformation

Sei $f(\xi) = \eta$ eine Abbildung der Zufallsvariablen ξ auf eine andere Zufallsvariable η gegeben durch die Funktion f , so ist die Wahrscheinlichkeit, dass η einen Wert zwischen y und $y + dy$ annimmt:

$$p_\eta(y) dy = \int_{y < f(\xi) < y + dy} dx p_\xi(x) \quad (2.14)$$

Dabei geht das Integral über alle Werte von ξ , für die die Werte von η im gewünschten Bereich liegen.

Bemerkungen:

- Bei diskreten Werten wird das Integral zur Summe.
- Bisher haben wir nur die mathematische Definition kennen gelernt, in der Physik ist es häufig nützlicher die folgende Definition mit dem DIRAC-Delta zu verwenden:

$$\int dx \delta(y - f(x)) p_\xi(x) = p_\eta(y) \quad (2.15)$$

Bei der physikalischen Definition werden nur Werte von ξ gezählt, für die $\eta = f(x)$ genau den Wert y annimmt.

Betrachten wir nun Beispiele dazu:

- Wie auf dem Übungsblatt 1 (Aufgabe 6) demonstriert wird, kann man bei der PLANCK'schen Strahlungsformel $S^*(\lambda, T)$ auf folgende Art und Weise eine Variablentransformation durchführen:

$$\begin{aligned} \xi &\hat{=} \omega \\ \eta &\hat{=} \lambda \\ \text{mit } f(\omega) &= \frac{2\pi c}{\omega} = \lambda \\ \rightarrow S^*(\lambda, T) d\lambda &= \int_{\lambda < \frac{2\pi c}{\omega} < \lambda + d\lambda} d\omega u(\omega, T) \\ &= \int_{\lambda}^{\lambda + d\lambda} d\lambda' \frac{2\pi c}{\lambda'^2} u\left(\frac{2\pi c}{\lambda'}, T\right) \\ &= \frac{2\pi c}{\lambda^2} u\left(\frac{2\pi c}{\lambda}, T\right) \\ &= \underbrace{\left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right| u\left(\frac{2\pi c}{\lambda}, T\right)}_{=S^*(\lambda, T)} d\lambda \end{aligned}$$

Dabei erfolgte der vorletzte Schritt auf Grund des Mittelwertsatzes der Integration.

Abbildung 2.2: lineare Variablentransformation

Abbildung 2.3: gemeinsame Wahrscheinlichkeit

- Man kann eine *lineare Transformation* mit $\eta = a\xi + b$ durchführen: In Formeln sieht die lineare Transformation wie folgt aus:

$$\begin{aligned} p_\eta(y) \, dy &= \int_{y < ax+b < y+dy} dx p_\xi(x) \\ &= \frac{1}{a} p_\xi\left(\frac{y-b}{a}\right) dy \end{aligned} \quad (2.16)$$

Somit enthält diese Transformation einer Verschiebung des Mittelwerts (wie in Abbildung 2.2 dargestellt). Außerdem schließen wir, dass eine Skalierung der Varianz so möglich ist, dass beispielsweise $\bar{\xi} = 0$ und $\sigma = 1$ gilt. Dies wird vor allem beim Vergleich zweier Wahrscheinlichkeitsdichten interessant sein.

2.4 Normal oder Gauß-Verteilung

Die wohl wichtigste Wahrscheinlichkeitsdichte lautet:

$$p^G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\bar{\xi})^2}{2\sigma^2}} \quad (2.17)$$

mit $\bar{\xi} = \langle \xi \rangle$ und $\sigma^2 = \langle (\xi - \bar{\xi})^2 \rangle$.

Sie ist durch $\bar{\xi}$ und σ vollständig festgelegt. Ihre charakteristische Funktion lautet:

$$\varphi^G(k) = e^{ik\bar{\xi} - \frac{\sigma^2}{2}k^2}$$

2.5 Mehrdimensionale Wahrscheinlichkeiten

2.5.1 Definition

Ein Tupel von n Zufallsgrößen ξ_i mit $1 \leq i \leq n$ (man spricht auch von n -dimensionalen Zufallsvektor $\underline{\xi}$) besitzt eine "gemeinsame Wahrscheinlichkeit" (joint probability):

$$p_n(x_1, \dots, x_n) = p_n(\underline{x})$$

so dass:

$$p_n(\underline{x}) \, dx_1 \, dx_2 \, \dots \, dx_n = "p_n(\underline{x}) \, d\underline{x}"$$

die Wahrscheinlichkeit ist, dass:

- ξ_1 Werte von x_1 bis $x_1 + dx_1$
- ...
- ξ_i Werte von x_i bis $x_i + dx_i$
- ...
- ξ_n Werte von x_n bis $x_n + dx_n$

annimmt. (die gemeinsame Wahrscheinlichkeit ist zweidimensional veranschaulicht in Abbildung 2.3.)

Ein Beispiel hierfür ist die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung (bekannt aus IK3) für

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}:$$

$$p^{MB}(\underline{x}) d^3v \propto e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Die Diskussion von Mittelwerten, Varianz etc. ist eine Verallgemeinerung vom allgemeinen Fall und wird in der Vorlesung aus Zeitgründen übergangen.

Zur Vereinfachung behandeln wir im Folgenden den zweidimensionalen Fall: Es seien also ξ und η zwei Zufallsgrößen mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $p_2(x,y)$.

2.5.2 bedingte Wahrscheinlichkeit

Unter der **bedingten Wahrscheinlichkeit** versteht man die Wahrscheinlichkeit, mit der ξ Werte zwischen x und $x + dx$ annimmt, unter der Bedingung, dass η den Wert y (angenommen) hat. Man notiert:

$$p(x|y) dx$$

Der Unterschied zu $p_\xi(x)$ ist die an η gestellte Bedingung $\eta = y$. Die bedingte Wahrscheinlichkeit $p_{\xi,\eta}(x|y)$ erfüllt: (hier wird zur Deutlichkeit $p_{\xi,\eta}(x|y)$ statt $p(x|y)$ verwendet.)

- (i) $p_{\xi,\eta}(x|y) \geq 0$
- (ii) $\int dx p_{\xi,\eta}(x|y) = 1$
- (iii) $p_{\xi,\xi}(x|x') = \delta(x' - x)$

Fazit aus (i) und (ii): $p_{\xi,\eta}(x|y)$ hat alle Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeitsdichte von ξ . (iii) bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, das Ergebnis $\xi = x$ zu finden, gleich 1 ist, falls für die Messung von ξ die Bedingung $\xi = x$ gilt.

2.5.3 Additions- und Multiplikationsansätze

Die "marginale" Wahrscheinlichkeitsdichte, dass ξ Werte zwischen x und $x + dx$ annimmt, unabhängig davon, welche Werte η annimmt, ist:

$$p_1(x) = \int dy p_2(x,y) \tag{2.18}$$

Dies ist der **Additionssatz**.

Alle Wahrscheinlichkeiten, dass $\eta = y$ gemessen wird, werden aufsummiert.

Die gemeinsame Wahrscheinlichkeit $p_2(x,y)$ ist gleich der marginalen Wahrscheinlichkeit, dass ξ Werte bei x annimmt, unabhängig davon, welchen Wert η hat, multipliziert mit der bedingten Wahrscheinlichkeit, dass η einen Wert bei y annimmt, wenn $\xi = x$ gilt. Dies ist der **Multiplikationssatz**:

$$p_2(x,y) dx dy = p_1(x) \cdot p(y|x) dx dy \quad (2.19)$$

wegen der Symmetrie gilt auch:

$$p_2(x,y) = p_1(y)p(x|y)$$

Beispiel: Wir untersuchen weiter den radioaktiven Zerfall aus §2.1.2 und suchen $p(t|T)$. Hier haben wir zwei Zufallsvariablen T und t , die nicht unabhängig voneinander sind, weil $p(T|t) = 0$ für $T > t$. Als nächstes betrachten wir $p(t,T)$ Aus:

$$\begin{aligned} p_2(T,t) &= p_1(T)p(t|T) \\ &= p_1(t)p(T|t) \end{aligned}$$

folgt für $T < t$ die Formel von BAYES:

$$p(t|T) = \frac{p_1(t)p(T|t)}{p_1(T)} \quad (2.20)$$

mit $p_1(T) = \int dt p_1(t) p(T|t)$.

Insbesondere erhält man darüber, dass $p(t|T) = 0$ für $t < T$.

Ist das Alter T kleiner als die Lebensdauer t , so ist $p(T|t)$ die Wahrscheinlichkeit ein bestimmtes Alter zu messen, falls die Lebensdauer t größer ist. Über diese Wahrscheinlichkeit wissen wir nur wenig:

- unabhängig von t .
- Diese Wahrscheinlichkeit ist irgendeine von der Probenpräparation abhängige Funktion:

$$p(T < t|t) = f(T)$$

Dieses Wissen reicht allerdings aus, um weiter zu rechnen:

$$\Rightarrow p(t > T|T) = \frac{p_1(t)f(T)}{\int_T^\infty dt p_1(t)f(T)}$$

Damit findet man:

$$p(t > T|T) = \frac{p_1(t)}{\int_T^\infty dt p_1(t)} \quad (*) \quad (2.21)$$

wobei $p_1(t) = \int dT p_2(t, T)$ die Wahrscheinlichkeit ist eine Lebensdauer t zu finden, egal welches Alter T der Kern hat. Die "Messung" hiefür ergab in Gleichung (2.9):

$$p_1(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Satz:

Ab jetzt verwenden wir die Abkürzung $p_1(t) = p(t)$

Die einzige Wahrscheinlichkeitsdichte, die erfüllt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte der restlichen Lebensdauer t vom Alter T unabhängig ist, d.h. (*) soll gelten mit $p(t|T) = p(t - T)$ für $0 \leq T \leq t$ mit $p(t < 0) = 0$, ist die exponentielle, die von einem Parameter $\tau > 0$ abhängt. (s. oben)

$\langle t \rangle = \tau$ ist die mittlere Lebensdauer.

Im Folgenden wollen wir dies beweisen:

zunächst wählen wir $s := t - T \geq 0$, dann folgt:

$$\left(\int_T^\infty dt p(t) \right) p(s) = p(s + T) \quad \left| \frac{d}{dT} \right.$$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dT} p(s + T) = \dot{p}(s + T) = -p(s)p(T)$$

dies muss für alle T also auch insbesondere für $T = 0$ gelten:

$$\Rightarrow \dot{p}(s) = -p(s)p(0)$$

Dies hat die allgemeine Lösung:

$$p(s) = A e^{-p(0)s}$$

Da die Wahrscheinlichkeitsfunktion auf 1 normiert sein muss, gilt weiter:

$$p(0) = A =: \frac{1}{\tau} \tag{2.22}$$

dies war der einzig freie Parameter in der Lösung.

Durch einsetzen in (*) kann man schließlich zeigen, dass dieser Ansatz (*) für alle T löst.

Bemerkungen:

Die exponentielle Wahrscheinlichkeitsdichte tritt auf, wenn die Veränderung des Systems zum Zeitpunkt t nicht von der Vorgeschichte (hier dem Alter T) sondern nur von dem (jetztigen) Zustand des Systems bei t abhängt. Diese Eigenschaft heißt "Markowsch". MARKOW'sche Prozesse sind die Verallgemeinerung von deterministischen Prozessen, die mit gewöhnlichen Differentialgleichungen beschrieben werden können, d.h.:

$$\dot{x}(t) = f(x(t))$$

wird auf Zufallsvariablen verallgemeinert. Beispiele für solche Prozesse sind: radioaktiver Zerfall, Relaxationsprozesse (aus der Festkörperphysik), random walk, Aktienmärkte . . .

2.5.4 unabhängige Zufallsvariablen

Für zwei Zufallsvariablen ξ & η gilt:

ξ und η sind ("statistisch", "stochastisch") unabhängig, wenn gilt:

$$p_2(x, y) = p_1(x) p_1(y)$$

Daraus folgt für solche unabhängigen Variablen:

$$\begin{aligned} p_2(x,y) &= p_1(x)p(x|y) = p_1(x)p_1(y) \\ \Rightarrow p(x|y) &= p_1(y) = \int dx p_2(x,y) \\ &= \int dx p_1(x)p_1(y) = p_1(y) \\ \Rightarrow \int dx p_1(x) &= 1 \end{aligned}$$

Zum einen bedeutet dies, dass die Bedingung $\eta = y$ für die Zufallsvariable ξ irrelevant ist und zum anderen können wir $p_1(x)$ hier als gewöhnliche Wahrscheinlichkeitsdichte von ξ identifizieren, d.h.

$$\boxed{p_1(x) = p_\xi(x)}$$

ξ und η sind unabhängig, bedeutet also gerade, dass:

$$p_2(x,y) = p_\xi(x) p_\eta(y) \quad (2.23)$$

Bisher hatten wir den zweidimensionalen Fall, dass zwei Zufallsvariablen ξ und η unabhängig sind, wenn:

$$p_2(x,y) = p_\xi(x)p_\eta(y)$$

Zerfallen nun die n Zufallsvariablen ξ_i $1 \leq i \leq n$ in zwei Untermengen $\{\xi_1, \dots, \xi_r\}$ und $\{\xi_{r+1}, \dots, \xi_n\}$, so dass gilt:

$$p_n(\underline{x}) = p_r(x_1, \dots, x_r) \cdot p_{n-r}(x_{r+1}, \dots, x_n) \quad (2.24)$$

dann sind die beiden Mengen unabhängig voneinander. Für die bedingten Wahrscheinlichkeitsdichten folgt dann, dass sie gleich den marginalen Wahrscheinlichkeitsdichten werden:

$$\begin{aligned} p(x_1, \dots, x_r | x_{r+1}, \dots, x_n) &= p_r(x_1, \dots, x_r) \\ p(x_{r+1}, \dots, x_n | x_1, \dots, x_r) &= p_{n-r}(x_{r+1}, \dots, x_n) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Fazit: Wenn also die Werte von $\xi_1 \dots \xi_r$ nicht von denen von $\xi_{r+1} \dots \xi_n$ abhängen, so fällt die Bedingung in $p(\dots | \dots)$ trivial weg.

2.6 Gesetz der großen Zahlen

Wie in §2.2 gezeigt, gibt eine Messung von ξ mit dem Wert x nur ein geringes Vertrauen, dass $x \approx \bar{\xi}$ gilt. Mehrmaliges Wiederholen der Messung bei den identischen Bedingungen führe zu den Werten x_i ; $1 \leq i \leq n$. Dies lässt erwarten, dass das arithmetische Mittel der Messwerte $\xi_n := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ den Mittelwert $\bar{\xi}$ approximiert.

Zunächst wollen wir etwas allgemeiner den Satz von TSCHEBYSCHEW behandeln:

Sind ξ_i ; $1 \leq i \leq n$ unabhängige Zufallsvariablen:

- mit den Mittelwerten $|\bar{\xi}_i| < \infty$
- deren Variationen gleichmäßig beschränkt sind, d.h.:

$$\sigma_i^2 \leq \Sigma^2 < \infty \quad \forall_i$$

so gilt für jedes $\varepsilon > 0$:

Die Wahrscheinlichkeit, dass das arithmetische Mittel der Messwerte weiter als ε vom arithmetischen Mittel der Mittelwerte $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{\xi}_i$ entfernt ist, ist kleiner als $\frac{\Sigma^2}{n\varepsilon^2}$.

Mathematisch lässt sich der Satz von TSCHEBYSCHEW folgendermaßen in Formeln ausdrücken:

$$1 - \int d^n x p_n(\underline{x}) \leq \frac{\Sigma^2}{n\varepsilon^2} \quad (2.26)$$

Wobei der Integrationsbereich beschränkt ist durch:

$$\left| \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{\xi}_i \right| < \varepsilon$$

Skizzieren wir hier den Beweis:

$$\begin{aligned} \sigma_n^2 &:= \int d^n x p_n(\underline{x}) \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - \bar{\xi}_i \right)^2 \\ &= \frac{1}{n^2} \sum_{ij} \int d^n p_n(\underline{x}) (x_i - \bar{\xi}_i)(x_j - \bar{\xi}_j) \\ &= \frac{1}{n^2} \sum_{ij} \int dx_i \int dx_j p_i(x_i) p_j(x_j) (x_i - \bar{\xi}_i)(x_j - \bar{\xi}_j) \underbrace{\int d^{n-2} x \prod_{k=1}^n p_k(x_k)}_{=1} \\ &= \frac{1}{n^2} \sum_{ij} \int dx_i \int dx_j p_i(x_i) p_j(x_j) (x_i - \bar{\xi}_i)(x_j - \bar{\xi}_j) \\ &\stackrel{i \neq j}{=} \frac{1}{n^2} \sum_{ij} \int dx_i p_i(x_i) (x_i - \bar{\xi}_i) \underbrace{\int dx_j p_j(x_j) (x_j - \bar{\xi}_j)}_{=0} = 0 \\ &\stackrel{i=j}{=} \frac{1}{n^2} \sum_i \underbrace{\int dx_i p_i^2(x_i) (x_i - \bar{\xi}_i)^2}_{\leq \Sigma^2} \leq \frac{1}{n^2} n \Sigma^2 = \frac{\Sigma^2}{n} \end{aligned}$$

Damit findet man dann weiter:

$$\sigma_n^2 \leq \frac{\Sigma^2}{n}$$

Zur Anwendung der TSCHEBYSCHEW-Ungleichung müssen wir noch die ξ_i zu einer Zufallsvariablen $\Xi_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i$ zusammenfassen:

Ξ hat die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$p_{\Xi_n}(X) = \int \delta \left(X - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right) p_n(\underline{x}) \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \Xi \rangle &= \int dX X p_{\Xi_n}(X) \\ &\rightsquigarrow = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{\xi}_i \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \langle (\Xi_n - \langle \Xi_n \rangle)^2 \rangle &= \int dX p_{\Xi_n}(X) (X - \langle \Xi \rangle)^2 \\ &\rightsquigarrow = \sigma_n^2 \end{aligned} \quad (2.29)$$

Damit sind die Voraussetzungen für die TSCHEBYSCHEW-Ungleichung gegeben und es gilt für die Wahrscheinlichkeit:

$$W \leq \frac{\sigma_n^2}{\varepsilon^2} \leq \frac{\Sigma^2}{n\varepsilon^2}$$

Ist die Varianz einer Messung $\sigma_i^2 < \Sigma^2$, so ist die Varianz des arithmetischen Mittels von n Messungen $\sigma_n^2 < \frac{\Sigma^2}{n}$.

Eine wichtige Folgerung aus dem Satz von TSCHEBYSCHEW ist es, dass n Wiederholungen einer Messung ($\bar{\xi}_i = \bar{\xi}$) es erlauben $\bar{\xi}$ mit großer Wahrscheinlichkeit zu bestimmen:

$$1 - \int d^n x p_n(\underline{x}) \leq \frac{\sigma^2}{n\varepsilon^2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$$

Mit dem Integrationsbereich:

$$|\xi_n - \bar{\xi}| > \varepsilon$$

Achtung:

Das bewiesene "Schwache Gesetz der großen Zahlen" gibt nur die Wahrscheinlichkeit einer Ungleichung nicht aber die Kenntnis der $p(x)$. Unerwartetes kann auftreten, wenn (im Wesentlichen) $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{\xi}_i \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \infty$. Falls dieser Ausdruck nicht divergiert gilt ein "starkes Gesetz der großen Zahlen"

2.7 Eine Anwendung

2.7.1 Feynman-Quantenmechanik und Formel der totalen Wahrscheinlichkeit

Weil $P_2(x,y) = P_1(y)P(x|y)$, wobei $P_1(y) = \int dx P_2(x,y)$, ergibt Integration über y die Formel der totalen Wahrscheinlichkeit:

$$P_1(x) = \int dy P_2(x,y) = \int P_1(y)P(x|y) dy \quad (2.30)$$

Dies ist das Integral über alle möglichen Werte y von η , gewichtet mit der WD, dass η unabhängig von ξ Werte y annimmt, mal der WD, dass $\xi \in [x, x + dx]$ ist unter der

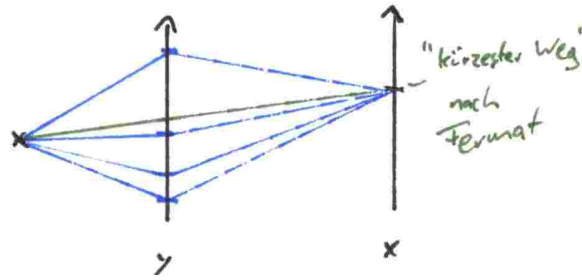


Abbildung 2.4: Alle Wege führen zum x...

Bedingung, dass $\eta = y$ bekannt ist. Es entspricht der WD, dass ξ Werte in $[x, x + dx]$ annimmt. Bemerkung: Erinnert an den Zusammenhang zwischen geometrischer Optik und HUYGENS'schem Gesetz.

Dies hat FEYNMAN dazu angeregt, die Formel der totalen Wahrscheinlichkeit auf die Quantenmechanik anzuwenden. Sie ist die Grundlage der Feynman-Quantenmechanik.

2.8 Zentraler Grenzwertsatz

Die Bedeutung der Gaußverteilung ergibt sich aus folgendem Satz:

Es seien ξ_i mit $i = 1, 2, \dots$ unabhängige, stetige Zufallsvariablen mit identischer WD $P_\xi(x)$, so dass der Mittelwert $\langle \xi_i \rangle = \int dx x P_\xi(x) = \bar{\xi}$ endlich ist, genau so wie die Varianz $\langle (\xi_i - \bar{\xi})^2 \rangle = \sigma^2$.

Es gilt dann gleichmäßig für alle Werte z ($-\infty < z < \infty$), die die Zufallsvariable ζ_n

$$\zeta_n = \frac{1}{\sqrt{n\sigma^2}} \cdot \sum_{i=1}^n (\xi_i - \bar{\xi}) \quad (2.31)$$

annehmen kann, dass die zugehörige WD für $n \rightarrow \infty$ gegen folgende Funktion geht:

$$P_n(z) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (2.32)$$

Dies entspricht der Gaußverteilung:

Dies bedeutet ebenfalls:

$$\left\langle \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i \right\rangle \rightarrow \bar{\xi} \quad \Rightarrow \quad \langle \zeta_n \rangle = 0 \quad (2.33)$$

und für die Varianz:

$$\left\langle \frac{1}{n} \sum_{ij} (\xi_i - \bar{\xi})(\xi_j - \bar{\xi}) \right\rangle \rightarrow \sigma^2 \quad \Rightarrow \quad \langle \zeta_n^2 \rangle \rightarrow 1 \quad (2.34)$$

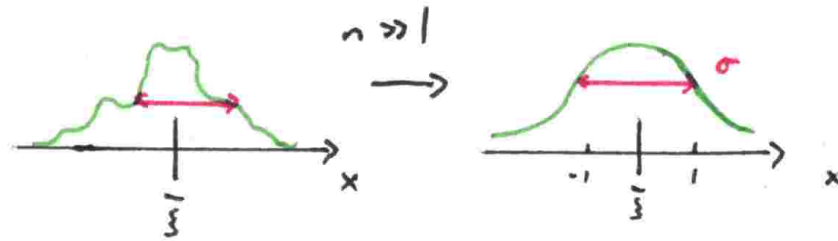


Abbildung 2.5: Gaußverteilung für große n

Wenn ein Messergebnis sich zusammensetzt aus einer Summe vieler unabhängiger, infinitesimal kleiner Beträge, dann resultiert die Gaußverteilung für die Messergebnisse. Zum Beweis betrachten wir die charakteristische Funktion:

$$\varphi_i(k) = \langle e^{ik\xi} \rangle = \int dx e^{ikx} P_\xi(x) = e^{ik\bar{\xi}} \cdot \varphi_\xi(k) \quad (2.35)$$

$\varphi_\xi(k)$ entspricht der charakteristischen Funktion, deren Variable k den Mittelwert 0 hat. Dann kann man folgende Behauptung aufstellen:

$$\varphi_\zeta^{(n)}(k) = \left(\varphi_\xi \left(\frac{k}{\sqrt{n\sigma^2}} \right) \right)^n \quad (2.36)$$

Bemerkung: Für unabhängige Variablen ist die charakteristische Funktion der Summe gleich dem Produkt der einzelnen charakteristischen Funktionen. Der Beweis obiger Behauptung sieht nun folgendermaßen aus:

$$\varphi_\zeta^{(n)}(k) = \int dz P_n(z) \cdot e^{ikz} = \int dz \int d^n x P_n(\underline{x}) \delta \left(z - \frac{1}{\sqrt{n\sigma^2}} \sum_i^n (x_i - \bar{\xi}) \right) \cdot e^{ikz} \quad (2.37)$$

Dies kann man umschreiben zu

$$\int d^n x P_n(\underline{x}) \exp \left[\frac{ik}{\sqrt{n\sigma^2}} \left(\sum_i^n x_i - \bar{\xi} \right) \right] = \left(e^{\frac{-ik\bar{\xi}}{\sqrt{n\sigma^2}}} \cdot \int dx P_\xi(x) \cdot e^{\frac{-ikx}{\sqrt{n\sigma^2}}} \right)^n = \left(\varphi_\xi \left(\frac{k}{\sqrt{n\sigma^2}} \right) \right)^n \quad (2.38)$$

was zu beweisen war.

Behauptung: Für $n \rightarrow \infty$ gilt:

$$\varphi_\zeta^{(n)}(k) \rightarrow e^{-\frac{k^2}{2}} \quad (2.39)$$

aus der Taylorentwicklung von $\varphi_\xi(k)$ folgt:

$$\varphi_\xi(k) = \int dx e^{ik(x-\bar{\xi})} \cdot P_\xi(x) = \int dx \left(1 + ik(x-\bar{\xi}) - \frac{k^2}{2}(x-\bar{\xi})^2 + \dots \right) \cdot P_\xi(x) \quad (2.40)$$

Nach Normierung und Definition von $\bar{\xi}$ und σ^2 folgt:

$$\varphi_\zeta^{(n)}(k) = \left(1 - \frac{k^2 \sigma^2}{2n\sigma^2} + \dots \right)^n \quad (2.41)$$

welches für $n \rightarrow \infty$ gegen $e^{-\frac{k^2}{2}}$ geht. Zu zeigen ist nun nur noch, dass die Punkte keinen Ärger machen; dies findet man z.B. in GNEDENCKOW "Wahrscheinlichkeitsrechnung" siehe dort den sogenannten Satz von LIAPUNOW.

Bemerkung: Eine Voraussetzung für den Zentralen Grenzwertsatz ist die Existenz der Koeffizienten der Taylorreihenentwicklung.

Behauptung: aus der charakteristischen Funktion $\varphi_\zeta(k) = e^{-\frac{k^2}{2}}$ folgt durch Fourierrücktransformation:

$$p_n(z) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (2.42)$$

Bemerkungen und Annahmen zu diesem Satz:

- Unabhängige Zufallsvariablen
- $\bar{\xi}$ und σ^2 existieren
- Falls die Variablen unabhängig sind, aber $\sigma^2 \rightarrow \infty$, so haben wir keine Gaußverteilung mehr sondern eine LEVY-Verteilung.
- Falls wir korrelierte Zufallsvariablen (aber mit $\sigma < \infty$) haben, wissen wir nicht genau, was im allgemeinen Fall geschieht. Im Falle kleiner Korrelationen (z.B. beim Idealen Gas) erhalten wir die Gaußverteilung, bei starker Korrelation etwas anderes, z.B. kritische Fluktuationen.

Beispiel: n Münzenwürfe:

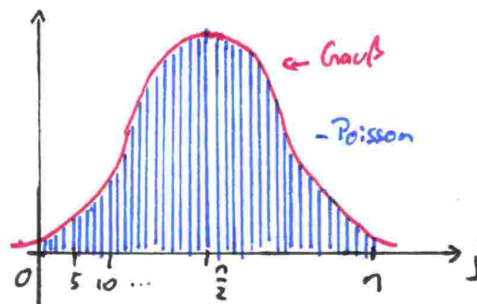
n_j sei die Zahl der Würfe, bei denen Kopf oben ist, die Verteilung ist diskret.

$$p_j^{(n)} = \frac{1}{2^n} \cdot \frac{n!}{(n-j)! \cdot j!} \quad (2.43)$$

Man sieht, dass die Gaußverteilung die Einhüllende der vielen eng liegenden diskreten Werte bei großem n . Auch wenn fälschlicher Weise im negativen Bereich die GAUSS Verteilung positive Wahrscheinlichkeit annimmt, gilt für $n \rightarrow \infty$:

$$e^{-\frac{n}{2}} \quad (2.44)$$

d.h. der Fehler ist klein.

Abbildung 2.6: Gaußverteilung bei großem n

Kapitel 3

Quantenmechanik I

3.1 Die Wellengleichung von Schrödinger

3.1.1 Wellenfunktionen & ihre Wahrscheinlichkeitsinterpretationen

Um Welleneigenschaften (z.B. Interferenz) von Teilchen zu beschreiben, wird eine Gleichung für (komplexwertige) Wellenfunktionen $\psi(\underline{r}, t)$ gesucht. Die Suche nach dieser Gleichung wird auf folgende Postulate aufgebaut:

- (i) Die Wellengleichung soll linear sein, damit das Superpositionsprinzip gilt. (Dieses Postulat entstand in Analogie zu den elektromagnetischen Wellen, wo das Superpositionsprinzip gilt, da die Maxwellgleichungen linear sind) Das bedeutet, dass für 2 Lösungen ψ_1 & ψ_2 auch $\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2$ mit $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ Lösung sein soll. Aus der Optik wissen wir bereits, dass diese Forderung zur Interferenz führt.
- (ii) Die Wellengleichung soll eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit t sein, damit die Kenntnis von der Wellenfunktion $\psi(\underline{r}, t_0)$ zu einer Zeit genügt, um $\psi(\underline{r}, t > t_0)$ zu bestimmen. (Dieses Postulat funktioniert in der nichtrelativistischen Quantenmechanik, wohingegen es ein Problem in der relativistischen darstellt.)
- (iii) Es muss das sogenannte *Korrespondenzprinzip* gelten:
Der klassische Grenzfall (" $\hbar \rightarrow 0$ " was später genauer betrachtet wird), muss die klassische Mechanik ergeben. Die Idee, welche Schrödinger hierbei geleitet hat, beruht auf der geometrischen Optik, die als Grenzfall aus den elektromagnetischen Wellengleichungen folgt.

Stellen wir nun eine erste Hypothese über die Bedeutung der Wellenfunktion $\psi(\underline{r}, t)$ auf: *Der Zustand des Systems (Ort, Energie etc.) ist durch $\psi(\underline{r}, t)$ beschrieben und $\rho(\underline{r}, t) = |\psi(\underline{r}, t)|^2 = \psi(\underline{r}, t) \cdot \psi^*(\underline{r}, t)$ ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte, so dass $|\psi(\underline{r}, t)|^2 d^3r$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass sich dieses Teilchen zum Zeitpunkt t im Volumenelement d^3r um den Ort r befindet.*

Bemerkung:

Sehr bekannt ist die SCHRÖDINGER-Gleichung beim Doppelspaltexperiment mit Teilchen. $|\psi(x, t)|^2 dx$ entspricht hier der relativen Häufigkeit ein Teilchen im Bereich $[x, x + dx]$ zu beobachten.

Folgerungen:

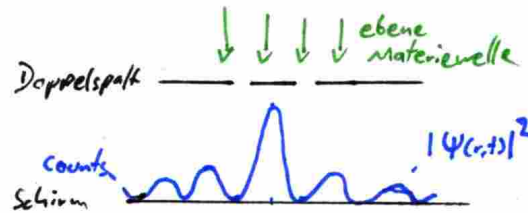


Abbildung 3.1: Doppelspaltexperiment

- Die Normierung muss zeitlich erhalten sein:

$$1 = \int d^3r |\psi(\underline{r}, t)|^2$$

dabei haben wir die Annahme benutzt, dass ein Teilchen vorliegt, ansonsten könnte anstelle der 1 ein N stehen.

- Damit das Integral konvergiert, muss $\psi(\underline{r}, t)$ quadrat integrabel sein, daraus folgt, dass wir wissen, dass $|\psi(\underline{r}, t)|^2 r^2 \xrightarrow{|r| \rightarrow \infty} 0$. Die Funktion geht also schneller gegen 0 als $\frac{1}{r}$.

3.1.2 Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen und Wellenpakete

Wir betrachten ein allgemeines Wellenpaket:

$$\psi(\underline{r}, t) = \int d^3k \tilde{\psi}(\underline{k}) e^{i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega(k)t)} \quad (3.1)$$

mit der Amplitudenfunktion:

$$\tilde{\psi}(\underline{k}) = \text{FT} [\psi(\underline{r}, t = 0)] (\underline{k})$$

Benutzt man das zweite Postulat (DGL 1. Ordnung), sowie die Dispersionsrelation $\omega = \omega(k)$ und stellt sich die Frage, wann dieses Konzept die Wellengleichung löst, so bekommt man über DE-BROGLIE die Bedingung für die Frequenz $\omega = \omega(k)$:

aus:

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega \\ \underline{p} &= \hbar\mathbf{k} \\ E &= \frac{p^2}{2m} \end{aligned}$$

folgt:

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (3.2)$$

Dies ist die Dispersionsrelation des freien Masseteilchens. Der einzige auftauchende Parameter (neben \hbar) ist die Masse m .

Als Wellengleichung soll die SCHRÖDINGER-Gleichung diese Dispersionsrelation erklären (produzieren). Der Ansatz:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi(\underline{r},t) &= \int d^3\tilde{\psi}(\underline{k}) (\hbar\omega(k)) e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)} \\ (-i\hbar\nabla)^2\psi(\underline{r},t) &= \int d^3k\tilde{\psi}(\underline{k}) (\hbar^2k^2) e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)} \end{aligned}$$

führt auf:

$$i\hbar\partial_t\psi(\underline{r},t) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\underline{r},t) \quad (3.3)$$

Obige Gleichung ist die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung für ein freies Teilchen der Masse m .

Spezielle Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung sind ebene Wellen:

$$\propto e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}$$

mit $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$. Diese werden wir auf Grund der Normierung allerdings erst später betrachten.

Die allgemeine Lösung ist ein Wellenpaket, d.h. eine Superposition ebener Wellen.

Bemerkung:

Die SCHRÖDINGER-Gleichung ist eine Wellengleichung, wie man dies schnell für monochromatisches $\psi \sim e^{i\omega t}$ erkennt, weil $\psi(\underline{r})$ dann der HELMHOLTZ-Gleichung:

$$\left(\frac{2m\omega_0}{\hbar} + \nabla^2\right)\psi(\underline{r}) = 0$$

genügt, welche Wellen beschreibt. (s. IK3)

Betrachten wir ein Gaußsches Wellenpaket:

$$\tilde{\psi}(\underline{k}) = A \cdot e^{-\frac{\sigma^2}{2}(k-k_0)^2} \quad (3.4)$$

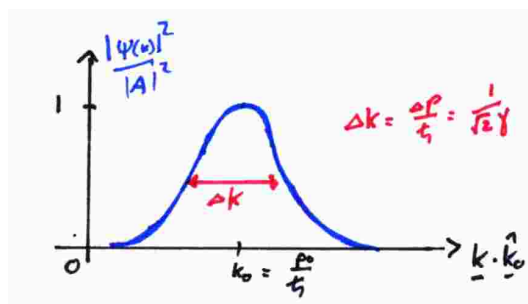


Abbildung 3.2: Gaußsches Wellenpaket

mit dem Impulsmittelwert:

$$\langle \underline{p} \rangle = \int d^3k \, \hbar \underline{k} |\tilde{\psi}(\underline{k})|^2 = \int d^3k \, \hbar \underline{k} |A|^2 e^{-\gamma^2(\underline{k}-\underline{k}_0)^2} = \hbar \underline{k}_0 \quad (3.5)$$

was als mittlerer Impuls interpretiert werden kann, so wie man für die Breite der Impulsverteilung schreiben kann (wobei $\Delta p_x = p_- < p_x >$):

$$\frac{1}{3} \langle \Delta p^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \Delta p_x^2 + \Delta p_y^2 + \Delta p_z^2 \rangle = \langle \Delta p \rangle^2 = \frac{1}{3} \int d^3k (\hbar \underline{k} - \hbar \underline{k}_0)^2 A^2 e^{-\gamma^2(\underline{k}-\underline{k}_0)^2} \quad (3.6)$$

$$= \frac{\hbar^2}{j^2} \quad (3.7)$$

Daraus folgt für die Schwerpunktsposition $\underline{R}(t) = \langle \underline{r} \rangle$ (siehe Aufgabe 15):

$$\underline{R}(t) = \int \underbrace{d^3r}_{\text{W, dass Teilchen zu } t \text{ in } d^3r \text{ um } r \text{ ist}} |\psi(\underline{r}, t)|^2 \cdot \underbrace{\underline{r}}_{\text{Ort}} = \underbrace{v_0 t}_{\text{Erwartungswert}} \quad (3.8)$$

Es folgt auch die Breite des Wellenpaketes:

$$\frac{1}{3} \langle \Delta r^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle (\underline{r} - \underline{R}(t))^2 \rangle = \frac{1}{3} \int d^3r \underbrace{|\psi(\underline{r}, t)|^2}_{\text{Wahrscheinlichkeit}} \cdot \underbrace{(\underline{r} - \underline{R}(t))^2}_{\text{Abweichung}} \quad (3.9)$$

Wegen der Isotropie, d.H. Gleichverteilung auf x, y und z gilt:

$$\frac{1}{3} \langle \Delta r^2 \rangle = \langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{2} \left[\gamma^2 + 2 \left(\frac{\Delta p t}{m} \right)^2 \right] \quad (3.10)$$

Der Beweis geht wie folgt:

$$\psi(\underline{r}, t) = A \int d^3k e^{i(\underline{k} \underline{r} - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} \cdot e^{-\frac{\gamma^2}{2}(\underline{k}-\underline{k}_0)^2} \quad (3.11)$$

wobei wir nach $\underline{q} = \underline{k} - \underline{k}_0$ integrieren und $\omega = \frac{\hbar k_0^2}{2m}$ ersetzen:

$$= A \cdot e^{i(\underline{k} \underline{r} - \omega t)} \int d^3q e^{i\underline{q}(\underline{r} - t \frac{\hbar}{m} \underline{k}_0)} \cdot e^{-\frac{1}{2}(\gamma^2 + \frac{i\hbar}{m} t) q^2} \quad (3.12)$$

Das Integral ist hierbei die Fourierrücktransformation der Gaußglocke bei verschobenem Ort.

$$= A \cdot e^{i(\underline{k} \underline{r} - \omega t)} \cdot \left(\frac{\pi}{\Gamma(t)} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left[-\frac{(\underline{r} - \underline{R}(t))^2}{4\Gamma(t)} \right] \quad (3.13)$$

mit der Abkürzung $\Gamma = \frac{1}{2} \left(\gamma^2 + \frac{i\hbar}{m} t \right)$. Also ist ψ ein Wellenpaket mit Gaußscher Modulationsfunktion:

$$|\psi(\underline{r}, t)|^2 = \frac{\pi^3 |A|^2}{\left[\frac{1}{2} \left(\gamma^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2} \right) \right]^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp \left[-\frac{(r - \underline{R}(t))^2}{\gamma^2 + \left(\frac{\hbar t}{m\gamma} \right)^2} \right] \quad (3.14)$$

Grafisch lässt sich das folgendermaßen veranschaulichen:

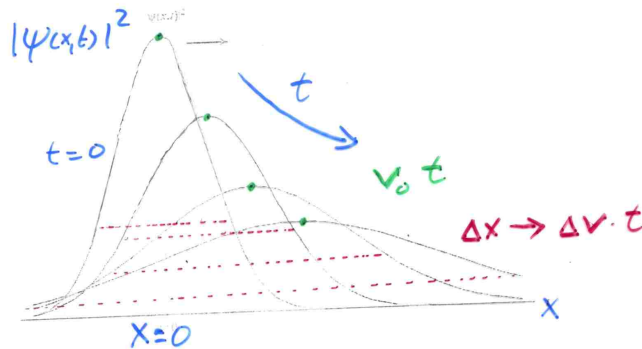


Abbildung 3.3: Für wachsendes t zerlaufendes Wellenpaket

Vergleichen wir dies mit dem klassischen freien Teilchen. Die Schwerpunktsbewegung bleibt gleich:

$$\underline{R}(t) = \frac{p_0}{m} t \quad (3.15)$$

In der Quantenmechanik jedoch zerläuft ein Wellenpaket, da eine Verteilung von Impulsen im Paket vorliegt:

$$\Delta x(t) = \sqrt{\langle \Delta x^2(t) \rangle} \rightarrow \frac{\Delta p}{m} t \quad (3.16)$$

Ein quantenmechanisches Teilchen kann klassisch interpretiert werden, so lange $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ vernachlässigbar ist.

Beispiel: Ein α -Teilchen mit $\Delta x(t=0) \approx 10^{-14} \text{ m}$ wird doppelt so breit nach der Zeit:

$$t_* = \frac{\gamma m}{\Delta p} = \frac{\gamma^2 m}{\hbar} \approx \frac{\Delta x^2(0) \cdot m}{\hbar} \approx 10^{-20} \text{ s} \quad (3.17)$$

α -Teilchen sind also fast immer quantenmechanisch zu betrachten, außer beispielsweise bei der RUTHERFORD-Streuung. Fliegt es mit ca. einem Dreißigstel der Lichtgeschwindigkeit, legt es in t_* ca. 10^{-13} m zurück und kann deshalb klassisch betrachtet werden.

3.1.3 Impulsverteilung und Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Im betrachteten Wellenpaket

$$\psi(\underline{r}, t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\underline{p}) \cdot e^{i(\underline{p}\cdot\underline{r} - Et)/\hbar} \quad (3.18)$$

mit $\underline{p} = \hbar\underline{k}$, $E = h\nu$ und $\varphi(\underline{p}) = \tilde{\psi}(\underline{k} = \frac{\underline{p}}{\hbar})$ kann

$$\psi(\underline{r}, t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\underline{p}, t) \cdot e^{i\frac{\underline{p}\cdot\underline{r}}{\hbar}} \quad (3.19)$$

mit $\varphi(\underline{p}, t) = e^{i\frac{Et}{\hbar}} \cdot \varphi(\underline{p})$ gesetzt werden. Im Paket sind Beiträge (ebene monochromatische Wellen) mit verschiedenen Impulsen enthalten, die z.B. durch Braggstreuung an Kristallen getrennt und damit auch gemessen werden können.

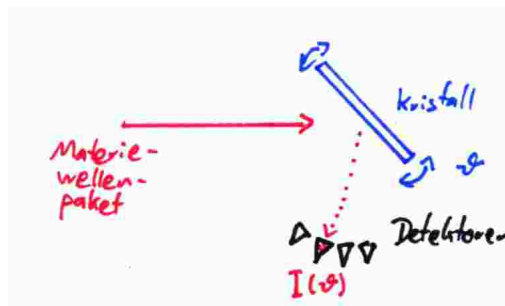


Abbildung 3.4: Braggbeugung zur Trennung der Impulse

Hier haben wir die Beugung mit der Braggbedingung, die für verschiedene Impulse unter verschiedenen Winkeln ϑ stattfindet. Der Detektor unter ϑ misst die Intensität des Wellenpaketes am Ort des Detektors.

$$I \propto \int d^3r |\psi(\underline{r}, t)|^2 \propto \text{Volumen des Detektors} \quad (3.20)$$

Wir messen $I(\underline{p})$ mit den jeweils zu dem ausgemessenen ϑ gehörenden Impulsen. Dies bedeutet also:

$$I \propto |\varphi(\underline{p}, t)|^2 \quad (3.21)$$

In Analogie zu Hypothese I formulieren wir:

$$|\varphi(\underline{p}, t)|^2 \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (3.22)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass zum Zeitpunkt t Impulse im Bereich d^3p um \underline{p} liegen. Die ortsabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\underline{r}, t)|^2$ und die impulsabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte $\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\underline{p}, t)|^2$ sind also eineindeutig durch Fouriertransformation verknüpft.

$$\varphi(\underline{p}, t) = \int d^3 r e^{i \frac{\underline{p} \cdot \underline{r}}{\hbar}} \cdot \psi(\underline{r}, t) = \tilde{\psi}\left(\frac{\underline{p}}{\hbar}, t\right) \quad (3.23)$$

und andersherum gilt ebenfalls:

$$\psi(\underline{r}, t) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}} \cdot \tilde{\psi}(\underline{k}, t) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \varphi(\underline{p}, t) \cdot e^{i \frac{\underline{p} \cdot \underline{r}}{\hbar}} \quad (3.24)$$

Bemerkung: Normierung von φ folgt aus der von ψ (wegen der PARSEVAL-Relation):

$$\int d^3 r |\psi(\underline{r}, t)|^2 = 1 = \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} |\varphi(\underline{p}, t)|^2 \quad (3.25)$$

3.1.4 Erwartungswerte

3.1.4.1 Relative Häufigkeit

Das durch $\psi(\underline{r}, t)$ oder $\varphi(\underline{p}, t)$ beschriebene Teilchen besitzt im Allgemeinen weder eine genaue Lage noch einen genauen Impuls (siehe Wellenpaket), sondern eine Verteilung mit den Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi(\underline{r}, t)|^2$ und $|\varphi(\underline{p}, t)|^2$. Daraus folgt, dass ein einzelnes Messergebnis für den (im Folgenden zur Vereinfachung eindimensionalen) Ort und den Impuls nur ungenau vorhersagbar ist. Bei vielen Messungen mit den Werten \underline{r}_i und \underline{p}_i entspricht die **relative Häufigkeit** der Messungen von Werten in $[x, x + dx]$ der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x, t)|^2$. Genau so gibt die Impulsmessung von Werten in $[p, p + dp]$ die relative Häufigkeit $\frac{1}{(2\pi \hbar)^3} |\varphi(p, t)|^2$.

Fazit:

Bei 1000 Messungen der selben Materiewelle (d.h. mit dem selben ψ), mit 500 Orts- und 500 Impulsmessungen folgen 500 Aussagen über $X = \langle x \rangle$ & ΔX und 500 Aussagen über $P = \langle p \rangle$ & ΔP mit den Breiten Δx und Δp , die folgende Gleichung erfüllen:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.26)$$

Die mittlere Position unseres Wellenpaketes ist gegeben durch:

$$\langle X \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \underbrace{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i}_{\text{arithmet. Mittel}} = \underbrace{\int dx x \cdot |\psi(\underline{r}, t)|^2}_{\text{Erwartungswert}} \quad (3.27)$$

Der mittlere Impuls folgt ebenso:

$$\langle p \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_i = \frac{1}{2\pi \hbar} \int dp p \cdot |\varphi(\underline{p}, t)|^2 \quad (3.28)$$

3.1.4.2 Orts- & Impulsoperatoren

Letzendlich wird in der Quantenmechanik alles auf Operatoren zurückgeführt.

Auf Grund der Verknüpfung von den beiden Wellenfunktionen ψ und φ durch FOURIER-Transformation ($\varphi(\underline{p},t) = \tilde{\psi}(\frac{\underline{p}}{\hbar},t)$), kann der Mittelwert des Impulses $\langle \underline{p} \rangle$ auch mit der Wellenfunktion $\psi(\underline{r},t)$ und umgekehrt $\langle \underline{r} \rangle$ mit $\varphi(\underline{p},t)$ bestimmt werden. Es gilt also:

$$\begin{aligned}
 \langle \underline{p} \rangle &= \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\underline{p},t) \underline{p} \varphi(\underline{p},t) \\
 &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \underbrace{\tilde{\psi}^*(\underline{k},t)}_* \underbrace{\hbar \underline{k} \tilde{\psi}(\underline{k},t)}_{**} \\
 * &\Rightarrow \tilde{\psi}^*(\underline{k},t) = [FT(\psi(\underline{r},t))(\underline{k})]^* \\
 ** &\Rightarrow \hbar \underline{k} \tilde{\psi}(\underline{k},t) = -i\hbar FT(\nabla\psi(\underline{r},t)) \\
 \Leftrightarrow \langle \underline{p} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\underline{r},t) (-i\hbar \nabla \psi(\underline{r},t)) \tag{3.29}
 \end{aligned}$$

Mit $\psi(\underline{r},t)$ kann $\langle \underline{p} \rangle$ also über die Anwendung von $(-i\hbar \nabla)$, dem sogenannten **”Impulsoperator im Ortsraum”** auf die Wellenfunktion $\psi(\underline{r},t)$ und anschließender Integrationsbildung (”Erwartungswertbildung”) berechnet werden.

Betrachten wir nun die Verallgemeinerung für beliebige Funktionen $f(\underline{p})$, wie zum Beispiel $E = \frac{p^2}{2m}$ unter der Voraussetzung, dass die Funktionen $f(\underline{p})$ gemäß TAYLOR entwickelbar seien:

$$f(\underline{p}) = f(0) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f}{\partial p_i} p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 f}{\partial p_i \partial p_j} p_i p_j + \dots$$

Für den Mittelwert einer solchen Funktion findet man:

$$\langle f(\underline{p}) \rangle = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\underline{p},t) f(\underline{p}) \varphi(\underline{p},t)$$

Benutzen wir nun die PARSEVAL-Gleichung:

$$\int dx a^*(x) b(x) = \int \frac{dk}{2\pi} a^*(k) b(k) \tag{3.30}$$

so erhalten wir, in dem wir für \underline{p} den Impulsoperator einsetzen:

$$\langle f(\underline{p}) \rangle = \int d^3r \psi^*(\underline{r},t) \cdot \left(f(0) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial p_i} (-i\hbar \nabla_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 f}{\partial p_i \partial p_j} (-i\hbar \nabla_i) (-i\hbar \nabla_j) + \dots \right) \psi(\underline{r},t)$$

und damit haben wir eine Darstellung von $\langle \underline{p} \rangle$ durch die Wellenfunktion $\psi(\underline{r},t)$ gefunden:

$$\langle f(\underline{p}) \rangle = \int d^3r \psi^*(\underline{r},t) f(-i\hbar \nabla) \psi(\underline{r},t) \tag{3.31}$$

Im konkreten Beispiel das oben erwähnt wurde, erhält man:

$$\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \int d^3r \psi^*(\underline{r},t) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(\underline{r},t)$$

wobei:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{1}{2m} \delta_{ij} \quad \& \quad f(0) = \frac{\partial f}{\partial p_i} = 0 = \frac{\partial^3 f}{\partial p_i \partial p_j \partial p_k} = \dots$$

Umgekehrt kann man auch $\langle \underline{r} \rangle$ ausdrücken über:

$$\langle \underline{r} \rangle = \int d^3 r \psi^*(\underline{r}, t) \underline{r} \psi(\underline{r}, t)$$

benutzt man nun einerseits die PARSEVAL-Gleichung und andererseits:

$$FT [\underline{r} \psi(\underline{r}, t)] = i \frac{\partial}{\partial \underline{k}} \tilde{\psi}(\underline{k}) = i \hbar \frac{\partial}{\partial \underline{p}} \varphi(\underline{p})$$

so erhält man weiter:

$$\langle \underline{r} \rangle = \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \varphi^*(\underline{p}, t) \left(i \hbar \frac{\partial}{\partial \underline{p}} \right) \varphi(\underline{p}, t)$$

Analog kann man wieder verallgemeinern, dass jeder Mittelwert einer Funktion $g(\underline{r})$, die sich durch eine TAYLOR-Reihe darstellen lässt, mit $\varphi(\underline{p}, t)$ berechnet werden kann:

$$\langle g(\underline{p}) \rangle = \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \varphi^*(\underline{p}, t) g\left(i \hbar \frac{\partial}{\partial \underline{p}}\right) \varphi(\underline{p}, t) \quad (3.32)$$

Fazit:

Der physikalische Zustand eines Teilchens (Systems) kann beschrieben werden durch:

- $\psi(\underline{r}, t)$ die Wellenfunktion im Ortsraum.
- $\varphi(\underline{p}, t)$ die Wellenfunktion im Phasenraum.

Diese beiden Wellenfunktionen sind eineindeutig über eine Fouriertransformation miteinander verknüpft. Mittelwerte können mit Hilfe von Operatoren, welche im Orts- bzw. Impulsraum unterschiedliche Formen annehmen können, und mit den zugehörigen Wellenfunktionen gebildet werden:

Operator	Ortsraum mit $\psi(\underline{r}, t)$	Impulsraum mit $\varphi(\underline{p}, t)$
Ortsoperator	\underline{r}	$i \hbar \frac{\partial}{\partial \underline{p}}$
Impulsoperator	$-i \hbar \nabla$	\underline{p}

3.1.5 Operatoren, Skalarprodukt & Observablen

3.1.5.1 lineare Operatoren

Eine Motivation für dieses Kapitel ist es beispielsweise, den Erwartungswert:

$$\langle g(\underline{r}) \rangle = \int d^3 r \psi^*(\underline{r}, t) \underbrace{g(\underline{r}) \psi(\underline{r}, t)}_*$$

neu zu definieren.

* ist ein Operator angewendet auf eine Wellenfunktion.

Definition: Ein Operator ist eine Vorschrift, die einer Wellenfunktion $\psi(\underline{r},t)$ eine andere Wellenfunktion $\chi(\underline{r},t)$ zuordnet, gemäß:

$$\chi(\underline{r},t) = A\psi(\underline{r},t) \quad (3.33)$$

Das "Quadrieren" ist zum Beispiel ein Operator, welcher der Funktion ψ ihr Quadrat zuordnet: $\chi = \psi^2$.

Man spricht von einem *linearen Operator*, wenn für $\lambda_{1,2} \in \mathbb{C}$ gilt, dass aus $\psi = \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2$, sowie $\chi_1 = A\psi_1$ und $\chi_2 = A\psi_2$ folgt:

$$A\psi = \lambda_1\chi_1 + \lambda_2\chi_2 \quad (3.34)$$

Die vorhin kennen gelernten Operatoren (Orts- und Impulsoperator) sind sowohl im Orts- als auch im Impulsraum lineare Operatoren.

Bemerkung: Bis auf weiteres seien hier Operatoren im Ortsraum gemeint.

Aus linearen Operatoren lassen sich andere lineare Operatoren bilden. Dies geschieht durch:

- (i) Multiplikation mit $\lambda \in \mathbb{C}$:

$$B = \lambda \cdot A$$

- (ii) Addition zweier linearer Operatoren A und B :

$$C = A + B$$

- (iii) Multiplikation zweier Operatoren A und B :

$$C = AB$$

- (iv) Der Kommutator zweier Operatoren A und B ist ein linearer Operator:

$$C = [A,B] = AB - BA \quad (3.35)$$

Bevor wir auf die beiden Punkte (iii) und (iv) noch ein bisschen genauer eingehen werden, soll noch erwähnt sein, dass Operatoren immer auf Funktionen wirken und somit ohne eine zugehörige Funktion nicht sehr aussagekräftig sind.

Betrachten wir zunächst die Multiplikation zweier Operatoren:

$C = AB$ bedeutet, dass für alle Wellenfunktionen ψ gilt:

$$C\psi = (AB)\psi = A(B\psi) = A\chi$$

mit $\chi = B\psi$. Häufig ist $(AB)\psi \neq (BA)\psi$!!

Den Kommutator hatten wir oben definiert als:

$$C = [A,B] = AB - BA$$

falls der Kommutator verschwindet ($C=0$), d.h. falls für alle Wellenfunktionen ψ gilt:

$$(AB)\psi = (BA)\psi$$

sagt man, dass die beiden Operatoren A und B kommutieren (vertauschbar sind).

Beispiele für Kommutatoren sind:

- $[x, \frac{\partial}{\partial x}] = -1$:

$$\begin{aligned} \left[x, \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi(x) &= x \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) - \frac{\partial}{\partial x} (x\psi(x)) \\ &= x\psi'(x) - \psi(x) - x\psi'(x) = -\psi(x) \end{aligned}$$

- Über den Ableitungssatz von SCHWARZ erhält man:

$$[x_i, x_j] = 0 = \left[\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial x_j} \right]$$

- Im Ortsraum haben wir:

$$[x_i, p_j] = \left[x_i, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \right] = i\hbar \delta_{i,j}$$

Im Impulsraum gilt:

$$[x_i, p_j] = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial p_i}, p_j \right] = i\hbar \delta_{i,j}$$

Wir erhalten also für die verschiedenen Darstellungen das selbe Ergebnis.

3.1.5.2 Skalarprodukt

Definition:

Das **Skalarprodukt** zweier Wellenfunktionen $\psi(\underline{r}, t)$ und $\chi(\underline{r}, t)$ ist eine komplexe Zahl, die eventuell zeitabhängig ist und gegeben ist durch:

$$(\chi, \psi) = \int d^3r \chi^*(\underline{r}, t) \psi(\underline{r}, t) \quad (3.36)$$

Das so definierte Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen erfüllt die Skalarprodukteigenschaften, wie man sie in der linearen Algebra kennen lernt (vgl. etwa JÄNICH, "Mathematik für Physiker"):

- $(\psi, \chi)^* = \left(\int d^3r \psi^* \chi \right)^* = (\chi, \psi)$
- Das Skalarprodukt ist eine lineare Funktion im hinteren Argument:

$$(\chi, \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 (\chi, \psi_1) + \lambda_2 (\chi, \psi_2)$$

- Mit $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ gilt:

$$(\lambda_1 \chi_1 + \lambda_2 \chi_2, \psi) = \lambda_1^* (\chi_1, \psi) + \lambda_2^* (\chi_2, \psi)$$

- $(\psi, \psi) \geq 0$ mit $(\psi, \psi) = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$

Mit Operatoren und Skalarprodukt können Erwartungswerte und das Wirken von Operatoren "neu formuliert" werden:

Mit $A\psi = \chi$ und $(\varphi, \chi) = \lambda \in \mathbb{C}$ ergibt sich:

$$\lambda = (\varphi, A\psi) = \int d^3r \varphi^* A\psi$$

Für den Erwartungswert gilt also:

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = \int d^3r \psi^* A\psi \quad (3.37)$$

3.1.5.3 Observablen & hermitesche Operatoren

Definition:

A^\dagger heißt zu A *adjungierter Operator*, wenn:

$$(A^\dagger \varphi, \psi) = (\varphi, A\psi) \quad (3.38)$$

für alle Wellenfunktionen φ und ψ gilt, dies bedeutet, dass die Wirkung im Skalarprodukt $(\varphi, A\psi)$ von A auf ψ gleich der Wirkung von A^\dagger auf φ ist.

Es folgt:

$$\begin{aligned} (A^\dagger \varphi, \psi) &= (\varphi, A\psi) = (\psi, A^\dagger \varphi) \\ \Leftrightarrow \int d^3r (A^\dagger \varphi)^* \psi &= \left(\int d^3r \psi^* A^\dagger \varphi \right)^* \end{aligned}$$

Damit ist:

$$(A, B)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \quad (3.39)$$

$$(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger \quad (3.40)$$

$$(A^\dagger)^\dagger = A \quad (3.41)$$

Definition: Ein Operator A heißt selbstadjungiert (hermitesch), wenn gilt: $A^\dagger = A$. Es folgt dann für beliebige Wellenpakete ψ und φ :

$$(\varphi, A\psi) = (A\psi, \varphi)^* = (\psi, A^\dagger \varphi)^* = (\psi, A\varphi)^* \quad (3.42)$$

und damit speziell:

$$(\psi, A\psi) = (\psi, A\psi)^* \in \mathbb{R} \quad (3.43)$$

Die Eigenschaft, dass $\langle A \rangle = (\psi, A\psi)$ reell sind, wollen wir für die Erwartungswerte physikalischer Größen fordern.

Hypothese II:

Jeder physikalischen Größe A (Observable, einer im Prinzip messbaren Größe) wird ein linearer, hermitescher Operator \hat{A} oder einfach A zugeordnet. Funktionen von Observablen (z.B. $E_{kin} = \frac{1}{2m}p^2$) entsprechen Funktionen von Operatoren, die durch Potenzreihen definiert sind.

Der Erwartungswert einer physikalischen Größe A ergibt sich im Zustand, der durch ψ beschrieben wird, zu

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = \int d^3r \psi^*(\underline{r}) A \psi(\underline{r}) \quad (3.44)$$

A ist immer reell, weil $A^\dagger = A$ hermitesch ist.

Hermizität von Orts- und Impulsoperator: Der Ortsoperator weist einer Wellenfunktion eine andere zu. Er multipliziert diese mit dem Ort:

$$\hat{r}\psi = \underline{r} \cdot \psi \quad (3.45)$$

Behauptung: \hat{r} ist hermitesch. Der Beweis sieht folgendermaßen aus:

$$(\varphi, \hat{r}\psi) = \int d^3r \varphi^* \underline{r} \psi = \int d^3r (\underline{r}\varphi)^* \psi = (\hat{r}\varphi, \psi) \quad (3.46)$$

Der Impulsoperator im Ortsraum ist definiert über:

$$\hat{p}\psi(\underline{r}) = (-i\hbar\nabla)\psi(\underline{r}) \quad (3.47)$$

Wir behaupten nun wieder, dass \hat{p} hermitesch ist:

$$(\varphi, \hat{p}\psi) = \int d^3r \varphi^* (-i\hbar\nabla)\psi \quad (3.48)$$

Mittels partieller Integration erhalten wir:

$$= i\hbar \varphi \psi \Big|_{r \rightarrow \infty}^{Grenzen} + \int d^3r \psi (-i\hbar\nabla \varphi)^* = (\hat{p}\varphi, \psi) \quad (3.49)$$

falls $\psi(\underline{r})$ und $\varphi(\underline{r})$ für $|r| \rightarrow \infty$ gegen 0 gehen, denn dann geht auch der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung gegen 0. Dies gilt, weil die Wellenfunktionen quadratintegrabel sind, dann ist auch \hat{p} hermitesch.

3.1.6 Das Korrespondenzprinzip und die Schrödinger-Gleichung für Teilchen im Potential

3.1.6.1 Motivation

Das Konzept der DEBROGLIE-Welle in §3.1.2 führte zu folgenden Feststellungen:

- Energie $E \rightarrow$ Frequenz $\hbar\omega \rightarrow$ Operator $i\hbar\partial_t$ angewendet auf ψ
- Impuls $\underline{p} \rightarrow$ Wellenvektor $\hbar\underline{k} \rightarrow$ Operator $-i\hbar\nabla$ angewendet auf ψ

Zusammen mit $E = \frac{p^2}{2m}$ gab dies die SCHRÖDINGER-Gleichung für freie Teilchen. Das Korrespondenzprinzip ist nun eine Regel, wie klassischen physikalischen Größen in der Quantenmechanik hermitesche Operatoren zugeordnet werden.

Einem System der klassischen Mechanik beschrieben durch die Hamiltonfunktion

$$H(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n, \underline{p}_1, \dots, \underline{p}_n, t) \quad (3.50)$$

im $6n$ -dimensionalen Phasenraum mit der Gesamtenergie $E = H$ wird in der Quantenmechanik zugeordnet:

Eine Wellenfunktion im $3n$ -dimensionalen Konfigurationsraum, die die SCHRÖDINGER-Gleichung erfüllt, die man nach den Ersetzungen $E \rightarrow i\hbar\partial_t$ und $p_i \rightarrow -i\hbar\nabla_i$ aus $E\psi = H\psi$ erhält. Also gilt:

$$i\hbar\partial_t \psi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n, t) = H(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n, -i\hbar\nabla_1, \dots, -i\hbar\nabla_n, t) \psi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n, t) \quad (3.51)$$

H heißt der HAMILTON-Operator.

Bemerkungen: Diese Regel funktioniert aber nur mit kartesischen Koordinaten, und wenn Produkte von Operatoren auftauchen, so müssen diese symmetrisiert werden:

$$x \cdot p_x \rightarrow -\frac{i\hbar}{2} \cdot \left(x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} x \right) \quad (3.52)$$

Es gibt aber noch fundamentalere Korrespondenzprinzipien. Die Interpretation von $\psi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n, t)$ ist nun:

$$|\psi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n, t)|^2 d^3r_1, \dots, d^3r_n \quad \text{ist die Wahrscheinlichkeit, dass:} \quad (3.53)$$

- Teilchen 1 im Volumen d^3r_1 um den Ort \underline{r}_1
- Teilchen 2 im Volumen d^3r_2 um den Ort \underline{r}_2
- ...
- Teilchen n im Volumen d^3r_n um den Ort \underline{r}_n

im Konfigurationsraum ist. Mehr hierzu in §3.3.7.

3.1.6.2 Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im externen Potential

Ein Teilchen im (konservativen) Potential $V(\underline{r})$ hat die Gesamtenergie:

$$E = H(\underline{r}, p) = \frac{p^2}{2m} + V(\underline{r}) \quad (3.54)$$

Das Korrespondenzprinzip ergibt die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung :

$$\boxed{i\hbar\partial_t \psi(\underline{r}, t) = H \psi(\underline{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right] \psi(\underline{r}, t)} \quad (3.55)$$

Dies ist die **zentrale Gleichung des IK IV**

3.1.6.3 Schrödinger-Gleichung für ein geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld

Ein Teilchen mit der Masse m und der Ladung q hat die Hamiltonfunktion:

$$H(\underline{r}, p, t) = \frac{1}{2m} (p - q\underline{A}(\underline{r}, t))^2 + q\Phi(\underline{r}, t) \quad (3.56)$$

in den Feldern:

$$\underline{E} = -\nabla\Phi - \partial_t\underline{A} \quad \text{und} \quad \underline{B} = \nabla \times \underline{A} \quad (3.57)$$

Nach dem Korrespondenzprinzip gilt:

$$i\hbar\partial_t \psi(\underline{r}, t) = H \psi = \left[\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - q\underline{A}(\underline{r}, t))^2 + q\Phi(\underline{r}, t) \right] \psi(\underline{r}, t) \quad (3.58)$$

wobei beim Ausquadrieren symmetrisch geschrieben werden muss:

$$(-i\hbar\nabla - q\underline{A}(\underline{r}, t))^2 = -\hbar^2\nabla^2 + q^2A^2 + i\hbar q \cdot (\nabla\underline{A} + \underline{A}\nabla) \quad (3.59)$$

Bei $\nabla\underline{A}$ operiert der Nabla sowohl auf das \underline{A} also auch auf die Wellenfunktion, bei $\underline{A}\nabla$ wird der Nabla nur auf die Wellenfunktion angewendet.

3.1.6.4 Einige Eigenschaften von H

Hypothese III: (Im Weiteren für ein Teilchen)

Die Zeitentwicklung von Zuständen eines Teilchens mit der Masse m , beschrieben durch $\psi(\underline{r}, t)$ wird gegeben durch die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung :

$$\boxed{i\hbar\partial_t \psi(\underline{r}, t) = H \psi(\underline{r}, t)} \quad (3.60)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\underline{r})} \quad (3.61)$$

Der Hamiltonoperator ist hermitesch. Der Beweis dazu ist:

$$(\varphi, H\psi) = \int d^3r \varphi^* \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \psi \quad (3.62)$$

Nach zweimaligem partiellen Integrieren haben wir:

$$= \int d^3r \psi \cdot \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \varphi \right]^* \quad (3.63)$$

wenn die Wellenfunktionen erfüllen, dass sie für $|r| \rightarrow \infty$ gegen 0 gehen.

Bemerkung: Mit den elektromagnetischen Feldern

$$(\varphi, H\psi) = \int d^3r \varphi^* \cdot \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{i\hbar q}{2m} \cdot (\nabla \underline{A} + \underline{A} \nabla) + \frac{q^2}{2m} A^2 + q\Phi \right] \psi \quad (3.64)$$

erhält man nach partieller Integration:

$$= (\psi, H\varphi) \quad (3.65)$$

Einige Kommutatoren lauten:

- Mit Ortsoperator: $[H, r_i] = \frac{1}{2m} (\underline{p} [p, r_i] + [p, r_i] \underline{p}) = -\frac{i\hbar}{m} p_i$
- Mit Impulsoperator: $[H, p_i] = [V(\underline{r}), p_i] = i\hbar \nabla V(\underline{r}) = -i\hbar F(\underline{r})$ mit der Kraft $F = -\nabla V$

3.1.6.5 Stationäre Zustände der Schrödinger-Gleichung

Wenn H zeitunabhängig ist, klassisch also die Gesamtenergie E erhalten ist, kann die SCHRÖDINGER-Gleichung durch einen Separationsansatz vereinfacht werden:

$$\psi(\underline{r}, t) = f(t) \cdot \psi(\underline{r}) \quad (3.66)$$

In die SCHRÖDINGER-Gleichung eingesetzt haben wir damit:

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t f(t) \cdot \psi(\underline{r}) &= \psi(\underline{r}) \cdot (i\hbar \partial_t f(t)) \\ &= \left(\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) f(t) \cdot \psi(\underline{r}) = f(t) \cdot \left(\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \psi(\underline{r}) \end{aligned} \quad (3.67)$$

Nun können wir durch $\psi(\underline{r}, t) = f(t) \cdot \psi(\underline{r})$ teilen und erhalten somit eine Funktion der Zeit, die gleich einer Funktion des Ortes ist:

$$\frac{1}{f(t)} \cdot (i\hbar \partial_t) f(t) = \frac{1}{\psi(\underline{r})} \cdot \left(\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \psi(\underline{r}) = E \quad (3.68)$$

Beide Funktionen können nur gleich sein, wenn sie konstant sind. Daraus folgen die beiden fundamentalen Gleichungen:

$$\boxed{i\hbar \partial_t f(t) = E f(t)} \quad (3.69)$$

und

$$\boxed{H\psi(\underline{r}) = \left(\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \psi(\underline{r}) = E \psi(\underline{r})} \quad (3.70)$$

Dies ist die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung mit der Separationskonstante E , die aus dem Korrespondenzprinzip als erhaltene Gesamtenergie interpretiert werden kann. Mit einer Lösung $\psi(\underline{r})$ der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung ergibt sich die gesamte Lösung $\psi(\underline{r}, t)$ leicht durch die Lösung der ersten umrahmten Gleichung. Allgemeine Lösung ist:

$$f(t) = A \cdot e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (3.71)$$

Sie hat die o.B.d.A. Integrationskonstante $A = 1$, da wir in $\psi(\underline{r})$ die Normierung durchführen können. Die gesamte Lösung ist damit:

$$\psi(\underline{r}, t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \cdot \psi(\underline{r}) \quad (3.72)$$

wobei $\psi(\underline{r})$ als Lösung der zeitunabhängigen Gleichung natürlich auch von der Energie abhängt. Dieser Lösung entspricht eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte.

$$|\psi(\underline{r}, t)|^2 = |e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \cdot \psi(\underline{r})|^2 = |\psi(\underline{r})|^2 \quad (3.73)$$

Man sagt auch, der Zustand ist stationär.

- Ein stationärer Zustand ist die Analogie der Quantenmechanik zu stehenden Wellen
- Gleichungen wie die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung sind Eigenwertgleichungen
- Ein stationärer Zustand besitzt eine scharfe Energie. Das bedeutet, bei einer Messung erhält man mit Sicherheit genau das Ergebnis E

$$\langle H \rangle = (\psi, H(\underline{r}, -i\hbar\nabla) \psi) = (\psi, E \psi) = E (\psi, \psi) = E \quad (3.74)$$

Es gilt ebenfalls:

$$\langle H^n \rangle = (\psi, H^n \psi) = E \cdot (\psi, H^{n-1} \psi) = E^n \quad (3.75)$$

Daraus folgt für die Unschärfe von H :

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0 \quad (3.76)$$

was zu beweisen war.

Aus $\langle H \rangle = E$ und weil $H = H^\dagger$ folgt $E \in \mathbb{R}$. Für welche Werte von E die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung Lösungen $\psi(\underline{r})$ besitzt, muss diskutiert werden.

3.1.7 Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

3.1.7.1 Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Zur Normierung der Wellenfunktion $\psi(\underline{r}, t)$ eines Teilchens, d.h.

$$(\psi, \psi) = 1 = \int d^3r |\psi(\underline{r}, t)|^2 \quad (3.77)$$

die gefordert, aber nie bewiesen wurde. Die SCHRÖDINGER-Gleichung lautet:

$$\partial_t \psi = \dot{\psi} = -\frac{i}{\hbar} H \psi = -\frac{i}{\hbar} \cdot \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \psi \quad (3.78)$$

Konjugiert man dies, so erhält man:

$$\partial_t \psi^* = \dot{\psi}^* = \frac{i}{\hbar} H \psi^* = \frac{i}{\hbar} \cdot \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \psi^* \quad (3.79)$$

Damit kann wie in der Hydrodynamik eine Erhaltungsgleichung abgeleitet werden. Betrachten wir das feste Volumen mit dem Oberflächenvektor $d\varrho$:

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3r |\psi(\underline{r}, t)|^2 = \int_V d^3r \partial_t |\psi(\underline{r}, t)|^2 = \int_V d^3r (\psi^* \dot{\psi} + \dot{\psi}^* \psi) = \int_V d^3r \frac{i}{\hbar} (\psi^* H \psi - \psi H \psi^*) \quad (3.80)$$

Folgerungen:

- Wenn $V \rightarrow \mathbb{R}^3$, folgt:

$$\frac{d}{dt} \int_{V \rightarrow \mathbb{R}^3} d^3r |\psi(\underline{r}, t)|^2 = \frac{d}{dt} (\psi, \psi) = -\frac{i}{\hbar} ((\psi, H \psi) - (\psi, H \psi)^*) = 0 \quad (3.81)$$

weil H hermitesch ist.

- $(\psi(\underline{r}, t), \psi(\underline{r}, t))$ ist reell.
- Wenn V endlich ist, so gilt:

$$\begin{aligned} -i\hbar \int d^3r \partial_t |\psi(\underline{r}, t)|^2 &= \int d^3r \left[\psi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \psi - \psi \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right) \psi^* \right] \\ &= \int d^3r \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \cdot [\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*] \\ &= \int d^3r \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \end{aligned} \quad (3.82)$$

Damit kann man die Wahrscheinlichkeitsstromdichte definieren:

$$\underline{j}(\underline{r}, t) = \frac{-i\hbar}{2m} \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (3.83)$$

mit der die differentielle Form der Kontinuitätsgleichung folgt, da V beliebig ist:

$$\partial_t |\psi|^2 + \nabla \cdot \underline{j} = 0 \quad (3.84)$$

Und durch Anwendung des Gaußschen Satzes erhält man die integrale Form:

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3r |\psi|^2 = \underbrace{- \oint_{\partial V} d\underline{Q} \cdot \underline{j}}_{\text{Fluss über die geschl. Oberfläche } \partial V} \quad (3.85)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist also erhalten und ihr Integral $\int d^3r |\psi|^2$ auf 1 normierbar.

Bemerkung: Aus beiden Folgerungen erhält man, wenn man im zweiten Fall V gegen \mathbb{R}^3 gehen lässt

$$r^2 \cdot |\underline{j}| \rightarrow 0 \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad (3.86)$$

Im Unendlichen geht der Strom also gegen 0.

$$\underline{j} = \frac{1}{2m} \cdot (\psi^* \underline{p}\psi - (\psi^* \underline{p}\psi)^*) = \frac{1}{m} \cdot \Re\{\psi^* \underline{p}\psi\} \quad (3.87)$$

was an die klassische Form einer Stromdichte erinnert: $\underline{j} = n\underline{v}$

Für die ebene Welle $\psi = A \cdot e^{i(kr - \omega t)}$ folgt:

$$\underline{j} = \frac{1}{m} \Re\{\psi^* \hbar \underline{k} \psi\} = |A|^2 \cdot \frac{\hbar}{m} \underline{k} = \text{konst.} \quad (3.88)$$

3.1.7.2 Stetigkeitsbedingungen an Grenzflächen

Hierbei sind Grenzflächen des Potentials gemeint, einfache Kästen und Stufen. Aus dem Erhaltungsgesetz

$$\partial_t |\psi|^2 + \nabla \cdot \underline{j} = 0 \quad (3.89)$$

angewendet an einer Grenzschicht, bei der das Potential zwischen zwei endlichen Werten V_1 und V_2 variiert

$$-\infty < V(x, y, z \ll -\delta z) = V_1 \neq V_2 = V(x, y, z \gg \delta z) < \infty \quad (3.90)$$

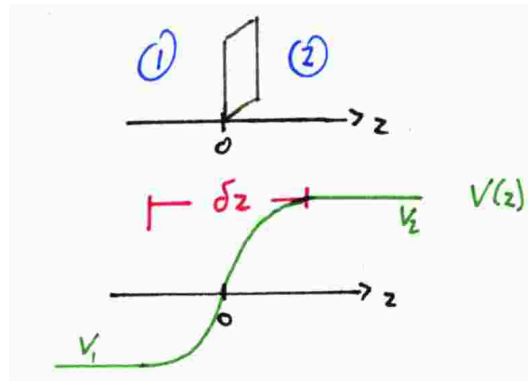


Abbildung 3.5: Änderung des Potentials an einer Grenzschicht

folgt im Grenzfall $\delta z \rightarrow 0$ mit der Annahme, dass $|\partial_t |\psi|^2| < \infty$ ist, die Stetigkeitsbedingung von \underline{j} :

$$\Rightarrow \underline{j} \text{ muss stets stetig sein.}$$

Den Beweis kann man wie im IK III §1.5.2 zum Energiefluss über einen infinitesimalen Zylinder mit dem Volumen $A \cdot \delta z$:

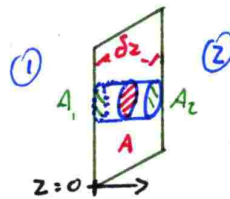


Abbildung 3.6: Infinitesimaler Zylinder an der Grenzfläche

$$\int_{A\delta z} d^3r \partial_t |\psi|^2 \xrightarrow{\delta z \rightarrow 0} 0 = \int_{\partial(A\delta z)} d\underline{q} \cdot \underline{j} \rightarrow A \cdot (j_z^{(2)} - j_z^{(1)}) = 0 \quad (3.91)$$

Daraus ergibt sich:

- \underline{j}_{normal} ist stetig und die Tangentialkomponenten sehen ein stetiges Potential
- \underline{j} ist stetig, da es keinen Grund gibt, dass die Tangentialkomponente von \underline{j} unstetig ist.

Und dann folgt aus der Gleichung

$$\underline{j} = \frac{i\hbar}{m} \cdot \Im\{\psi^* \nabla \psi\} \quad (3.92)$$

dass die Wellenfunktion ψ und ihre Ableitung $\nabla \psi$ stetig sein müssen.

Bemerkungen:

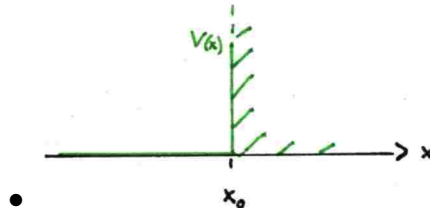
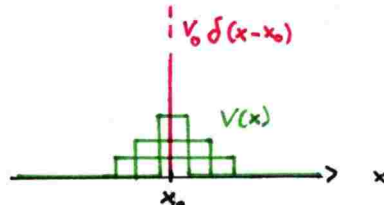


Abbildung 3.7: unendlich repulsives Potential

Eine Ausnahme gilt am Rande von Bereichen, wo $V \rightarrow \infty$ springt. Man sagt, dass V dort unendlich *repulsiv* ist. In diesen Bereichen muss, wie wir später sehen werden, $\psi(x \geq x_0) = 0$ gelten, weswegen für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte in x -Richtung gilt: $j_x(x \geq x_0) \equiv 0$. Damit kann man nur folgern, dass $\psi(x \rightarrow x_0^-) \rightarrow 0$ aber die Ableitung, muss an der Stelle x_0 nicht stetig sein, d.h. $\psi'(x \rightarrow x_0^-) \neq 0$ ist möglich.

- Eine weitere Ausnahme stellt ein Potential dar, das zur DIRAC- δ - Funktion wird.

Abbildung 3.8: Dirac- δ -Potential

Hier ist $V(x) = V_0\delta(x-x_0)$ und die eindimensionale SCHRÖDINGER-Gleichung lautet für dieses Problem:

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi(x,t) + \underbrace{V_0 \delta(x-x_0) \psi(x,t)}_* - \underbrace{i\hbar \partial_t \psi}_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ \rightarrow 0}} \right] = 0$$

* ergibt für stetiges $V_0\psi(x_0,t)$ für $\varepsilon \rightarrow 0$.

Also muss gelten:

$$\begin{aligned} & \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx \frac{-\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi(x,t) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} -V_0 \psi(x_0,t) \\ \Rightarrow & \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\psi'(x_0 + \varepsilon) - \psi'(x_0 - \varepsilon) \right) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} -V_0 \psi(x_0,t) \end{aligned}$$

d.h. die Ableitung $\psi'(x)$ muss bei $x = x_0$ um:

$$\frac{V_0 \psi(x_0,t)}{\hbar^2} \cdot 2m \quad (3.93)$$

(Wert aus obiger Gleichung) springen, und $\psi(x)$ muss stetig sein, damit wir $V(x) = V_0\delta(x-x_0)$ sinnvoll interpretieren können.

3.1.8 Zeitentwicklung von Erwartungswerten

In diesem Kapitel soll die Zeitentwicklung von Erwartungswerten, d.h. von $\langle A \rangle = (\psi, A\psi)$ betrachtet werden.

3.1.8.1 Das Ehrenfest'sche Theorem

Mit der zeitabhängigen Wellenfunktion $\psi(\underline{r}, t)$ folgt aus der SCHRÖDINGER-Gleichung für den Erwartungswert eines Operators A :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t &= \frac{d}{dt} (\psi, A\psi) = \frac{d}{dt} \int d^3r \psi^*(\underline{r}, t) A(t) \psi(\underline{r}, t) \\ &= \int d^3r \left(\dot{\psi}^* A\psi + \psi^* A\dot{\psi} + \psi^* \dot{A}\psi \right) \end{aligned}$$

mit der SCHRÖDINGER-Gleichung erhält man über $\dot{\psi}^* = \frac{i}{\hbar} H\psi^*$ und $\dot{\psi} = -\frac{i}{\hbar} H\psi$:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \frac{i}{\hbar} [(H\psi, A\psi) - (\psi, AH\psi) - i\hbar (\psi, \partial_t A\psi)]$$

weiter folgt, weil H hermitesch ist:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \frac{i}{\hbar} [(\psi, (HA - AH)\psi) - i\hbar \langle \partial_t A \rangle]$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \langle \partial_t A \rangle \quad (3.94)$$

Die letzte Gleichung ist das EHRENFEST'sche Theorem für die Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte $\langle A \rangle$ eines beliebigen Operators A für beliebige Wellenfunktionen ψ . Insbesondere gilt für Orts- und Impulsoperatoren:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \underline{r} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, \underline{r}] \rangle = \frac{1}{m} \langle \underline{p} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \underline{p} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, \underline{p}] \rangle = - \langle \nabla V(\underline{r}) \rangle = \langle \underline{F}(\underline{r}) \rangle \end{aligned} \quad (3.95)$$

für $H = \frac{p^2}{2m} + V(\underline{r})$ mit der Kraft $\underline{F} = -\nabla V(\underline{r})$.

Die klassischen Bewegungsgleichungen gelten also für die Erwartungswerte von Ort und Impuls sowie Kraft.

Der Zusammenhang zwischen Ort und Kraft benötigt allerdings die Wellenfunktion $\psi(\underline{r}, t)$:

$$\langle \underline{F}(\underline{r}) \rangle = \int d^3r \underline{F}(\underline{r}) |\psi|^2 \neq \underline{F} \left(\int d^3r \underline{r} |\psi|^2 \right) = \underline{F}(\langle \underline{r} \rangle)$$

Es fällt die Ähnlichkeit der EHRENFEST'schen Theoreme zur klassischen HAMILTON-Mechanik für eine beliebige Funktion $A(\underline{r}, \underline{p})$ im Phasenraum auf.

Im IK3 §3.5.3 wurde bereits die POISSON-Klammer diskutiert:

$$\frac{d}{dt} A(\underline{r}, \underline{p}, t) = \partial_t A + \{H, A\}$$

Das Korrespondenzprinzip legt nahe, die Poissonklammer $\{A, B\} = \sum \frac{\partial A}{\partial \underline{r}} \frac{\partial B}{\partial \underline{p}} - \frac{\partial A}{\partial \underline{p}} \frac{\partial B}{\partial \underline{r}}$ mit $\frac{i}{\hbar}[A, B]$ zu verknüpfen.

3.1.8.2 klassischer Grenzfall

Die EHRENFEST-Theoreme besagen NICHT:

- Das Quantenmechanische System verhält sich klassisch:
Sie betreffen ja nur (einige) Erwartungswerte.
- Die Erwartungswerte folgen den klassischen Bewegungsgleichungen, weil die Kraft $\langle F(\underline{r}) \rangle$ übers Wellenpaket verschmiert berechnet werden muss.

Betrachten wir nun eindimensional was erfüllt sein muss, damit die klassischen Bewegungsgleichungen gelten.

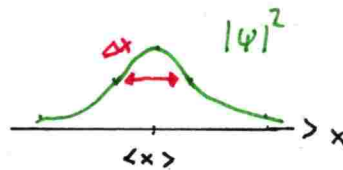


Abbildung 3.9: klassischer Grenzfall

$$\begin{aligned}
 x &= \langle x \rangle + \delta x \\
 \langle F(x) \rangle &= \langle F(\langle x \rangle + \delta x) \rangle \\
 &\doteq \langle F(\langle x \rangle) \rangle + \langle F'(\langle x \rangle) \delta x \rangle + \frac{1}{2} \langle F''(\langle x \rangle) \delta x^2 \rangle + \dots \\
 &= F(\langle x \rangle) + F'(\langle x \rangle) \langle \delta x \rangle + \frac{1}{2} F''(\langle x \rangle) \langle \delta x^2 \rangle \\
 \langle F(\langle x \rangle) \rangle &= \underbrace{F(\langle x \rangle)}_* + \underbrace{\frac{1}{2} F''(\langle x \rangle) \Delta x^2}_{**} + \dots \tag{3.96}
 \end{aligned}$$

*: Kraft in der klassischen Physik, wo das Wellenpaket einem punktförmigen Teilchen entspricht.

** : quantenmechanische Korrektur, die nur klein ist, für $\Delta x^2 \ll \left| \frac{F(\langle x \rangle)}{F''(\langle x \rangle)} \right|$

Die Breite des Wellenpakets Δx^2 muss klein sein relativ zu den Distanzen auf denen die Kraft variiert, damit für $\langle \underline{r} \rangle$ und $\langle \underline{p} \rangle$ die klassischen Bewegungsgleichungen gelten:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle \underline{r} \rangle &= \frac{1}{m} \langle \underline{p} \rangle \\
 \frac{d}{dt} \langle \underline{p} \rangle &= \underline{F}(\langle \underline{r} \rangle)
 \end{aligned}$$

3.2 Eindimensionale Probleme

Motivation:

- (i) Diskussion von Wellenfunktionen $\psi(x)$ (d.h. Zuständen), welche die eindimensionale zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung mit Potential $V(x)$ erfüllen:

$$H\psi(x) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

mit den Randbedingungen:

- $\psi(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$
- Stetigkeitsbedingungen aus §3.1.7

(Zur Erinnerung sei erwähnt, dass die vollständige Lösung der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung $i\hbar\partial_t\psi = H\psi$ lautet: $\psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$)

- (ii) Die Betrachtung der eindimensionalen Probleme führt auf:
 - Quantisierung der Energie (PLANCK-Formel, Atomlinien)
 - Reflexion und Transmission (Materiewellen und Interferenz)
 - Tunneln (radioaktiver Zerfall)
- (iii) Diskussion der EHRENFEST-Theoreme, falls schnell veränderliche Kräfte auftauchen, d.h. falls die quantenmechanischen Effekte am "stärksten" sind. (z.B. bei Kasten- oder Stufenpotentialen)

3.2.1 Gebundene Zustände im unendlich tiefen Potentialtopf

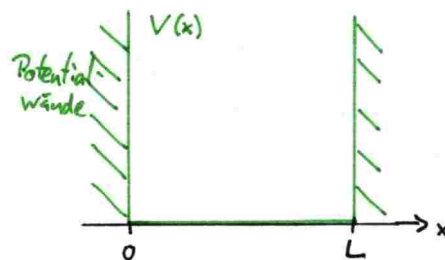


Abbildung 3.10: unendlich tiefer Potentialtopf

Bei diesem Problem ist das Potential wie folgt verteilt:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Randbedingungen lauten also:

$$\psi(x \leq 0) \equiv 0 \equiv \psi(x \geq L)$$

3.2.1.1 Energieeigenwerte

Die SCHRÖDINGER-Gleichung lautet:

$$\partial_x^2 \psi(x) = \frac{-2mE}{\hbar^2} \psi(x) = -k^2 \psi(x) \quad (3.97)$$

mit dem Wellenvektor $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \in \mathbb{R}$ für $E > 0$.

Dies entspricht der Gleichung für den harmonischen Oszillator., damit kennen wir die allgemeine Lösung:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A' e^{ikx} + B' e^{-ikx} \\ &= A \cos kx + B \sin kx \end{aligned}$$

mit beliebigen Konstanten $A, B \in \mathbb{C}$, welche noch die Randbedingungen erfüllen müssen:

$$\begin{aligned} \psi(0) = 0 &\Leftrightarrow A = 0 \\ \psi(L) = 0 &\Leftrightarrow B \sin kL = 0 \\ \Rightarrow kL &= n\pi \end{aligned}$$

mit $n = (0), 1, 2, \dots$

(Dabei müssen nur positive n betrachtet werden, da $n = 0$ die Trivillösung $\psi = 0$ ergibt und $n' < 0$ die selbe Funktion bis auf Vorzeichen wie $-n' > 0$ ergibt, tatsächlich aber nur $|\psi|^2$ interessant ist.) Außerdem müssen die Koeffizienten die Normierung erfüllen:

$$\int_0^L dx |B|^2 \sin^2 kx \stackrel{!}{=} 1$$

Dies kann mit $B \in \mathbb{R}$ o.B.d.A. gelöst werden.

Damit folgt, dass es abzählbar unendlich viele reelle Lösungen (**Eigenfunktionen**) gibt:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x \quad (3.98)$$

mit $k_n = \frac{n\pi}{L}$ für $n = 1, 2, 3, \dots$ und mit den diskreten **Energieeigenwerten**:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2$$

Bemerkung:

Ein Rätsel der klassischen Physik, nämlich die von Planck und Einstein postulierten diskreten Energieniveaus folgen hier aus der Festlegung der Energie E_n einer Eigenwertgleichung.

$$H \psi_n = E_n \psi_n \quad (3.99)$$

wobei H der Operator, ψ_n eine Eigenfunktion von diesem und E der zugehörige Eigenwert ist. Dies ist vergleichbar mit den Eigenschwingungen einer klassischen Saite.

3.2.1.2 Eigenfunktionenentwicklung der allgemeinen Wellenfunktion

Die vollständige Lösung zum Energiewert E_n (für $n = 1, 2, 3, \dots$) lautet:

$$\psi_n(x,t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi_n = e^{-\frac{i\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2t} \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin \frac{\pi n}{2}x \quad (3.100)$$

Eine beliebige Superposition dieser Lösungen ist auch eine Lösung der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung mit den Konstanten $c_n \in \mathbb{C}$

$$\psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin k_n x \quad (3.101)$$

Da jede in $0 \leq x \leq L$ gegebene Funktion als Fourierreihe entwickelt werden kann, wissen wir, dass jede beliebige Lösung der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung diese Form hat. Obiges ψ ist die allgemeine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung. Wobei wir noch die Normierung fordern müssen:

$$(\psi, \psi) = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 \quad (3.102)$$

weil wir die Orthonormiertheit der ψ_n verwenden können, da $(\psi, \psi) = \delta_{nm}$. Die c_n sind unsere Fourierkoeffizienten, gegeben durch

$$c_n = (\psi_n, \psi) \quad (3.103)$$

Bemerkung: $E < 0$ führt zu keiner Lösung, da die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\partial_x^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.104)$$

Die allgemeine Lösung lautet:

$$\psi = A \cdot e^{\kappa x} + B \cdot e^{-\kappa x} \quad (3.105)$$

Aus den Randbedingungen folgt:

$$\begin{aligned} A + B &= 0 \\ A \cdot e^{\kappa L} + B \cdot e^{-\kappa L} &= 0 \\ \Rightarrow A = B &= 0 \end{aligned} \quad (3.106)$$

Diese Formeln haben also nur die triviale Lösung. Vergleichen wir dies mit klassischer Physik. In der Quantenmechanik gibt es nur für $E = E_n$ eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$|\psi_n(x,t)|^2 dx = \frac{2}{L} \cdot |\sin k_n x|^2 dx \quad (3.107)$$

In der klassischen Physik bewegt sich das Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit und wird an den Wänden reflektiert. Für alle Energien ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen in $[x, x + dx]$ zu finden ist, konstant:

$$\frac{dx}{L} = \text{konst.} \cdot dx \quad (3.108)$$

3.2.2 Reflexion und Transmission an einer Potentialstufe

Am einfachen Beispiel für ein endliches Potential:

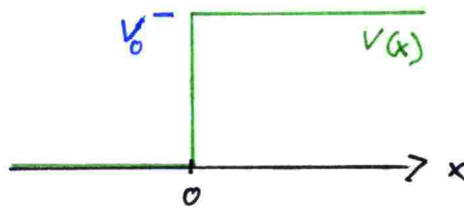


Abbildung 3.11: Potentialstufe

$$V(x) = V_0 \cdot \theta(x) = 0 \text{ für } x < 0, V_0 \text{ für } x > 0 \quad (3.109)$$

Dies ergibt die Schrödingergleichungen:

$$x < 0: \quad \partial_x^2 \psi(x) = \left(\frac{-2m}{\hbar^2} E \right) \psi(x) \quad (3.110)$$

$$x > 0: \quad \partial_x^2 \psi(x) = \left(\frac{-2m}{\hbar^2} (E - V_0) \right) \psi(x)$$

Die Randbedingungen sind: Stetigkeit von $\psi(x)$ und $\partial_x \psi(x)$ und für $x \rightarrow \infty$ muss die Normierbarkeit von ψ folgern.

Bemerkung: Für $E < 0$ gibt es keine nichttrivialen Lösungen. Der Beweis geht über

$$q = \sqrt{\frac{-2m}{\hbar^2} E} \in \mathbb{R} \quad \text{und} \quad \kappa = \sqrt{\frac{-2m}{\hbar^2} (E - V_0)} \in \mathbb{R} \quad (3.111)$$

Es folgt als Lösung:

$$\begin{aligned} \psi(x < 0) &= A \cdot e^{qx} + A' \cdot e^{-qx} \\ \psi(x > 0) &= B \cdot e^{-\kappa x} + B' \cdot e^{\kappa x} \end{aligned} \quad (3.112)$$

Es gilt nun wegen der Normierung, dass die hinteren Terme 0 sind. Wegen der Stetigkeit bei $x = 0$ gilt nun $A = B$ und $Aq = B\kappa$, somit haben wir nur die triviale Lösung $A = B = 0$ und wir müssen uns daher nicht um negative Energien kümmern.

3.2.2.1 Totalreflexion für $0 < E < V_0$

Wir haben für $x < 0$:

$$\partial_x^2 \psi = -k^2 \psi \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} > 0 \quad (3.113)$$

Die allgemeine Lösung hierfür ist:

$$\psi(x, t) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} \quad (3.114)$$

mit der Interpretation, dass es sich hierbei um ebene monochromatische Wellen handelt

$$\psi(x, t) = A \cdot e^{i(kx - \frac{Et}{\hbar})} + B \cdot e^{-i(kx + \frac{Et}{\hbar})} \quad (3.115)$$

wobei A der nach rechts laufende und B der nach links laufende Anteil ist.

Für $x > 0$ haben wir:

$$\partial_x^2 \psi = -\kappa^2 \psi \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)} > 0 \quad (3.116)$$

Die allgemeine Lösung hierfür ist:

$$\psi(x, t) = C \cdot e^{-\kappa x} + D \cdot e^{\kappa x} \quad (3.117)$$

Auch hier fällt das D wegen der Normierbarkeit weg. Die Randbedingungen bei $x = 0$ sind Stetigkeit von ψ und ψ' , weswegen gelten muss:

$$A + B = C \quad \text{und} \quad ik(A + B) = -\kappa C \quad (3.118)$$

Wählen wir A als Amplitude der von links einfallenden Welle, so gilt für die Reflexionsamplitude:

$$R = \frac{B}{A} = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \quad (3.119)$$

Somit gilt für die Transmissionsamplitude:

$$T = \frac{C}{A} = \frac{2k}{k + i\kappa} = 1 + R \quad (3.120)$$

Da $|R|^2 = 1$ gilt, kann man schreiben:

$$R = e^{-2i\theta} \quad \text{und} \quad T = 1 + e^{-2i\theta} \quad (3.121)$$

Damit findet man bis auf die Bestimmung von A eine eindeutige, nichtentartete Lösung:

$$\begin{aligned}\psi_k &= 2A \cdot e^{-i\theta} \cdot \cos(kx + \theta) \quad \text{für } x < 0 \\ \psi_k &= 2A \cdot e^{-i\theta} \cdot \cos \theta \cdot e^{-\kappa x} \quad \text{für } x > 0\end{aligned}\quad (3.122)$$

Diese Lösung finden wir für jeden Wellenvektor bzw. für jede Energie, die $0 < E < V_0$ erfüllt.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.123)$$

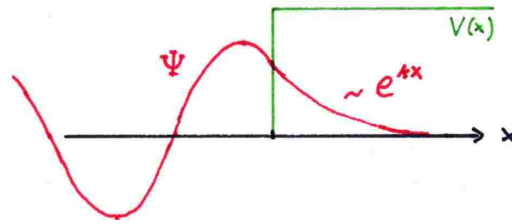


Abbildung 3.12: Wellenfunktion $\psi \cdot e^{i\theta}$ an der Potentialstufe

Die von links einlaufende Welle dringt bis in die Tiefe $x \sim \frac{1}{\kappa}$ ins Material 2 ein, genau wie bei der Totalreflexion in der Optik. Ein klassisches Teilchen mit $E < V_0$ kann dies nicht. Für ein quantenmechanisches Teilchen ist jedoch für $x > 0$ eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegeben durch

$$|\psi_k|^2 \sim e^{-2\kappa x} \quad (3.124)$$

und es wird vollständig reflektiert. Für die Wahrscheinlichkeitsströme gilt:

- Der einfallende Strom hat

$$\underline{j}_i = \frac{1}{m} \cdot \Re \{ A^* \cdot e^{-ikx} (-i\hbar\partial_x) A \cdot e^{ikx} \} = \frac{\hbar k}{m} \cdot |A|^2 = \text{konst.} \quad (3.125)$$

- Der reflektierte Strom hat

$$\underline{j}_r = \frac{|A|^2}{m} \cdot \Re \{ e^{2i\theta} \cdot e^{ikx} (-i\hbar\partial_x) e^{-2i\theta} \cdot e^{ikx} \} = -\frac{\hbar k}{m} \cdot |A|^2 \quad (3.126)$$

- Der transmittierte Strom hat

$$\underline{j}_t = \frac{|C|^2}{m} \cdot \Re \{ e^{-\kappa x} (-i\hbar\partial_x) e^{-\kappa x} \} = 0 \quad (3.127)$$

Es ergeben sich für diesen Fall die Koeffizienten:

$$r = -\frac{j_r}{j_i} = |R|^2 = 1 \quad \text{und} \quad t = \frac{j_t}{j_i} = 0 \quad (3.128)$$

Daraus folgt vollständige Reflexion.

Bemerkung: Für $V_0 \rightarrow \infty$, also $\frac{\kappa}{k} \gg 1$ gilt:

$$R \rightarrow -1 + \mathcal{O}\left(\frac{\kappa}{k}\right) \quad \text{und} \quad T \rightarrow \mathcal{O}\left(\frac{\kappa}{k}\right) \quad (3.129)$$

Dann geht θ gegen $\frac{\pi}{2}$ und es gilt für $x < 0$:

$$\psi_k(x) \rightarrow -2iA \cdot \cos\left(kx + \frac{\pi}{2}\right) = -2iA \sin kx \quad (3.130)$$

und $\psi \rightarrow 0$ für $x > 0$. Dies begründet die Randbedingung $\psi(x \geq 0) \equiv 0$ aus §3.1.7.2.

sowie die Unstetigkeit von ψ'

$\psi_k(x)$ ist nicht normierbar, weil das Integral

$$(\psi_k, \psi_k) = \int_{-\infty}^0 dx 4|A|^2 \cdot \cos^2(kx + \theta) \quad (3.131)$$

nicht konvergiert. Dies ist also eigentlich keine akzeptable Wellenfunktion! In der praktischen Anwendung ist dies aber kein Problem, da wir die einfallenden Wellen kontrollieren können. Das bedeutet, dass die Amplitude in großem Abstand generiert wird. Deshalb beginnt unser Integral auch nicht bei $-\infty$, sondern lediglich bei einem großen $-\Delta L$.

Mathematisch gesehen haben wir somit ein Wellenpaket, ebene monochromatische Wellen sind eine Idealisierung.

Ein Wellenpaket kann überlagert werden, da eine kontinuierliche Verteilung von k (oder E)-Werten vorliegt.

Hier hat ein allgemeines Wellenpaket die Form:

für $x < 0$:

$$\psi(x, t) = \int_0^{\infty} \frac{dk}{(2\pi)} a(k) \left(\underbrace{e^{ikx}}_* + e^{-2i\Theta(k)} \underbrace{e^{-ikx}}_{**} \right) e^{-iE(k)t/\hbar} \quad (3.132)$$

*: einlaufende Welle

** : auslaufende Welle

$a(k)$: Amplitudenfaktor

wobei $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ und $\Theta(k) = \arctan \sqrt{\frac{k_0^2}{k^2} - 1}$ mit $k_0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}V_0}$.

Wegen der Bedingung $E < V_0$ muss $a(k > k_0) = 0$ gelten.

für $x > 0$:

$$\psi(x, t) = \int_0^{\infty} \frac{dk}{(2\pi)} a(k) (1 + e^{-2i\Theta(k)}) e^{-\kappa(k)x} e^{-iE(k)t/\hbar} \quad (3.133)$$

mit $\kappa(k) = \sqrt{k_0^2 - k^2}$.

Dieses Paket löst die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung, ist durch die Wahl von $a(k)$ normierbar und hat eine (etwas) verschmierte Energie und den Impuls $\hbar k$ (die Verschmierung können wir selbst vorgeben). Damit ist dieses Paket eine akzeptable Wellenfunktion. Nach der Theorie von FOURIER-Transformationen ist dies die allgemeine Lösung.

Vereinbarung ("Normierbarkeitsbedingung"):

Eine Wellenfunktion muss normierbar sein, oder aber für $x \rightarrow \pm\infty$ eine ebene Welle werden, d.h. dort ein freies Teilchen mit fester Energie beschreiben.

3.2.2.2 Teiltransmission für $E > V_0$

Betrachten wir für den Fall $E > V_0$ die Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung: Für $x < 0$ ist die allgemeine Lösung wie zuvor:

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Für $x > 0$ muss nun die Gleichung:

$$\partial_x^2 \psi = -k'^2 \psi$$

mit $k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(E - V_0)} > 0$ gelöst werden, dies tut allgemein:

$$\psi = Ce^{ik'x} + De^{-ik'x}$$

wobei $D = 0$ gesetzt werden kann, da für $x > 0$ nur eine transmittierte aber keine einfallende Welle vorliegen soll. Über die Stetigkeitsbedingungen bei $x = 0$ erhalten wir das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} A + B &= C \\ k(A - B) &= k' C \end{aligned}$$

Dies sind zwei Gleichungen für drei Unbekannte, es kann also nicht jede Variable eindeutig bestimmt werden, daher interessieren uns die Verhältnisse:

$$R := \frac{B}{A} = \frac{k - k'}{k + k'} \quad (3.134)$$

$$T := \frac{C}{A} = \frac{2k}{k + k'} \quad (3.135)$$

$$\Rightarrow R + 1 = T$$

sowie die Wahrscheinlichkeitsströme:

$$j_i := |A|^2 \frac{\hbar k}{2m} \quad (3.136)$$

$$j_r := |A|^2 \left(\frac{k - k'}{k + k'} \right)^2 \cdot \left(-\frac{\hbar k}{m} \right) \quad (3.137)$$

$$j_t := |A|^2 \left(\frac{2k}{k + k'} \right)^2 \cdot \left(\frac{\hbar k'}{m} \right) \quad (3.138)$$

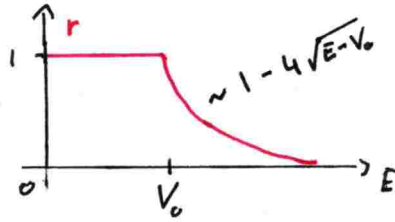
daraus ergeben sich die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten:

$$\begin{aligned} r &:= \left(\frac{k - k'}{k + k'} \right)^2 \\ t &:= \frac{4kk'}{(k + k')^2} = \frac{k'}{k} |T|^2 \end{aligned}$$

mit $r + t = 1$.

Wiederum gilt die Kontinuität des Stroms.

Zur selben Energie gibt es eine zweite linear unabhängige Lösung, die einer von rechts einlaufenden Welle (mit $D \neq 0$ aber $A = 0$). Man sagt jeder Energiewert $E > V_0$ ist *zweifach entartet*. (d.h. er hat zwei linear unabhängige Lösungen) Im Gegensatz zur klassischen Physik ist jedoch $r > 0$ für alle E . Es tritt immer Teilreflexion auf, obwohl ein klassisches Teilchen mit geringerer Geschwindigkeit über die Stufe hinweg laufen würde. Nur für $E \gg V_0$ gilt $r \rightarrow 0$.



Bemerkungen:

- Vergleich mit Reflexions & Transmissionskoeffizienten in der Optik oder von Seilwellen
- r ist messbar (wenn der Wahrscheinlichkeitsstrom mit dem relativen Strom von Teilchen verglichen wird)

Das allgemeine von links einlaufende Wellenpaket lautet:

$x < 0$:

$$\psi(x,t) = \int_0^{\infty} \frac{dk}{2\pi} a(k) (e^{ikx} + R(k)e^{-ikx}) e^{-iE(k)t/\hbar}$$

mit $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $k_0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0}$, $a(k < k_0) = 0$ sowie $R(k) = \frac{k - \sqrt{k^2 - k_0^2}}{k + \sqrt{k^2 - k_0^2}}$ und "frei" wählbarer Amplitude $a(k)$.

$x > 0$:

$$\psi(x,t) = \int_{k_0}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} a(k) T(k) e^{ik'x} e^{-iE(k)t/\hbar} = *$$

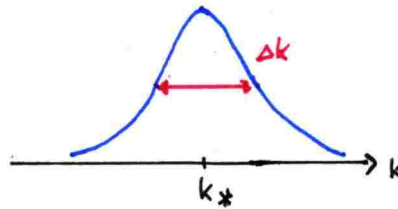
$k'(k) = \sqrt{k^2 - k_0^2}$. Wir führen eine Variablensubstitution durch: $dk' = \frac{k dk}{k'}$, somit ist $k(k') = \sqrt{k_0^2 + k'^2}$:

$$\Rightarrow * = \int_{k_0}^{\infty} \frac{dk'}{2\pi} \frac{k'}{k(k')} a(k(k')) T(k(k')) e^{ik'x} e^{-E' t/\hbar}$$

mit $E' = \frac{\hbar^2 k(k')^2}{2m} = V_0 + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$ und $T(k(k')) = \frac{2\sqrt{k_0^2 + k'^2}}{k' + \sqrt{k_0^2 + k'^2}}$

Wenn also $a(k)$ ein scharfes Maximum bei k_* besitzt, so dass für $x < 0$ seine Geschwindigkeit:

$$v_{\text{gr.}}^{\text{in}} = \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi} |a(k)|^2 \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \approx \frac{\hbar k_*}{m}$$



so läuft, dass das Teilchen über der Schwelle langsamer und zwar mit der Geschwindigkeit (für $x > 0$):

$$v_{\text{Gr.}}^{\text{trans}} \approx \frac{\hbar}{m} \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi} \left| a\left(k' + \frac{1}{2} \frac{k_0^2}{k'}\right) \right|^2 k' \approx \frac{\hbar}{m} \left(k_* - \frac{1}{2} \frac{k_0^2}{k_*} \right)$$

Dabei wurden folgende Annahmen gemacht:

$$\begin{aligned} k_* &\gg k_0 & k' &\approx k_* \\ k &\approx k' + \frac{1}{2} \frac{k_0^2}{k'} & (\text{nach Taylor}) \\ \Rightarrow v_{\text{Gruppe}}^{\text{trans}} &= v_{\text{Gr.}}^{\text{in}} \underbrace{- \frac{\hbar}{2m} \frac{k_0^2}{k_*}}_* = \frac{\hbar k_*}{m} \end{aligned}$$

*: Dieser Term drückt den Verlust an kinetischer Energie aus; das Teilchen ist langsamer, da es über die Schwelle hinüber muss:

$$E'_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} k_*'^2 \approx \frac{\hbar^2}{2m} (k_*^2) - V_0$$

3.2.3 Tunneln durch Potentialbarrieren

3.2.3.1 rechteckiger Potentialwall

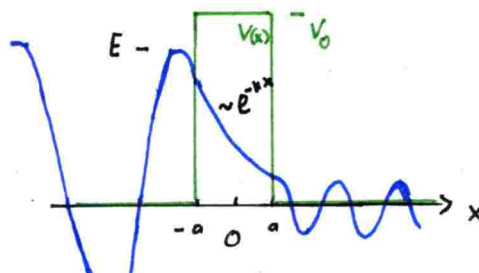


Abbildung 3.13: rechteckiger Potentialtopf

Für $E < V_0$ kann eine einlaufende Welle eine transmittierte Welle anregen, wenn über die Breite der Barriere ($2a$) das exponentielle Abklingen "nicht zu stark" ist. (Wie stark es tatsächlich sein kann, hängt von der Messgenauigkeit ab.)

Somit wird $|\psi(x > a)|^2 dx > 0$. Das Teilchen hat folglich eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit jenseits der Barriere (bzw. eine Wahrscheinlichkeit die Barriere zu durchdringen), was klassisch für $E < V_0$ unmöglich ist.

3.2.3.2 Transfermatrixmethode

Sei:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 > 0 & -a < x < a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

daneben gelten unsere standard Rand- & Normierungsbedingungen.

Am Beispiel für $E < V_0$ wollen wir für das oben angegebene Potential die Transfermatrixmethode darstellen:

Die allgemeine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung lautet:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & x < -a \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & -a < x < a \\ Ge^{ikx} + Fe^{-ikx} & a < x \end{cases} \quad (3.139)$$

mit: $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} > 0$ und $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} > 0$.

Für die entsprechenden Ströme weit entfernt von der Barriere gilt:

$$\begin{aligned} x \rightarrow -\infty \quad j_- = j(x \rightarrow \infty) &= \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) \\ x \rightarrow \infty \quad j_+ = j(x \rightarrow \infty) &= \frac{\hbar k}{m} (|G|^2 - |F|^2) \end{aligned}$$

Experimentell werden diese Ströme j_{\pm} kontrolliert bzw. gemessen.

Die Stetigkeitsbedingungen an ψ und ψ' verknüpfen die Koeffizienten in einem linearen Gleichungssystem, welches in Matrixschreibweise wie folgt lautet:

Stetigkeit bei $-a$:

$$\begin{pmatrix} \alpha^* & \alpha \\ ik\alpha^* & -ik\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_1 \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{b} & b \\ \frac{\kappa}{b} & -\kappa b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_2 \cdot \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (3.140)$$

wobei $\alpha := e^{ika}$ und $b := e^{\kappa a}$.

Stetigkeit bei $+a$:

$$\begin{pmatrix} b & \frac{1}{b} \\ \kappa b & \frac{-\kappa}{b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_3 \cdot \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \alpha^* \\ ik\alpha & -ik\alpha^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_4 \cdot \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix} \quad (3.141)$$

Insgesamt folgt also mit der *Transfermatrix* $\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}_1^{-1} \cdot \underline{\underline{M}}_2 \cdot \underline{\underline{M}}_3^{-1} \cdot \underline{\underline{M}}_4$:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_1^{-1} \cdot \underline{\underline{M}}_2 \cdot \underline{\underline{M}}_3^{-1} \cdot \underline{\underline{M}}_4 \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}} \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix}$$

Von den vier Koeffizienten (A, B, G, F) sind nur zwei frei wählbar, d.h es gibt zwei unabhängige Lösungen, die wir nun so wählen können, dass sie einen physikalischen Sinn ergeben.

Zu einem von links einlaufendem Teilchen gehört die Lösung:

$A = 1$ und $F = 0$, dann erhält man für die Reflexion und Transmission:

$$R_l = \frac{B}{A}$$

$$T_l = \frac{G}{A}$$

Zu einem von rechts einlaufendem Teilchen gehört die Lösung:

$A = 0$ und $F = 1$, dann erhält man für die Reflexion und Transmission:

$$R_r = \frac{G}{F}$$

$$T_r = \frac{B}{F}$$

Mit den Reflexions- & Transmissionskoeffizienten folgen:

$$r_r = |R_r|^2 = \left| \frac{G}{F} \right|^2$$

$$r_l = |R_l|^2 = \left| \frac{B}{A} \right|^2$$

$$t_r = |T_r|^2 = \left| \frac{B}{F} \right|^2$$

$$t_l = |T_l|^2 = \left| \frac{G}{A} \right|^2$$

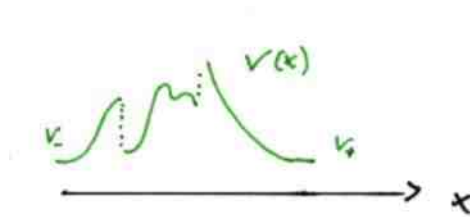


Abbildung 3.14: allgemeine Potentialbarriere

selbst für eine allgemeine Potentialbarriere gilt:

Liegt ein beliebiges (endliches, aber möglicherweise unstetiges) Potential $V(x)$ vor, welches schnell genug für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen die konstanten Werte V_{\pm} geht, so gilt für ein Teilchen mit der Energie $E > V_{+}, V_{-}$, dass die Transfermatrix folgende Form hat:

$$\underline{\underline{M}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{T} & \frac{R}{T} \\ \frac{R^*}{T^*} & \frac{1}{T^*} \end{pmatrix} \quad (3.142)$$

wobei die Konstanten $R, T \in \mathbb{C}$ die Gleichung:

$$|R|^2 + \frac{k_+}{k_-} |T|^2 = 1$$

erfüllen.

wobei $k_{\pm} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(E - V_{\pm})}$. Dies liefert für die Reflexions- & Transmissionskoeffizienten:

$$\begin{aligned} r &= |R|^2 & t &= \frac{k_+}{k_-} |T|^2 \\ & & & \Rightarrow r + t = 1 \end{aligned}$$

Die Eigenwerte von \underline{M} erfüllen $\lambda_+ + \lambda_- \in \mathbb{R}$ und $\lambda_+ \cdot \lambda_- = \frac{k_+}{k_-}$

Das "Gewaltige" an diesem Satz ist, dass die Reflexion und Transmission eines Teilchens vollständig beschrieben werden kann, sofern man die Transfermatrix \underline{M} für das beliebige Potential kennt.

Beweis:

Wir wissen, dass die Stromerhaltung für jeden Wert x gilt, es reicht uns für diesen Beweis aber aus, die Stromerhaltung fern vom Potential zu betrachten (d.h. für $x \rightarrow \pm\infty$). Dann ergibt sich für die Wellenfunktion ψ :

für $x \rightarrow -\infty$:

weil $V(x \rightarrow -\infty) \rightarrow V_-$:

$$\begin{aligned} \psi(x \rightarrow -\infty) &\rightarrow Ae^{ik_-x} + Be^{-ik_-x} \\ \Rightarrow j_- = j(x \rightarrow -\infty) &= \frac{\hbar k_-}{m} (|A|^2 - |B|^2) \end{aligned}$$

Und weil $V(x \rightarrow +\infty) \rightarrow V_+$ gilt für $x \rightarrow +\infty$:

$$\begin{aligned} \psi(x \rightarrow \infty) &\rightarrow Ge^{ik_+x} + Fe^{-ik_+x} \\ \Rightarrow j_+ = j(x \rightarrow \infty) &= \frac{\hbar k_+}{m} (|G|^2 - |F|^2) \end{aligned}$$

Auf Grund der Stromerhaltung fordern wir $j_+ = j_-$. Wir schreiben nun die oben gewonnenen Ausdrücke für die Ströme wie folgt um:

$$\begin{aligned} \frac{m}{\hbar} j_- &= k_- (A^* \ B^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \\ \frac{m}{\hbar} j_+ &= k_+ (G^* \ F^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Setzen wir diese beiden Ausdrücke gleich:

$$k_- (A^* \ B^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = k_+ (G^* \ F^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix}$$

und verwenden:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \underline{M} \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix}$$

so bekommen wir:

$$k_- (G^* \ F^*) \underline{\underline{M}}^\dagger \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \underline{\underline{M}} \begin{pmatrix} F \\ F \end{pmatrix} = k_+ (G^* \ F^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix}$$

Damit folgt weiter:

$$k_+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = k_- \underline{\underline{M}}^\dagger \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \underline{\underline{M}}$$

Bemerkung:

Die Stromerhaltung folgte aus der Betrachtung von:

$$0 = (\psi, E\psi) - (\psi, E\psi)^* = (\psi, H\psi) - (H\psi, \psi)^*$$

über die Kontinuitätsgleichung etc. (siehe §3.1.7)

Weitere Relationen für $\underline{\underline{M}}$ und der Rest des Beweises zum Satz werden detailliert in Aufgabe 24 (WRONSKI-Determinante) besprochen.

3.2.3.3 Reflexion & Transmission am δ -Potential

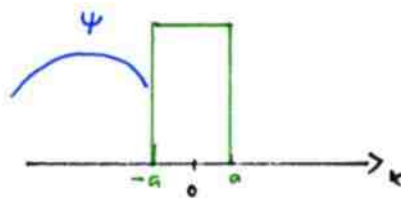


Abbildung 3.15: Delta-Potential

Wir betrachten Teilchenenergien (s. Abb 3.2.3.3), der Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}}$$

für welche die Potentialschwelle eng ist, d.h. $\lambda \gg a$, woraus folgt $ka \ll 1$, aber trotzdem hoch bleibt, d.h. $V_0 \gg E$, so dass folgender Grenzfall eintritt:

$$\kappa \gg k$$

mit $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(V_0 - E)}$

Wobei die Höhe mit der Breite verknüpft sein muss, wie folgt:

$$\kappa^2 \cdot 2a = k_0 = \text{const.}$$

obwohl $\kappa \rightarrow \infty$ und $a \rightarrow 0$. (Falls dies nicht gilt, erhält man etwas anderes als ein δ -Potential.)

In diesem Fall vereinfacht sich die Transfermatrix, zu der wie sie bei einem δ -Potential (Deltalinie) auftritt:

$$\underline{\underline{M}} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 + \frac{ik}{2k_0} & \frac{ik}{2k_0} \\ \frac{ik}{2k_0} & 1 - \frac{ik}{2k_0} \end{pmatrix} \quad (3.143)$$

was folgenden Koeffizienten entspricht:

$$t = \frac{4k^2}{4k^2 + k_0^2}$$

$$r = 1 - t = \frac{k_0^2}{4k^2 + k_0^2} \quad (3.144)$$

3.2.3.4 periodische Potentiale

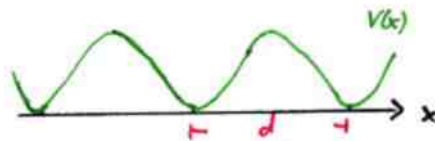


Abbildung 3.16: periodische Potentiale

In der Festkörperphysik spielen periodische Potentiale ($V(x) = V(x + nd)$) eine sehr wichtige Rolle. Man bezeichnet d als "Gitterabstand".

Beispielsweise ist das Potential für Elektronen im Kristallgitter der Ionenrümpfe periodisch. Das einfachste Beispiel ist ein DIRAC-Kamm.

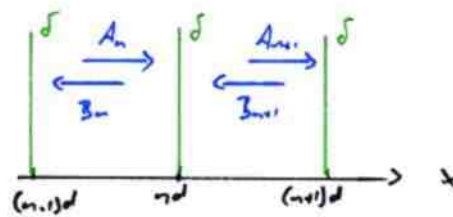


Abbildung 3.17: Dirac-Kamm Potential

Qualitatives über periodische Potentiale beschreib schon das "KRONING-PENNY" Modell ("DIRAC-Kamm"):

$$V(x) = \frac{\hbar}{2m} k_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - nd) \quad (3.145)$$

Mit dem Ansatz
für $(n-1)d < x < nd$:

$$\psi(x) = A_n e^{ikx - ind} + B_n e^{-ikx + ind}$$

mit $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$.

für $nd < x < (n+1)d$:

$$\psi(x) = A_{n+1} e^{ikx - i(n+1)d} + B_{n+1} e^{-ikx + i(n+1)d}$$

(A_n und B_n sind die Amplituden für den Strom, der von links an die "Barriere" bei nd ran läuft.)

kann das Modell durch Transfermatrizen gelöst werden:

Wegen der Periodizität müssen die einzelnen Transfermatrizen unabhängig von n sein:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} &= \underline{\underline{M}} \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} &= \underline{\underline{M}}^{-1} \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix} = (\underline{\underline{M}}^{-1})^n \cdot \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.146)$$

Nach dem Diagonalisieren von $\underline{\underline{M}}$ wird mit den Eigenwerten von $\underline{\underline{M}}$ bezeichnet als λ_{\pm} in der Eigenbasis:

$$(\underline{\underline{M}}^{-1})^n \hat{=} (\lambda_{\pm}^{-1})^n$$

Die Eigenwerte von $\underline{\underline{M}}$ erfüllen für $\lambda = \lambda_{\pm}$:

$$\det(\underline{\underline{M}} - \lambda I) = \lambda^2 - \lambda \left(\frac{1}{T^*} + \frac{1}{T} \right) + \frac{k_+}{k_-} = 0$$

Daraus folgen die oben schon formulierten Behauptungen:

$$\begin{aligned} \lambda_+ + \lambda_- &\in \mathbb{R} \\ \lambda_+ \cdot \lambda_- &= \frac{k_+}{k_-} \end{aligned}$$

Es muss $|\lambda_{\pm}| = 1$ gelten, weil $\lambda_+ = \frac{1}{\lambda_-}$ für $k_+ = k_-$ ist und nur so beide Potenzen $\lambda_{\pm}^n < \infty$ für $n \rightarrow \infty$ erfüllen, nur so sind also $|A_n|$ und $|B_n|$ endlich für große $|n|$.

(ψ ist wieder nicht auf 1 normierbar, darum muss die Normierbarkeit auf eine ebene Welle verwendet werden.) Wegen $|\lambda_{\pm}| = 1$ gilt also:

$$\lambda_{\pm} = e^{\pm i\varphi} =: e^{\mp iqd}$$

mit dem BLOCH'schen Wellenvektor $q > 0$. Somit können wir mit den Eigenvektoren von $\underline{\underline{M}}$ zu λ_{\pm} schreiben:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = c_+ \underbrace{\begin{pmatrix} A_+ \\ B_+ \end{pmatrix}}_* + c_- \underbrace{\begin{pmatrix} A_- \\ B_- \end{pmatrix}}_{**}$$

dabei ist * der Eigenvektor zu λ_+ und ** der zu λ_- .

Daraus folgt weiter:

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = (\underline{\underline{M}}^{-1})^n \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = e^{iqnd} c_+ \begin{pmatrix} A_+ \\ B_+ \end{pmatrix} + e^{-iqnd} c_- \begin{pmatrix} A_- \\ B_- \end{pmatrix}$$

Die Wellenfunktion in $(n-1)d < x < nd$ lautet also:

$$\psi(x) = \underbrace{e^{iqnd} c_+ (A_+ e^{-iknd} e^{ikx} + B_+ e^{iknd} e^{ikx})}_* + \underbrace{e^{-iqnd} c_- (A_- e^{-iknd} e^{ikx} + B_- e^{iknd} e^{ikx})}_{**} \quad (3.147)$$

Dies ist also eine Superposition zweier zu $q > 0$ (*) und zu $q < 0$ (**) gehörenden BLOCH-Wellen $\psi_q(x)$.

Das Bloch'sche Theorem:

Der Hamiltonoperator des periodischen Potentials

$$V(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} k_0 \cdot \delta(x - nd) \quad (3.148)$$

(DIRAC-Kamm mit $k_0 > 0$) besitzt die Energieeigenwerte $E(q)$ für alle q mit $-\infty < q < \infty$ mit den Eigenfunktionen $\psi_q(x)$, die so gewählt werden können, dass

$$\psi_q(x + d) = e^{iqd} \cdot \psi_q(x) \quad (3.149)$$

mit der Phasenverschiebung e^{iqd} . Die $E(q)$ folgen aus

$$E(q) = \frac{\hbar^2}{2m} k(q)^2 \quad (3.150)$$

wobei sich $k(q)$ ergibt aus:

$$\cos qd = \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T^*} \right)}_* = \underbrace{\cos kd + \frac{k_0}{2k} \sin kd}_{**} \quad (3.151)$$

Wobei * allgemein gilt und ** aus dem DIRAC-Kamm folgt. Zum Beweis betrachten wir $\psi(x)$ im Bereich $nd < x < (n+1)d$ mit der Wahl von $c_+ \neq 0$ und $c_- = 0$:

$$\psi = e^{iqd(n+1)} \cdot (A^+ \cdot e^{-ik(n+1)d+ikx} + B^+ \cdot e^{+ik(n+1)d-ikx}) \quad (3.152)$$

Der Vergleich mit oben zeigt:

$$\psi_q(x + d) = e^{iqd} \cdot \psi_q(x) \quad (3.153)$$

Da n beliebig war, ist dies für alle x entlang des gesamten Kammes gezeigt. Nun folgt mit

$$\lambda_+ + \lambda_- = \frac{1}{T} + \frac{1}{T^*} \quad \text{für beliebige } \underline{\underline{M}} \quad (3.154)$$

die Aussage:

$$\lambda_+ + \lambda_- = e^{-iqd} + e^{iqd} = 2 \cos qd = \frac{1}{T} + \frac{1}{T^*} = 2 \cdot \left[\cos kd + \frac{k_0}{2k} \cdot \sin kd \right] \quad (3.155)$$

was zu beweisen war. Zu bemerken ist noch, dass wegen $\psi_q(x + d) = e^{iqd} \cdot \psi_q(x)$ gilt:

$$|\psi_q(x + d)|^2 = |\psi_q(x)|^2 \quad (3.156)$$

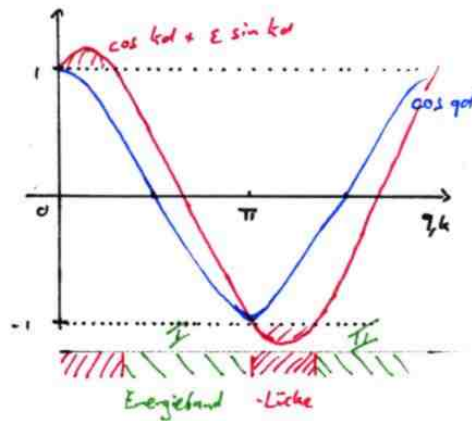


Abbildung 3.18: Zulässige Energiebereiche

d.h. dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit also periodisch ist.

Die Wichtigste Konsequenz der Eigenwertgleichungen für periodische Potentiale sind Energiebänder und Energielücken.

Da $\cos kd + \frac{k_0}{2k} \cdot \sin kd$ betragsmässig kleiner als 1 sein muss, sind nur bestimmte Bereiche zulässig.

Grafische Diskussion:

Da $|\cos qd| \leq 1$ sein muss, liegen mögliche Werte von $k(q)$ im grün schraffierten Bereich, dem sogenannten Energieband.

- Zu jedem $0 < q < \pi$ finden wir eine Lösung $k(q)$ im Bereich I
- Zu jedem $\pi < q < 2\pi$ finden wir eine Lösung $k(q)$ im Bereich II
- ...

Daraus folgt, dass wir zu jedem q ein $k(q)$ finden. Weil $\cos(qd + 2n\pi) = \cos qd$ periodisch ist, gilt:

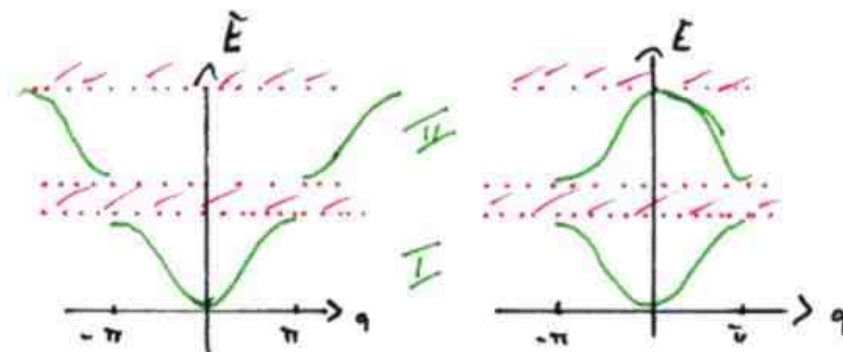


Abbildung 3.19: Bänder und Lücken

Zu jedem $-\pi < qd < \pi$ gibt es für $n = 1, 2, \dots$ (entspricht dem Band/Bereich I, II, ...) abzählbar unendlich viele Lösungen.

3.2.3.5 Modell des α -Zerfalls radioaktiver Kerne

Das Potential eines α -Teilchens im Kern resultiert aus der anziehenden starken Wechselwirkung ($-V_0$) der anderen Nukleonen und eines abstoßenden Coulomb-Beitrages $\sim x^{-1}$.

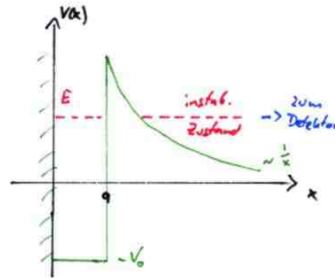


Abbildung 3.20: Potential eines Alphateilchens im Kern

x ist hier der Radialabstand und kann daher nur positive Werte annehmen. Im Potentialtopf gibt es gebundene Zustände für $E < 0$. Messungen der Energien der ausgestrahlten α -Teilchen ergeben $E \approx 4 - 9$ MeV. Wie hoch ist nun die Barriere, durch die die Teilchen durchtunneln müssen? Dies lässt sich abschätzen über die coulomb-Abstoßung mit dem Kernradius $a \approx 10^{-14}$ m, also

$$V(a) = 2e \cdot \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 \cdot a} \approx Z \cdot 0,3 \text{ MeV} \quad (3.157)$$

Es gilt somit für Kerne mit $Z > 80$, für die α -Zerfall auftritt: $V(a) > E$.

Dieses Problem ist nicht exakt lösbar, aber die Zerlegung von $V(x)$ in Streifen der Breite dx , bei denen $V(x)$ ungefähr konstant ist, gibt eine gute Näherung, sofern $V(x)$ nicht zu schnell variiert.

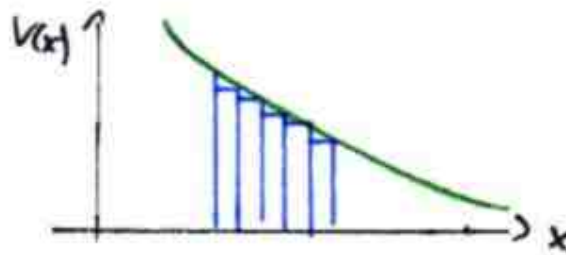


Abbildung 3.21: Näherung

3.2.3.6 Die WKB-Näherung

Wurde von WENTZELS, CRAMER und BRILLOUIN vorgestellt. Die Idee dahinter ist, wo $V(x) = \text{konst.}$ gilt, ist $\psi \sim e^{\pm ikx}$ oder $\sim e^{\pm \kappa x}$ mit Konstanten $k, \kappa > 0$, den speziellen Lösungen. Ist nun $V(x)$ langsam veränderlich, erwarten wir, dass $k(x)$ oder $\kappa(x)$ auch langsam variiert.

A) Das Tunnelproblem

Dies tritt auf für den Bereich, in dem $E < V(x)$ ist. Die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung dafür lautet:

$$\partial_x^2 \psi(x) - \kappa^2(x) \psi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)} \quad (3.158)$$

Der Lösungsansatz von $\psi(x) = e^{i\Phi(x)}$ in die SCHRÖDINGER-Gleichung eingesetzt führt uns mit $\partial_x \psi(x) = i\Phi' \cdot e^{i\Phi}$ auf:

$$-(\partial_x \Phi(x))^2 + i \cdot (\partial_x^2 \Phi(x)) - \kappa^2(x) = 0 \quad (3.159)$$

Falls $\kappa(x) = \kappa$ konstant ist, gilt $\Phi = \pm i\kappa x$ und $\Phi'' = 0$. Ist die Funktion aber nicht konstant, wie wir hier annehmen wollen, so suchen wir nun eine Lösung, deren zweite Ableitung klein ist. Dazu verwenden wir folgenden Trick mit sehr kleinem ε :

$$\boxed{-(\partial_x \Phi(x))^2 + i\varepsilon \cdot (\partial_x^2 \Phi(x)) - \kappa^2(x) = 0} \quad (3.160)$$

Nun haben wir die singuläre, asymptotische Entwicklung einer gewöhnlichen Differentialgleichung vor uns. Wir gehen folgendermaßen vor:

- Entwickle die Lösung wie folgt: $\Phi(x) = \Phi_0(x) + \varepsilon\Phi_1(x) + \dots$
- Löse diese Gleichung in den Ordnungen ε .
- Setze $\varepsilon = 1$, um auf die ursprüngliche Gleichung zu kommen.

$$\begin{aligned} \varepsilon^0 : \quad \partial_x \Phi_0 &= \pm i\kappa \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Phi_0(x) = \pm i \int^x dx' \kappa(x')} \\ \varepsilon^1 : \quad 2(\partial_x \Phi_0) \cdot (\partial_x \Phi_1) &= \partial_x^2 \Phi_0 \\ \Rightarrow \quad \partial_x \Phi_1 &= \frac{i}{2} \cdot \frac{\partial_x \kappa(x)}{\kappa(x)} = \frac{i}{2} \cdot \partial_x \ln \kappa(x) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Phi_1 = c_1 + \ln \sqrt{\kappa(x)}} \end{aligned} \quad (3.161)$$

In dieser Ordnung in ε folgt also als allgemeine WKB-Lösung mit zwei Konstanten A & B der SCHRÖDINGER-Gleichung für $\varepsilon = 1$:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \cdot \left(A \cdot \exp \left[\int^x dx' \kappa(x') \right] - B \cdot \exp \left[- \int^x dx' \kappa(x') \right] \right) \quad (3.162)$$

Wir betrachten nun die WKB-Näherung unter der Voraussetzung, dass $V(x)$ und damit $\kappa(x)$ im Vergleich zur Variation $\exp \left(\int^x dx' \kappa(x') \right)$ langsam veränderlich sein sollen.

Der Fehler der Näherung ist dort am größten, wo $\varepsilon |\partial_x^2 \Phi|$ nicht klein ist, obwohl natürlich $\varepsilon \ll 1$ gilt. Und da gilt:

$$|\partial_x^2 \Phi| \approx |\partial_x^2 \Phi_0| = |\partial_x \kappa(x)| \propto \frac{\partial_x V(x)}{\sqrt{V(x) - E}}$$

ist der Fehler am größten, wenn:

- (i) die Ableitung von V nicht klein ist. (Wir hatten aber vorausgesetzt, dass $\partial_x V(x) \approx 0$, und sind daran nicht interessiert.)
- (ii) wenn $V(x) = E$ wird. Dies sind gerade die Umkehrpunkte der klassischen Bewegung. Diese Punkte müssten also eigentlich genauer (getrennt) betrachtet werden, was hier aber übergangen wird.

B) ungebundene Bewegung $V(x) < E$

Hier lautet die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\partial_x^2 \psi = -k^2 \psi$$

mit $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))}$.

Diese lösen wir mit dem Ansatz:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= e^{i\Phi(x)} \\ \text{mit } \Phi &= \Phi_0 + \varepsilon\Phi_1 + \dots \end{aligned} \quad (3.163)$$

Einsetzen in die SCHRÖDINGER-Gleichung und dividieren durch $e^{i\Phi(x)}$ ergibt:

$$-(\partial_x \Phi)^2 + i(\partial_x^2 \Phi) = -k^2(x)$$

Dies führt analog zu den Betrachtungen aus (A) auf:

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \pm \int^x dx' k(x') \\ \Phi_1 &= c_1 + i \ln \sqrt{k(x)} \end{aligned}$$

Damit erhalten wir die allgemeine WKB Wellenfunktion:

$$\psi(x) = \underbrace{\frac{c}{\sqrt{k(x)}}}_* \cos \left(\underbrace{\int^x dx' k(x')}_{**} + \Theta \right) \quad (3.164)$$

*: langsam veränderlicher Amplitudenfaktor

** : stehende Welle mit schneller Oszillation, wenn $k(x) \sim \sqrt{E - V}$ groß ist.

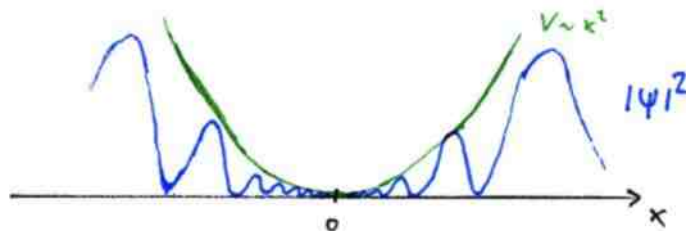


Abbildung 3.22: Wellenfunktion der ungebundenen Bewegung

Die Wellenfunktion ist in Abbildung (3.22) für $V(x) \sim x^2$ veranschaulicht. (Es gilt nur, dass E groß ist, innerhalb von $E > V(x) \sim x^2$.)

C) klassischer Grenzfall $E \gg V(x)$

Wenn $E \gg V(x)$ ist, also $k(x) \propto \sqrt{E - V(x)}$ sehr groß ist und außerdem langsam variiert, so variiert die Wellenfunktion ψ schnell mit $\cos\left(\int^x dx' k(x') + \Theta\right)$ und langsam mit $\frac{1}{\sqrt{k(x)}}$.

Betrachten wir die Mittelung der mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ in Δx , d.h. wir mitteln über kleine Bereiche Δx wie wahrscheinlich es ist, ein Teilchen zu finden:

$$\varrho_{\Delta x}(x) = \frac{1}{\Delta x} \int_x^{x+\Delta x} dx' |\psi(x')|^2 = \frac{|c|^2}{k(x)} \frac{1}{2} \quad (3.165)$$

$$\text{mit } \frac{1}{\Delta x} \int_x^{x+\Delta x} dx' \cos^2(kx') \approx \frac{1}{2}$$

Dies gilt für $\Delta x \cdot k(x) \gg 1$, d.h. für viele Oszillationen in Δx .

Diese mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht der klassischen Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Bereich $[x, x + \Delta x]$ zu finden, da klassisch gilt:

$$\varrho_{\Delta x}^{\text{klass.}}(x) = \left| \frac{\Delta t}{\Delta x} \right| = \frac{1}{|v(x)|}$$

Nach DE-BROGLIE ist die Geschwindigkeit $v(x)$ mit dem Wellenvektor $k(x)$ wie folgt verknüpft:

$$\begin{aligned} mv &= p = \hbar k \\ \Rightarrow v &= \frac{\hbar k}{m} \end{aligned}$$

Also gilt klassisch:

$$\varrho_{\Delta x} = \frac{m}{\hbar k}$$

Die WKB Näherung zeigt also, dass die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit bis auf eine nicht auflösbare Feinstruktur ($\sim \cos\left(\int^x dx' k(x') + \Theta\right)$) für glatte Potentiale und für hohe Energien ("large quantum number limit") in die klassische übergeht.

3.2.3.7 Fortsetzung des α -Zerfalls

In diesem Kapitel wird §3.2.3.5 fortgesetzt, in dem näherungsweise ψ durch die eben bei der WKB Näherung gewonnene Wellenfunktion in den drei Regionen angesetzt wird:

$$\begin{aligned} \psi_I &= A \cos(k_0(x - a) + \Theta) && \text{wie die Stufe aus §3.2.2.} \\ \psi_{II} &= B \exp\left\{-\int_a^x dx' \kappa(x')\right\} && \kappa(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(V(x) - E)} \\ \psi_{III} &= TA \exp\left\{i \int_b^x dx' k(x')\right\} && = k(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(E - V(x))} \end{aligned}$$

wobei E kontrolliert bzw. gemessen wird durch: $E = \frac{\hbar^2}{2m} k_\infty^2$ und $\psi_{III}(x \rightarrow \infty) \rightarrow T A e^{ik_\infty x}$. Da die Punkte $\psi(a, b = x) = E$ nicht genauer in der WKB-Näherung betrachtet wurden, ist der Ansatz nur gut genug, um die Stetigkeitsbedingungen an ψ qualitativ zu erfüllen:

- ψ stetig bei a :

$$\psi_I(a) \approx A \stackrel{!}{=} B = \psi_{II}(a)$$

- ψ stetig bei b :

$$A \exp\left\{-\int_a^b dx \kappa(x)\right\} = T A$$

Damit erhalten wir für T :

$$T = \exp\left\{-\int_a^b dx \kappa(x)\right\} \quad (3.166)$$

Es besteht also eine exponentielle Abhängigkeit $e^{\sim \kappa x}$.

Damit ist nun eine quasiklassische Abschätzung der Lebenszeit des Kerns ($\hat{=}$ Lebensdauer des α -Teilchens im Topf) möglich:

Das α -Teilchen ist mit der Wahrscheinlichkeit:

$$p = \int_{\text{innen}, x < a} dx |\psi|^2 = |A|^2 \int_0^a dx \cos^2(k_0 x + \Theta) \approx |A|^2 \frac{a}{2} \quad (3.167)$$

im Kern. Diese Wahrscheinlichkeit fällt gemäß der Kontinuitätsgleichung ab:

$$\partial_t p = -j(x = b)$$

Dabei ist $-j$ der Strom aus der Barriere heraus. Durch einsetzen von ψ_{III} und mit genäher-ten Vorfaktoren erhält man folgende Differentialgleichung:

$$\partial_t p \approx \frac{-k_\infty}{m} |T|^2 |A|^2 = \underbrace{\frac{-2k_\infty}{ma}}_{:= \frac{1}{\tau}} |T|^2 p$$

Somit gilt für die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit mit der Lebenszeit $\tau = \frac{ma}{k_\infty} \frac{1}{|T|^2} =$

$$\frac{ma}{2k_\infty} \exp\left\{2 \int_a^b dx \kappa(x)\right\}:$$

$$p(t) = p_0 e^{-t/\tau} \quad (3.168)$$

Dabei ist die wichtige Physik:

$$\tau \sim \frac{1}{|T|^2} \sim \exp\left\{2 \int_a^b \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E \left(\frac{b}{x} - 1\right)}\right\} \approx e^{z/\sqrt{E} \text{konst.}}$$

mit $V(x) = \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 x}$ und $V_c(x=b) = \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 b} = E$ folgt:

$$\frac{e \cdot b}{x} = V_c(x) \quad (3.169)$$

Der ungenau gefundene Vorfaktor $\frac{2k_\infty}{ma}$ kann als "Anklopfrequenz/Versuchsfrequenz" interpretiert werden.

3.2.4 Der harmonische Oszillator

3.2.4.1 Schrödinger-Gleichung des eindimensionalen harmonischen Oszillators

Für den klassischen eindimensionalen (ungedämpften) harmonischen Oszillator mit der HAMILTON-Funktion:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2$$

ist die Energie E erhalten und nimmt einen beliebigen Wert $E > 0$ an. Dieser Energiewert ist durch die Anfangsbedingungen (z.B. an $x(t=0) = x_0$ und $\dot{x}(t=0) = v_0$ woraus sich $E = \frac{m}{2}\omega^2 x_0^2 + \frac{m}{2}v_0^2$ ergibt) gegeben.

Nach dem Korrespondenzprinzip lautet quantenmechanisch die SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$i\hbar\partial_t\psi(x,t) = H\psi(x,t)$$

mit $H = \frac{-\hbar^2}{2m}\partial_x^2 + \frac{m}{2}\omega^2 x^2$

Bei der Vereinfachung auf stationäre Zustände (d.h. $|\psi|^2 \neq f(t)$ und $\psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$) ergibt sich die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H\psi(x) = E\psi(x) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\partial_x^2 + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \right) \psi(x)$$

Zur Vereinfachung führen wir dimensionslose Variablen ein:

- Eine "Art de-BROGLIE-Wellenlänge" λ die zur Energie $E = \hbar\omega$ gehört:

$$E = \hbar\omega = m\omega^2\lambda^2$$

$$\Rightarrow \lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

- reduzierte Koordinaten:

$$q = \frac{x}{\lambda}$$

- reduzierter Impuls:

$$-i\hbar\lambda\frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}$$

- reduzierte Energie:

$$\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega}$$

Damit lautet die **reduzierte Schrödinger-Gleichung des quantenmechanischen Oszillators**:

$$[\partial_q^2 + (\varepsilon - q^2)] \psi(q) = 0 \quad (3.170)$$

Wir suchen nun die Wellenfunktionen $\psi(q)$, welche diese Gleichung lösen, allerdings müssen wir dabei aufpassen, dass $\psi(q)$ normierbar sein muss!

Bemerkung:

Für $|q| \rightarrow \infty$ vereinfacht sich die reduzierte SCHRÖDINGER-Gleichung zu:

$$[\partial_q^2 - q^2] \psi(q) \rightarrow 0$$

was asymptotisch mit dem Ansatz:

$$\psi(q) = ce^{\alpha q^2}$$

gelöst werden kann. Setzt man den Ansatz ein, so erhält man:

$$c(2\alpha + 4\alpha^2 q^2 - q^2)e^{\alpha q^2} \rightarrow 0$$

was durch $\alpha = \pm \frac{1}{2}$ gelöst wird. (2α ist vernachlässigbar klein für Terme, die mit q^2 sehr groß sind). Allerdings kann nur $\alpha = -\frac{1}{2}$ zu einer normierbaren Lösung führen, da $e^{\frac{q^2}{2}} \rightarrow \infty$ zu stark divergiert.

3.2.4.2 normierbare Lösungen

Wir wählen deshalb den Ansatz:

$$\begin{aligned} \psi(q) &= H(q)e^{-\frac{q^2}{2}} \\ \partial_q \psi(q) &= \psi' = H' e^{-\frac{q^2}{2}} - qH e^{-\frac{q^2}{2}} \\ \partial_q^2 \psi(q) &= \psi'' = \left(H'' - 2qH' - H + q^2 H \right) e^{-\frac{q^2}{2}} \end{aligned}$$

womit man durch Einsetzen und kürzen etc. für H eine *hermitesche Differentialgleichung* erhält:

$$H'' - 2qH' + (\varepsilon - 1)H = 0 \quad (3.171)$$

Diese Differentialgleichung kann mit einem Polynomansatz gelöst werden:

$$\begin{aligned}
H(q) &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k q^k \\
\Rightarrow 0 &= \underbrace{\sum_k k(k-1)a_k q^{k-2}}_{H''} - 2q \underbrace{\sum_k k a_k q^{k-1}}_{H'} + \sum_k (\varepsilon - 1)a_k q^k \\
\Leftrightarrow 0 &= 0 + 0 + \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k q^{k-2} - 2 \sum_{k=0}^{\infty} k a_k q^k + \sum_{k=0}^{\infty} (\varepsilon - 1)a_k q^k \\
\Leftrightarrow 0 &= \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1)a_{k+2} q^k - 2 \sum_{k=0}^{\infty} k a_k q^k + \sum_{k=0}^{\infty} (\varepsilon - 1)a_k q^k \\
\Leftrightarrow 0 &= \sum_{k=0}^{\infty} ((k+2)(k+1)a_{k+2} q^k - (2k - \varepsilon + 1)a_k q^k) \\
\Leftrightarrow (k+2)(k+1)a_{k+2} q^k &= (2k - \varepsilon + 1)a_k q^k
\end{aligned}$$

Da dies für alle q^k gelten soll, müssen deren Vorfaktoren "verschwinden", womit eine Formel gefunden wäre, um die a_k rekursiv zu bestimmen:

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-\varepsilon}{(2+k)(1+k)} a_k$$

Bemerkungen:

- Die Startwerte $a_0 \neq 0$ und $a_1 = 0$ liefern nur gerade Potenzen von q , da alle ungeraden Koeffizienten verschwinden. Dies bedeutet, dass dann die Wellenfunktion symmetrisch ist:

$$\psi(x) = \psi(-x)$$

- Die Startwerte $a_0 = 0$ und $a_1 \neq 0$ liefern nur ungerade Potenzen von q , somit ist die Wellenfunktion ungerade:

$$\psi(x) = -\psi(-x)$$

Für große k erhalten wir:

$$a_{k+2} \xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{2}{k} a_k$$

Dies vergleichen wir mit der Exponentialfunktion:

$$q^m e^{q^2} = q^m \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} q^{2k} = \sum_{k=0,2,4,\dots} \underbrace{\frac{1}{(k/2)!}}_{:=\tilde{a}_k} q^{k+m}$$

somit liefert also auch die Exponentialfunktion:

$$\frac{\tilde{a}_{k+2}}{\tilde{a}_k} = \frac{(k/2)!}{(\frac{k+2}{2})!} = \frac{2}{k+2} \xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{2}{k} a_k$$

Deswegen steigt $\sum_k a_k q^k$ im Allgemeinen an, wie e^{q^2} für $q \rightarrow \pm\infty$, womit wieder $\psi(q) \sim e^{-\frac{q^2}{2}} \cdot H(q) \sim e^{\frac{q^2}{2}}$ wäre, was erneut die Normierbarkeit in Frage stellt. Normierbare Wellenfunktionen ψ sind folglich nur dann möglich, wenn die Reihe $\sum_k a_k q^k$ abbricht. Dies bedeutet, dass es ein n geben muss, so dass:

$$2n + 1 - \varepsilon = 0$$

gilt, weil daraus gerade $a_k = 0$ für $k = n + 2, n + 4, \dots$ folgt.

Dann gilt, dass $H_n(q) = \sum_{k=0}^n a_k q^k$ ein Polynom n -ter Ordnung ist. Mit der Konvention $a_n = 2^n$ sind die $H_n(q)$ die sogenannten **Hermite-Polynome**.

Fazit:

Die SCHRÖDINGER-Gleichung des harmonischen Oszillators führt auf die Eigenwertgleichung:

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

mit den Energieeigenwerten: $E_n = \frac{\hbar\omega}{2}\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ wobei $n = 0, 1, 2, \dots$ sowie mit den normierten Eigenfunktionen:

$$\psi_n(x) = c_n H_n\left(\frac{x}{\lambda}\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

mit $\lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ und (möglich) reellen c_n . Für die Hermite-Polynome gilt:

$H_0(q) = 1$	gerade	$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\lambda\sqrt{\pi}}}$
$H_1(q) = 2q$	ungerade	$c_1 = \frac{c_0}{2}$
$H_2(q) = 4q^2 - 2$	gerade	$c_2 = \frac{c_0}{\sqrt{8}}$
$H_3(q) = 8q^3 - 12q$	ungerade	$c_3 = \frac{c_0}{\sqrt{48}}$

Allgemein gilt:

$$H_n(q) = (-1)^n e^{q^2} \left(\frac{d}{dq} \right)^n e^{-q^2}$$

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} \lambda}} \quad (3.172)$$

Abbildung 3.23: Hermite-Polynome

Wir finden also diskrete Energieniveaus.

3.2.4.3 Tiefster bzw. Grund- Zustand & Nullpunktsenergie

Die niedrigste quantenmechanische Energie des harmonischen Oszillators liegt $\frac{\hbar\omega}{2}$ über dem klassischen Minimum (bei $E = 0$), da die Orts-Impulsunschärfe niedrigere Energien verhindert:

Diese lautet:

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

$$\Leftrightarrow \langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2$$

weil $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$ und $\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle}$. (da $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$ auf Grund der Symmetrie gilt) Dies verwenden wir nun für:

$$E = \langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{m}{2} \omega^2 \langle x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8m} \frac{1}{\langle x^2 \rangle} + \frac{m}{2} \omega^2 \langle x^2 \rangle$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{1}{4 \langle q^2 \rangle} + \langle q^2 \rangle \right) \geq \frac{\hbar\omega}{2}$$

weil das Minimum bei $\langle q^2 \rangle = \frac{1}{2}$ angenommen wird. Somit sieht man also:

$$E \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.173)$$

3.2.4.4 Eigenschaften der Hermite-Polynome

$$(\psi_n, \psi_m) = \int_{-\infty}^{\infty} c_n^* c_m e^{-q^2} H_n(q) H_m(q) dq \stackrel{!}{=} \delta_{nm} \quad (3.174)$$

Beweis:

durch n -faches partielles Integrieren erhält man (mit $n > m$ o.B.d.A.):

$$\int dq H_m H_n e^{-q^2} = \int dq e^{-q^2} H_m(q) e^{q^2} \left(-\frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2}$$

$$= \int dq e^{-q^2} \left(\frac{d}{dq}\right)^n H_m(q) = \sqrt{\pi} 2^n! \delta_{nm}$$

Weitere Eigenschaften:

- Orthonormierung
- $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} > 0$
- Die $\psi_n(q)$ können reell gewählt werden.
- $\psi_n(q)$ ist symmetrisch/antisymmetrisch für n gerade/ungerade
- $H_n(q) \rightarrow \psi_n(q)$ können reell gewählt werden

- $H_n(q) \rightarrow \psi_n(q)$ ist symmetrisch / antisymmetrisch für gerades / ungerades n
- Entartung: Zu jedem Energiewert gibt es nur ein ψ_n
- Knotensatz: $\psi_n(q)$ hat genau n Nulldurchgänge

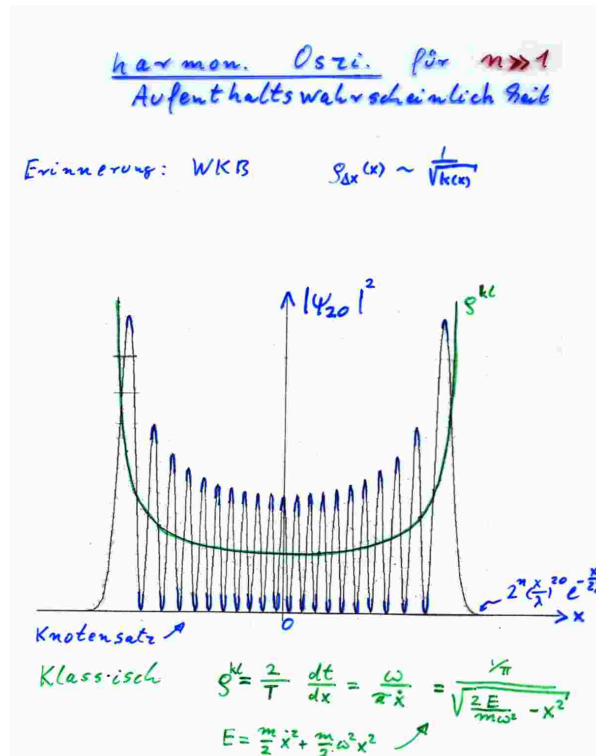


Abbildung 3.24: Klassische und quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Hier sieht man, dass für höhere Oszillatorenergien sich die quantenmechanische Lösung an die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit annähert.

Desweiteren kann jede quadratintegrale Wellenfunktion $\psi(x)$ als Superposition geschrieben werden:

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n(x) \quad (3.175)$$

und die Koeffizienten $C_n \in \mathbb{C}$ lassen sich über das Skalarprodukt $C_n = (\psi_n, \psi)$ bestimmen. Man sagt auch, die Menge der ψ_n bildet ein vollständiges Orthonormalsystem.

Genauer gesprochen meint man, für jedes quadratintegrale ψ gibt es Koeffizienten, so dass gilt:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \int dx \left| \psi(x) - \sum_n^N C_n \psi_n(x) \right|^2 = 0 \quad (3.176)$$

Die Partialsummen von $\sum_n^N C_n \psi_n$ konvergieren im Mittel gegen ψ . Siehe unendlich tiefer Potentialtopf, wo in §3.2.1.2 jede in $0 < x < L$ gegebene Funktion $\psi(x)$ in eine Fourierreihe entwickelbar war. Also ist in

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n(x) \quad (3.177)$$

das Gleichheitszeichen möglicherweise "falsch", da die Gleichheit der Ausdrücke nur unter dem Integral bzw. im Skalarprodukt hält (siehe Aufgabe 32). Die allgemeine Lösung des zeitabhängigen harmonischen Oszillators lautet also:

$$\psi(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \cdot e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t} \cdot c_n \cdot H_n\left(\frac{x}{\lambda}\right) \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\lambda}\right)^2} \quad (3.178)$$

3.2.4.5 Die algebraische Lösung

[A] Ab- und Aufsteigeoperator

Für den harmonischen Oszillator definieren wir:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{x}{\lambda} + i \frac{\lambda}{\hbar} p \right) \quad (3.179)$$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{x}{\lambda} - i \frac{\lambda}{\hbar} p \right) \quad (3.180)$$

a^\dagger ist der zu a adjungierte Operator, weil gilt:

$$(a)^\dagger = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{x}{\lambda} + i \frac{\lambda}{\hbar} p \right) \right)^\dagger = a = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{x^\dagger}{\lambda} - i \frac{\lambda}{\hbar} p^\dagger \right) = a^\dagger \quad (3.181)$$

In den Beweis geht mit ein, dass $x^\dagger = x$ ist und $p^\dagger = p$ ist, wozu wir verwendet hatten, dass $\psi(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$ geht. Deswegen werden wir im Folgenden nur normierbare Wellenfunktionen finden.

Der Kommutator der beiden Operatoren ist:

$$[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{i}{\hbar} [p, x] - \frac{i}{\hbar} [x, p] \right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad (3.182)$$

Desweiteren ist der Operator N definiert über (wichtige Definition):

$$N = a^\dagger a \quad (3.183)$$

N ist hermitesch:

$$N^\dagger = (a^\dagger a)^\dagger = a^\dagger a = N \quad (3.184)$$

er berechnet sich über

$$N = a^\dagger a = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x}{\lambda} - i \frac{\lambda}{\hbar} p \right) \cdot \left(\frac{x}{\lambda} + i \frac{\lambda}{\hbar} p \right) = \frac{x^2}{2\lambda^2} + \frac{\lambda^2}{2\hbar^2} + \frac{i}{2\hbar} (xp - px) \quad (3.185)$$

wobei der Term am Ende der Kommutator $[x,p] = i\hbar$ und die Wellenlänge $\lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ ist.

$$\Rightarrow N = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\underbrace{\frac{m\omega^2}{2} x^2 + \frac{1}{2m} p^2}_H - \frac{1}{2} \right) \quad (3.186)$$

Damit ist H nichts anderes als

$$H = \hbar\omega \cdot \left(N + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \cdot \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (3.187)$$

[B] Eigenwerte von N

Sei $\psi_n^{(i)}$ eine normierte der ν möglicherweise entarteten Eigenfunktionen ($1 \leq i \leq \nu$) vom Operator N zum Eigenwert n , d.h.

$$N \psi_n^{(i)} = n \psi_n^{(i)} \quad (3.188)$$

wobei $n \in \mathbb{R}$, da N hermitesch ist. Sei nun $\varphi = a \psi_n^{(i)}$ eine Wellenfunktion $\neq 0$. Dann gilt:

$$N \varphi = a^\dagger a a \psi_n^{(i)} = a (a^\dagger a - 1) \psi_n^{(i)} = (n - 1) \varphi \quad (3.189)$$

Also ist φ eine (unnormierte) Eigenfunktion zum Eigenwert $(n - 1)$. Dies begründet den Namen Absteigeoperator. Analog gilt:

$$N a^\dagger \psi_n^{(i)} = a^\dagger (1 + N) \psi_n^{(i)} = (n + 1) a^\dagger \psi_n^{(i)} \quad (3.190)$$

a^\dagger hat daher den Namen Aufsteigeoperator.

Wir behaupten nun, dass die Eigenwerte alle positiv oder gleich 0 sind, d.h. $n \geq 0$. Der Beweis lässt sich mit N führen:

$$n = (\psi_n^{(i)}, N \psi_n^{(i)}) = (\psi_n^{(i)}, a^\dagger a \psi_n^{(i)}) = (a \psi_n^{(i)}, a \psi_n^{(i)}) = (\varphi, \varphi) \geq 0 \quad (3.191)$$

und $n = 0$ gilt nur, wenn $\varphi = a \psi_n^{(i)} = 0$ ist.

Behauptung:

Die Eigenwerte von N sind ganzzahlig, also $n = 0, 1, 2 \dots$

Zum Beweis nehmen wir an, dass ein Eigenwert n nicht ganzzahlig sei. Dazu betrachten wir das $m \in \mathbb{N}$ mit $m - 1 < n < m$: Dann wäre

$$\varphi' = a^m \psi_n^{(i)} \quad (3.192)$$

eine unnormierte Eigenfunktion zum Eigenwert

$$\begin{aligned} N \varphi' &= a^\dagger \underbrace{a a^m}_{a^\dagger a - 1} \psi_n^{(i)} = a (a^\dagger a - 1) a^{m-1} \psi_n^{(i)} \\ &= a^2 (a^\dagger a - 2) a^{m-2} \psi_n^{(i)} \\ &= a^m (N - m) \psi_n^{(i)} = (n - m) \varphi' \end{aligned} \quad (3.193)$$

Damit wäre φ' Eigenfunktion zum negativen Eigenwert $n - m < 0$, was einen Widerspruch darstellt: Die Eigenwerte müssen alle positiv sein. Das Fazit hieraus ist:

$$H \psi_n^{(i)} = \hbar\omega \cdot \left(N + \frac{1}{2}\right) \psi_n^{(i)} = \hbar\omega \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \psi_n^{(i)} = E_n \psi_n^{(i)} \quad (3.194)$$

mit $n = 0, 1, 2 \dots$

[C] Grundzustand

$$0 = (\psi_0^{(i)}, N \psi_0^{(i)}) = (\varphi^{(i)}, \varphi^{(i)}) \Leftrightarrow \varphi^{(i)} = a \psi_0^{(i)} = 0 \quad (3.195)$$

Dies ist wegen $a = \frac{1}{\sqrt{2}}(q + \partial_q)$ eine lineare homogene Differentialgleichung erster Ordnung mit allgemeiner Lösung

$$\psi_0(x) = c_0 \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\lambda}\right)^2} \quad (3.196)$$

wobei die Integrationskonstante über die Normierung festgelegt ist auf

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\lambda\sqrt{x}}} \quad (3.197)$$

Der Grundzustand ist nicht entartet, es gilt $\nu = 1$ für $n = 0$.

[D] Höhere Zustände

Behauptung: Die $\tilde{\psi}_n = (a^\dagger)^n \psi_0$ sind die einzigen (unnormierten) Eigenfunktionen zu den nicht entarteten Eigenwerten von N oder H . Den Beweis führen wir über vollständige Induktion, denn wir wissen, dass ψ_0 die einzige nicht entartete Eigenfunktion zu $n = 0$ ist. Der vollständige Induktionsschritt geht folgendermaßen:

$$N \tilde{\psi}_{n+1} = a^\dagger \underbrace{a a^\dagger}_{a^\dagger a + 1} \tilde{\psi}_n = a^\dagger (n + 1) \tilde{\psi}_n = (n + 1) \tilde{\psi}_{n+1} \quad (3.198)$$

Damit ist $\tilde{\psi}_{n+1}$ eine Eigenfunktion zum Eigenwert $(n + 1)$.

Weil $\tilde{\psi}_n$ die einzige Eigenfunktion zum Eigenwert n war, muss also mit $c \in \mathbb{C}$ gelten:

$$a \tilde{\psi}_{n+1} = c \tilde{\psi}_n \quad (3.199)$$

denn $a \tilde{\psi}_{n+1}$ ist eine Eigenfunktion zum Eigenwert n .

$$\Rightarrow (n+1) \tilde{\psi}_{n+1} = a^\dagger a \tilde{\psi}_{n+1} = a^\dagger c \tilde{\psi}_n = c a^\dagger \tilde{\psi}_n = c \tilde{\psi}_{n+1} \quad (3.200)$$

Es folgt

$$\tilde{\psi}_{n+1} = \frac{c}{n+1} a^\dagger \tilde{\psi}_n \quad (3.201)$$

Damit ist der eindeutige Zusammenhang zwischen $\tilde{\psi}_{n+1}$ und $\tilde{\psi}_n$ (abgesehen von der Normierung) gegeben. Daraus folgt:

$$\psi_n(x) = c_n \cdot (a^\dagger)^n e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^2} \quad (3.202)$$

Und dies ist die einzige normierte (reelle) Eigenfunktion zum Eigenwert n des Operators N .

Da mit der reduzierten Größe $q = \frac{x}{\lambda}$:

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} = \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{i\lambda}{\hbar} p \right) \hat{=} \left(q - \frac{\partial}{\partial q} \right)$$

sowie:

$$\begin{aligned} e^{q^2/2} (-\partial_q) e^{-q^2/2} &= -\partial_q + \frac{1}{2} [q^2, -\partial_q] + \frac{1}{8} [q^2, [q^2, -\partial_q]] + \dots \\ &= -\partial_q + q + \frac{1}{4} \underbrace{[q^2, q]}_{=0} + \dots \\ &= (q - \partial_q) \end{aligned}$$

gilt (wobei die zweite Beziehung sich aus dem BAKER-HAUSDORFF-Theorem, welches in den Übungsaufgaben (Blatt3) behandelt wurde, ergibt), folgt:

$$\begin{aligned} \psi_n(q) &= c_n (a^\dagger)^n e^{-q^2/2} \\ &= \frac{c_n}{\sqrt{2^n}} e^{-q^2/2} \left(e^{-q^2/2} (q - \partial_q) e^{q^2/2} \right) \cdot \underbrace{\left(e^{-q^2/2} (q - \partial_q) e^{q^2/2} \right) \dots \left(e^{-q^2/2} (q - \partial_q) e^{q^2/2} \right)}_{n\text{-Terme}} \cdot e^{-q^2} \\ &= \frac{c_n}{\sqrt{2^n}} e^{-q^2/2} \underbrace{\left(e^{q^2} (-\partial_q)^n e^{-q^2} \right)}_{=H(q)} \end{aligned}$$

Damit haben wir also das verifiziert, was wir bereits in §3.2.4.2 behauptet hatten.

E) Bemerkung:

- Man sagt der Zustand besteht aus n Schwingungsquanten.

- Wir kennen die folgenden Operatoren beim harmonischen Oszillator:
 - N heißt Besetzungszahloperator
 - a heißt Vernichtungsoperator
 - a^\dagger heißt Erzeugungsoperator
- Das Spektrum (d.h. die Menge der Eigenwerte) von N folgt alleine aus $[a, a^\dagger] = 1$
- Funktionale Formen der Lösungen $\psi_n(x)$ folgen aus den Darstellungen von a und a^\dagger als Differentialoperatoren im Ortsraum (d.h. $a = \left(\frac{x}{\lambda} + \lambda \frac{\partial}{\partial x}\right) \frac{1}{\sqrt{2}}$).
- Normierbare Lösungen ψ_n findet man auf dem algebraischen Weg auf Grund der Forderung $p = p^\dagger$.

3.2.5 Zusammenfassung eindimensionale Schrödinger-Gleichung

Abbildung 3.25: Zusammenfassung 1-dim SGL

Ein beliebiges reelles Potential $V(x)$ (s. Abbildung 3.25), das schnell genug gegen $V_\pm = V(x \rightarrow \pm\infty)$ geht, kann man in vier Bereiche (im Spektrum des HAMILTON-Operators) aufteilen:

$$\begin{array}{ll}
 I : & |E| > |V_\pm| \\
 II : & V_- < |E| < V_+ \\
 III : & V_{\min.} < |E| < V_- \\
 IV : & |E| < V_{\min.}
 \end{array}$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung $H\psi = E\psi$ mit dem HAMILTON-Operator $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2 + V(x)$ ist eine homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung mit den Fundamentallösungen ψ_1 & ψ_2 (ψ_i) sowie der allgemeinen Lösung als Superposition:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

mit komplexen Koeffizienten C_i , durch welche die Rand- & Normierungsbedingungen erfüllt werden.

3.2.5.1 Konjugation

Da der Hamiltonoperator H für reelle Potentiale reell ist, d.h. $H = H^*$, ist auch ψ^* , also die zu ψ konjugierte Funktion, Lösung, falls ψ Lösung von $H\psi = E\psi$ ist. Somit sind auch Real- und Imaginärteil getrennt von einander Lösungen, d.h.

$$\begin{aligned}
 \psi_r &= \frac{\psi + \psi^*}{2} \\
 \& \quad \psi_i &= \frac{i(\psi^* - \psi)}{2}
 \end{aligned}$$

sind Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung, oder eine von beiden ist identisch Null, falls ψ schon rein imaginär bzw. reell ist.

Somit genügt es also die reellen ψ_i und ψ_r zu betrachten.

3.2.5.2 Parität

Abbildung 3.26: Parität

Die zu $\psi(x)$ am Ursprung gespiegelte Funktion $\psi(-x)$ erhält man mit dem *Paritätsoperator* P durch:

$$P\psi(x) = \psi(-x) \quad (3.203)$$

Trivialerweise gilt für die doppelte Punktspiegelung:

$$P^2\psi(x) = P\psi(-x) = \psi(x)$$

da dies für alle ψ gilt, muss P^2 die Identität sein, d.h. $P^2 = 1$. Dies bedeutet für die Eigenwerte von P :

$$\boxed{\lambda_{\pm} = \pm 1}$$

was wir nun über die Eigenwertgleichung noch beweisen wollen:

$$\begin{aligned} P\psi &= \lambda\psi \\ \Leftrightarrow P^2\psi &= 1 \cdot \psi = \lambda^2\psi \\ \Rightarrow \lambda &= \pm 1 \end{aligned}$$

Somit sind die Eigenfunktionen zu P also symmetrisch, man spricht von *gerader Parität*, ($\psi_g : P\psi_g(x) = \psi_g(-x) = \psi_g(x)$) oder antisymmetrisch, man spricht von *ungerader Parität* ($\psi_u : P\psi_u(x) = \psi_u(-x) = -\psi_u(x)$).

Ein Potential heißt symmetrisch, falls $PV(x) = V(-x) = V(x)$ ist. Für jede Wellenfunktion $\psi(x)$ gilt dann:

$$\begin{aligned} PH\psi(x) &= P \underbrace{\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V(x)\psi(x) \right)}_{:=\varphi(x)} \\ &= P\varphi(x) = \varphi(-x) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \psi''(-x) + V(-x)\psi(-x) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \psi''(-x) + V(x)\psi(-x) \\ &= H\psi(-x) \\ &= HP\psi(x) \end{aligned}$$

Also ist bei symmetrischen Potentialen $PH = HP$ und damit verschwindet der Kommutator $[H, P]$, d.h. P & H kommutieren.

Angewendet auf die SCHRÖDINGER-Gleichung liefert dies uns:

$$\begin{aligned} PH\psi(x) &= HP\psi(x) = EP\psi(x) \\ \Rightarrow H\psi(-x) &= E\psi(-x) \end{aligned}$$

was so viel bedeutet wie:

Wenn $\psi(x)$ Lösung zur SCHRÖDINGER-Gleichung ist, dann auch $\psi(-x)$. Also sind $\psi_g = \frac{\psi(x)+\psi(-x)}{2}$ und $\psi_u(x) = \frac{\psi(x)-\psi(-x)}{2}$ entweder symmetrische/ antisymmetrische Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung oder verschwinden. (wie z.B. beim harmonischen Oszillator):

$$\begin{aligned} P\psi_g(x) &= \psi_g(x) \\ P\psi_u(x) &= -\psi_u(x) \end{aligned}$$

3.2.5.3 Spektrum von H & Eigenfunktionen

Abbildung 3.27: allgemeines Potential

Wir wollen nun die vier Bereiche des allgemeinen Potentials aus Abbildung (3.25) bzw. (3.27a-d) etwas genauer betrachten:

a) Im ersten Bereich ist $E > V_{\pm}$.

Die Fundamentallösung entspricht für das freie Teilchen einer ebenen Welle:

$$\psi_i(x \rightarrow \pm\infty) \longrightarrow A_i^{\pm} e^{ik_{\pm}x} + B_i^{\pm} e^{-ik_{\pm}x}$$

wobei A, B, k von E abhängen. Beliebige Randbedingungen für zwei unabhängige Eigenfunktionen sind für beliebige Energieeigenwerte $E > V_{\pm}$ lösbar. Beispielsweise gilt für ein von links einlaufendes Teilchen:

für $x \rightarrow -\infty$:

$$c_1 A_1^- + c_2 A_2^- = 1$$

sowie für $x \rightarrow \infty$:

$$c_1 B_1^+ + c_2 B_2^+ = 0$$

daraus kann man die Konstanten c_1 & c_2 berechnen. Man erhält also zwei unabhängige Eigenfunktionen zu jedem kontinuierlichen E .

b) Im zweiten Bereich ist $V_- < E < V_+$. Dann gilt für die Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi_i(x \rightarrow -\infty) &\longrightarrow A_i^- e^{ik_-x} + B_i^- e^{-ik_-x} \\ \psi_i(x \rightarrow \infty) &\longrightarrow A_i^- e^{\kappa_+x} + B_i^- e^{-\kappa_+x} \end{aligned}$$

Wegen der Normierbarkeit muss gelten:

$$c_1 A_1^+ + c_2 A_2^+ = 0$$

Diese Gleichung ist für die kontinuierlichen E lösbar, und legt das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ fest, somit gibt es in diesem Fall nur eine Eigenfunktion zum kontinuierlichen E .

c) Im dritten Bereich ist $V_{\min} < E < V_{\pm}$, was für die Lösungen bedeutet:

$$\psi_i(x \rightarrow \pm\infty) = A_i^{\pm} e^{\kappa_{\pm}x} + B_i^{\pm} e^{-\kappa_{\pm}x}$$

mit den Koeffizienten A, B, κ , die von E abhängen.

Die Normierbarkeitsbedingungen liefern:

für $x \rightarrow -\infty$:

$$c_1 B_1^- + c_2 B_2^- = 0$$

für $x \rightarrow +\infty$:

$$c_1 A_1^+ + c_2 A_2^+ = 0$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich auf Matrixschreibweise bringen:

$$\begin{pmatrix} B_1^- & B_2^- \\ A_1^+ & A_2^+ \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

Daraus erkennt man, dass also $c_1 = c_2 = 0$ gelten muss oder dass die Determinante der linken Matrix verschwinden muss, damit das Gleichungssystem erfüllt ist. Fordern wir, dass die Determinante verschwindet, so erhalten wir die Bedingung:

$$B_1^- A_2^+ - A_1^+ B_2^- = 0 \quad (3.204)$$

Diese Bedingung legt diskrete Werte von E fest (mit dem Eigenvektor $\begin{pmatrix} c_1^0 \\ c_2^0 \end{pmatrix}$).

In diesem Fall erhält man also nur eine Eigenfunktion zum diskreten Energieeigenwert E_n , die wir möglichst reell und symmetrisch oder antisymmetrisch wählen.

Für gebundene Wellenfunktionen gilt der:

Knotensatz:

Sei $V_{\min} < E_I < E_{II} < V_{\pm}$ mit den Eigenfunktionen ψ_I & ψ_{II} , dann liegt zwischen zwei Nullstellen (Knoten) von ψ_I mindestens eine Nullstelle von ψ_{II} .

Beweis:

Wir betrachten die WRONSKY-Determinante (s. Aufgabe 24):

$$\begin{aligned} \psi_{II}'' \psi_I - \psi_I'' \psi_{II} &= -(E_{II} - E_I) \psi_{II} \psi_I \\ &= \frac{d}{dx} (\psi_{II}' \psi_I - \psi_I' \psi_{II}) \\ \Rightarrow \int_a^b dx \frac{d}{dx} (\psi_{II}' \psi_I - \psi_I' \psi_{II}) &= -\psi_I' \psi_{II} \Big|_a^b \\ &= -\underbrace{(E_{II} - E_I)}_{>0} \int_a^b dx \psi_I \psi_{II} \\ &= \underbrace{-\psi_I'(a)}_{>0} \psi_{II}(b) + \underbrace{\psi_I'(a)}_{>0} \psi_{II}(a) \end{aligned}$$

Daraus folgt ein Widerspruch zur Annahme, dass $\psi_{II} \neq 0$ im Intervall (a, b) .

d) Zuletzt betrachten wir noch den Bereich mit $E < V_{\min}$:

Es reicht hier reelle ψ zu betrachten. Aus der SCHRÖDINGER-Gleichung folgt, dass ψ'' dasselbe Vorzeichen hat, wie $\psi(x) \forall x$. Somit finden wir hier keine normierbare Lösung.

3.3 Anschauliches zur statistischen Deutung der Wellenfunktion

Wir hatten die Wellenfunktion als Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung kennengelernt. Zum Beispiel als ebene Welle:

$$\psi(x,t) = C \cdot e^{i(\omega t - kx)} = C \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (3.205)$$

mit

$$E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.206)$$

Daraus folgt die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = \frac{\hbar}{2m} \cdot k^2 \quad (3.207)$$

was auf folgende Phasengeschwindigkeit der Welle führt (mit $v_T = \frac{p}{m} = v_{gruppe}$):

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p}{m} = \frac{1}{2} v_T \quad (3.208)$$

Daran sieht man, dass ebene Wellen als Ansatz wenig Sinn machen, um freie Teilchen zu beschreiben, da $v_{ph} \neq v_T$ ist und man das Teilchen entlang der Welle nicht lokalisieren kann.

3.3.1 Wellenpakete

Wellenpakete sind da besser geeignet, lokalisierte Teilchen zu beschreiben. Man schreibt:

$$\psi(x,t) = \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} c(k) \cdot e^{i(\omega t - kx)} dk \quad (3.209)$$

Für $\Delta k \ll k_0$ kommen nur Frequenzbeiträge in der Nähe von ω_0 zum Tragen, das bedeutet, dass wir nach TAYLOR entwickeln können:

$$\omega(k) = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} (k - k_0) + \dots \quad (3.210)$$

mit $\kappa = k - k_0$. Wir können damit ein bestimmtes Wellenpaket spezifizieren, für das ungefähr gilt:

$$c(k) \approx c(k_0) = \text{konst.} \quad (3.211)$$

Daraus folgt:

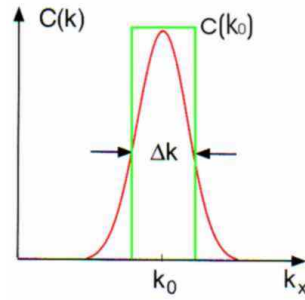


Abbildung 3.28: Näherung für Gaußsches Wellenpaket

$$\psi(x,t) = c(k_0) \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \cdot \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} e^{i \left(\left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t - x \right) \kappa} d\kappa \quad (3.212)$$

oder anders geschrieben:

$$\psi(x,t) = \underbrace{2c(k_0) \cdot \frac{\sin u \frac{\Delta k}{2}}{u}}_{A(x,t)} \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \quad (3.213)$$

wobei die Amplitude $A(x,t)$ ihr Maximum bei $u = 0$ hat. Diese Welle ist ein Paket, das sich mit der Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ fortbewegt. Für den Ort gilt dann:

$$x(t) = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} \cdot t = v_g \cdot t \quad (3.214)$$

Die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes ist damit

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p}{m} = v_T \quad (3.215)$$

welches somit genau der Teilchengeschwindigkeit entspricht. Diese Aussage macht offensichtlich mehr Sinn! Der Impuls ist hierbei über den Wellenvektor des Paketes k_0 gegeben. Doch wie breit ist nun dieses Paket? Es gilt:

$$\Delta x = \frac{4\pi}{\Delta k} \quad (3.216)$$

denn nur für dieses Raumgebiet ist die Wellenfunktion signifikant $\neq 0$:

$$\Delta x = \frac{4\pi}{\Delta k} > 2 \cdot \frac{2\pi}{k_0} = 2 \cdot \lambda_{DeBroglie} \quad (3.217)$$

Die Ortsverschmierung ist damit deutlich größer als die DEBROGLIE-Wellenlänge, wenn $\Delta k \ll k_0$ gilt.

3.3.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation

Wir haben bereits das Gauß-Wellenpaket kennengelernt:

$$c(k) = c_0 \cdot \exp \left[-\frac{a^2}{4} \cdot (k - k_0)^2 \right] \quad (3.218)$$

Damit ist die Wellenfunktion gegeben durch:

$$\psi(x,t) = c_0 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} \cdot e^{i\omega t - kx} dk \quad (3.219)$$

Normierung der Wellenfunktion ergibt für den Vorfaktor:

$$c_0 = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{\frac{3}{4}}} \quad (3.220)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ haben wir damit:

$$\psi(x,0) = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{x^2}{a^2}} \cdot e^{ik_0 x} \quad (3.221)$$

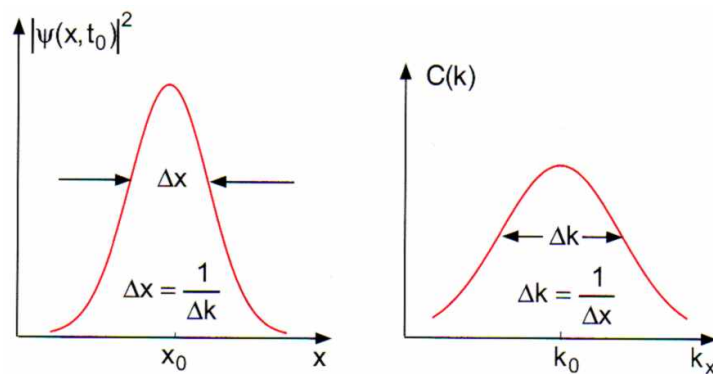


Abbildung 3.29: Gaußfunktion im Orts- und Impulsraum

Überraschenderweise ergibt sich damit immer für beliebige Wellenpakete:

$$\Delta x \cdot \Delta k \geq 1 \quad (3.222)$$

und genau 1 für die Gaußfunktion, bei welcher $\Delta x \cdot \Delta k$ minimal wird. Es gilt damit wegen $\Delta p = \Delta k \cdot \hbar$:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \quad (3.223)$$

Abbildung 3.30: Beugung am Spalt

Dies ist die berühmte Unschärferelation. Betrachten wir sie für die Beugung am Spalt: Bei kleinem θ gilt:

$$\theta = \frac{p_x}{p} \geq 2\pi \cdot \frac{\lambda}{b} \quad (3.224)$$

Wegen der Unschärferelation laufen Wellenpakete mit der Zeit auseinander. Die Impulsschärfe Δp entspricht der Unschärfe der Gruppengeschwindigkeit. Wenn x_0 die Breite des Paketes am Startpunkt ist, gilt nun:

$$\Delta v_g = \frac{\Delta p}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\hbar}{\Delta x_0} \quad (3.225)$$

Und damit ist

$$\Delta x = \Delta v_g t = \frac{\hbar}{\Delta x_0 m} \cdot t \quad (3.226)$$

3.3.3 Unschärferelation für Energie und Zeit

Wie genau können wir die Energie eines Teilchens messen, wenn wir die Messung über ein begrenztes Zeitintervall Δt ausführen? Betrachten wir das Wellenpaket als Überlagerung ebener Wellen im ω -Raum:

$$\psi(x,t) = \int_{\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}} c(\omega) \cdot e^{i(\omega t - kx)} d\omega \quad (3.227)$$

Hier können wir ebenfalls entwickeln:

$$k = k_0 + \left(\frac{dk}{d\omega} \right)_{\omega_0} \cdot (\omega - \omega_0) + \dots \quad (3.228)$$

Verwenden wir nun wieder die Abkürzung $u = t - \left(\frac{dk}{d\omega} \right) \cdot x$:

$$\psi(x,t) = 2c(\omega_0) \cdot \frac{\sin u \cdot \Delta\omega}{u} \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \quad (3.229)$$

Damit folgt nach dem gleichen Gedankengang wie oben:

$$\Delta\omega \cdot \Delta t \geq 2\pi \quad (3.230)$$

und damit mit $\Delta E = \hbar \Delta \omega$:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h \quad (3.231)$$

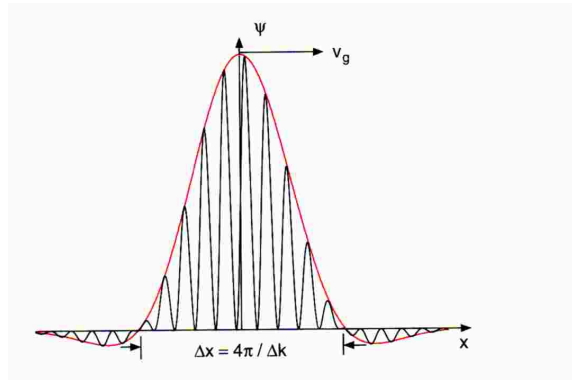


Abbildung 3.31: Wellenpaket als Überlagerung ebener Wellen

3.4 Formaler Rahmen der Quantenmechanik

3.4.1 Hilbertraum der Quantenzustände

Motivation: Bisher wurde ein physikalischer Zustand durch eine Wellenfunktion $\psi(x)$ oder $\varphi(p)$ mit $\varphi(p) = \tilde{\psi}(k = \frac{p}{\hbar})$. Beide Darstellungen enthalten die selbe Information, weil die Abbildung $\psi(x) \leftrightarrow \tilde{\psi}(k)$ eindeutig und immer umkehrbar ist. Zum Beispiel gilt für die Norm:

$$1 = \int dx |\psi(x)|^2 = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} |\varphi(p)|^2 \quad (3.232)$$

Die Idee ist nun, dass dem Zustand des quantenmechanischen Systems ein Vektor $|\psi\rangle$ zugeordnet wird. Dabei ist das ψ ein Label für Zustände in einem Vektorraum, so dass $\psi(x)$ (oder $\varphi(p)$) eine Darstellung in einer spezieller Basis ($\psi(x)$, Ortsbasis oder $\varphi(p)$, Impulsbasis) ist. Norm bedeutet hier:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (3.233)$$

Das Prinzip der Superposition von Wellenfunktionen und die Linearität der SCHRÖDINGER-Gleichung bedingen, dass der Vektorraum ein linearer Vektorraum sein muss.

Die Vorteile davon sind:

- Rechnung in Orts-, Impuls- oder sonstiger bequemer Basis ist genau so möglich wie in einer koordinatenfreien Basis.
- Operatoren können als Matrizen formuliert werden.
- Der Formalismus ist auch auf quantenmechanische Systeme anwendbar, die kein klassisches Analogon haben, wie z.B. der Spinfreiheitsgrad der Elektronen.

Nachteile sind:

- An den Lösungen des harmonischen Oszillators, der unendlich viele unabhängige Eigenfunktionen besitzt, kann man erkennen, dass der Vektorraum unendlichdimensional ist.
- Wir haben ein Konvergenzproblem bei Skalarprodukten:

$$a^* \cdot b = \sum_{i=1}^{\infty} a_i^* b_i \quad (3.234)$$

Dies zeigt sich in der fehlenden Normierbarkeit der ebenen Welle.

3.4.1.1 Bra- und Ket-Vektoren

Ein System befindet sich in einem Zustand beschrieben durch $|\psi\rangle$, wobei alle möglichen $|\psi\rangle$ einen komplexen Vektorraum bilden. Das heißt wenn $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ Vektoren sind, ist auch

$$\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \quad \text{mit} \quad \lambda_i \in \mathbb{C} \quad (3.235)$$

ein Vektor im Vektorraum. Lineare Superposition von Zuständen um Interferenz zu beschreiben ist möglich. Dieser Vektorraum besitze eine Basis, also eine Menge $\{|\psi_n\rangle\}$ für $n = 1, 2, \dots$, abzählbar unendlich vieler linear unabhängiger Vektoren. Es gilt also:

$$\sum a_n|\psi\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad a_0 = a_1 = \dots = 0 \quad (3.236)$$

Damit kann jedes $|\psi\rangle$ aus dem Vektorraum geschrieben werden als

$$|\psi\rangle = \sum_n^{\infty} a_n|\psi_n\rangle = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.237)$$

wobei die erste Komponente des Vektors (a_0) zu $|\psi_0\rangle$ etc. und die i .te Komponente (a_i) zu $|\psi_i\rangle$ gehört.

Dem Zustand $|\psi\rangle$ werden komplexe Zahlen (letztlich Messwerte) durch lineare Abbildungen $f_\chi(|\psi\rangle)$ zugewiesen. Die f sind linear, weil gilt:

$$f_\chi(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1 f_\chi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2 f_\chi(|\psi_2\rangle) \quad (3.238)$$

Die f_χ bilden selbst einen linearen Vektorraum, das heißt

$$f_{\lambda_1\chi_1 + \lambda_2\chi_2}(|\psi\rangle) = \lambda_1^* f_{\chi_1}(|\psi\rangle) + \lambda_2 f_{\chi_2}(|\psi\rangle) \quad (3.239)$$

Nach DIRAC schreibt man kurz:

$$f_\chi = \langle\chi| \quad (3.240)$$

und definiert die Abbildung durch den Wert des Skalarproduktes;

$$f_\chi(|\psi\rangle) = \langle\chi|\psi\rangle \quad (3.241)$$

Damit haben wir einen dualen Vektorraum der Abbildung f_χ . Hierzu benötigen wir ein Skalarprodukt $\langle\chi|\psi\rangle$, welches die Standardeigenschaften der Skalarprodukte erfülle wie z.B. Linearität oder:

$$\langle\chi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\chi\rangle \in \mathbb{C} \quad (3.242)$$

und speziell:

$$\langle \psi | \psi \rangle \geq 0 \quad (3.243)$$

0 soll das Skalarprodukt genau dann ergeben, wenn $|\psi\rangle = 0$ ist. Nach DIRAC nennt man diese Vektoren nach dem englischen Wort bracket Bra- und Ket-Vektoren:

$$\underbrace{\langle \chi |}_{\text{Bra}} \underbrace{|\psi\rangle}_{\text{Ket}} \quad (3.244)$$

Damit die obigen Gleichungen konsistent sind, muss es eine Abbildung der Ket-Vektoren auf die Bra-Vektoren geben, die antilinear ist und lautet:

$$\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \rightarrow \langle \psi_1 | \lambda_1^* + \langle \psi_2 | \lambda_2^* \quad (3.245)$$

Diese Abbildung existiere und man nennt sie duale Korrespondenz. Wichtige spezielle Beispiele sind:

$$\langle x | \psi \rangle = \langle \psi | x \rangle^* = \psi(x) \in \mathbb{C} \quad (3.246)$$

Dem Zustand $|\psi\rangle$ wird am Ort x die Wellenfunktion $\psi(x)$ zugewiesen. Hier wird der Zustand $|\psi\rangle$ in Ortsbasis ausgewertet. Analog:

$$\langle p | \psi \rangle = \varphi(p) \in \mathbb{C} \quad (3.247)$$

Hier ist $\varphi(p)$ der Zustand $|\psi\rangle$ in Impulsdarstellung und dies entspricht der Impulswellenfunktion.

Weitere allgemeine Beispiele:

- $\langle \chi | \psi \rangle$ ist die Länge der Projektion von $|\psi\rangle$ auf $|\chi\rangle$
- $\langle x | p \rangle = e^{\frac{ipx}{\hbar}}$ ist der Zustand mit dem Impuls p in Ortsdarstellung.
- $\langle p | x \rangle = \langle x | p \rangle = e^{-\frac{ipx}{\hbar}}$

Bemerkung: Bei $\langle x | \psi \rangle$ sagt man, dass der Zustand $|\psi\rangle$ die Entwicklungskoeffizienten $\psi(x)$ in der Ortsbasis $\{\langle x | \}$ besitzt.

Ausblick: Beim Beispiel des harmonischen Oszillators ist $|n\rangle$ der Eigenzustand des n -ten Niveaus. Eigenzustand heißt also:

$$N |n\rangle = n |n\rangle \quad (3.248)$$

Vergleichen wir das mit

$$N \psi_n(x) = n \psi_n(x) \quad (3.249)$$

mit N als dem Besetzungszahloperator in Ortsdarstellung:

$$N = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{m\omega^2}{2} x^2 + \frac{-\hbar^2 \partial_x^2}{2m} - \frac{1}{2} \right) \quad (3.250)$$

Die Frage ist nun, wie kommen wir hierhin zurück?

$$\begin{aligned} N |n\rangle &= n |n\rangle \\ \langle x| N |n\rangle &= n \langle x|n\rangle = n \psi_n(x) \end{aligned} \quad (3.251)$$

Über die linke Seite kommen wir zu:

$$\begin{aligned} \langle x| N |n\rangle &= \int dx' \langle x| N |x'\rangle \psi_n(x') \\ \underbrace{1}_{1} &= \int dx' |x\rangle \langle x'| \end{aligned} \quad (3.252)$$

Dabei ist $\langle x| N |x'\rangle$ das Matrixelement von N in Ortsdarstellung. So kommen wir also zur alten SCHRÖDINGER-Gleichung in Ortsdarstellung. Zu anderen Darstellungen kommt man, da gilt:

$$\langle n'| a |n\rangle = \sqrt{n} \delta_{n(n'+1)} \quad (3.253)$$

Die Matrix-Darstellung eines Operators im Basissystem, das zum Besetzungszahloperator gehört (sprich in der Menge aller seiner Eigenzustände $\{|n\rangle\}$) werden wir definieren über:

$$\langle n'| a |n\rangle = \int dx \psi_{n'}(x) a \psi_n(x) \quad \text{mit} \quad a = \left(\frac{x}{\lambda} + \frac{i\lambda}{\hbar} p \right) \quad (3.254)$$

Also ist die Matrix zu den $\langle n'| a |n\rangle$ nichts anderes als

$$\begin{pmatrix} \langle 0| a |0\rangle & \langle 0| a |1\rangle & \cdots \\ \langle 1| a |0\rangle & \langle 1| a |1\rangle & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.255)$$

Wiederholung:

- Mit der reduzierten Koordinate $q = \frac{x}{\lambda}$ lautet die SCHRÖDINGER-Gleichung :

$$[\partial_q^2 + (\varepsilon - q^2)] \psi(q) = 0$$

- Aus obiger SCHRÖDINGER-Gleichung bekommt man:

$$\langle q|H|q^2\rangle = (\partial_q^2 + (\varepsilon - q^2)) \delta(q - q^2)$$

- Außerdem gilt für den HAMILTON-Operator:

$$H = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right)$$

Damit folgt:

$$N|n\rangle = n|n\rangle = a^\dagger a|n\rangle$$

- Schon mit der "alten" Notation hatten wir gesehen, dass $a\psi_n(x) = c\psi_{n-1}(x)$. In der "neuen" Notation lautet dies:

$$a|n\rangle = c|n-1\rangle$$

3.4.1.2 Orthonormalbasis

Es wird sich als nützlich erweisen, eine *Orthonormalbasis* (ONB) einzuführen.

Definition:

Eine Menge $\{|n\rangle\}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$ linear unabhängiger Vektoren, deren "lineare Hülle" (d.h. alle möglichen Linearkombinationen):

$$\sum_n a_n |n\rangle$$

mit $a_n \in \mathbb{C}$, den Vektorraum aufspannt, heißt Orthonormalbasis, wenn die Vektoren zueinander orthogonal sind, d.h. wenn sie erfüllen:

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} \tag{3.256}$$

Eine solche Orthonormalbasis existiert nach dem Postulat. (Genauer gesagt, existiert sie, weil wir die Existenz einer Basis gefordert hatten und das SCHMIDT'sche Orthonormierungsverfahren diese Basis orthonormal macht.)

Eine solche ONB ist deshalb nützlich, weil wir damit jeden Zustand $|\psi\rangle$ schreiben können als:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \tag{3.257}$$

wobei:

$$\langle n|\psi\rangle = \sum_{n'} c_{n'} \langle n|n'\rangle = c_n$$

Das System der Basisvektoren $\{|n\rangle\}$ heißt *vollständig*. Die Entwicklungskoeffizienten c_n werden FOURIER-Koeffizienten genannt.

Der Zustand lässt sich also schreiben als:

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle \underbrace{\langle n|}_{=1} |\psi\rangle \tag{3.258}$$

$\sum |n\rangle\langle n| = 1$ ist ein Operator (spezielle *Dyade*.)

Es gibt somit eine "dyadische" Zerlegung der Eins. Man nennt diese auch Vollständigkeitsrelation, wobei diese spezielle Dyade auch häufig "äußeres Produkt" genannt wird. Betrachten wir nun speziell:

$$P_n = |n\rangle\langle n| \quad (3.259)$$

Dies ist ein Projektionsoperator, welcher den Zustandsvektor $|\psi\rangle$ in Richtung des Basisvektors $|n\rangle$ projiziert, also parallel zu $|n\rangle$ macht:

$$\langle P_n|\psi\rangle = \underbrace{\langle n|\psi\rangle}_{\in\mathbb{C}} |n\rangle$$

Definition:

Ein Projektionsoperator P_n ist hermitesch, wenn $P_n^\dagger = P_n$ und erfüllt:

$$P_n^2 = P_n$$

Beweis:

$$P_n^2 = |n\rangle\langle n|n\rangle\langle n| = |n\rangle 1 \langle n| = P_n$$

Die Zerlegung der Eins lautet also:

$$1 = \sum_n P_n \quad (3.260)$$

Bemerkung:

Alle bisherigen Eigenschaften sind bereits aus der linearen Algebra bekannt für Vektorräume endlicher Dimension ($d < \infty$). Selbst für einen unendlich-dimensionalen Vektorraum ($d = \infty$) ist die einzige mathematische Einschränkung das Gleichheitszeichen in $\psi = \sum_n c_n |n\rangle$. Die Gleichheit bedeutet hier nicht, dass in der Ortsbasis gilt:

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x) = \sum_n c_n \langle x|n\rangle = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

Was ja bedeuten würde, dass die Folge:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N c_n \psi_n(x) = \psi(x)$$

konvergieren sollte. Dies gilt für $d = \infty$ aber nicht notwendig im Sinne der bekannten punktweisen oder gleichmäßigen Konvergenz, sondern Konvergenz gilt hier nur im Sinne definiert durch das Skalarprodukt:

$$|\varphi_n\rangle := |\psi\rangle - \sum_n c_n |n\rangle$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 0$$

Im Skalarprodukt geben also $|\psi\rangle$ und $\sum_n c_n |n\rangle$ das selbe Ergebnis, dies reicht für die Quantenmechanik, und deshalb schreibt man:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

3.4.1.3 Norm

Das Skalarprodukt definiert eine Norm:

$$\|\psi_1 - \psi_2\| = \sqrt{\langle \psi_1 | -\psi_2 | \psi_1 - \psi_2 \rangle} = \sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (3.261)$$

mit:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | &= \langle \psi_1 | - \langle \psi_2 | \\ | \varphi \rangle &= | \psi_1 \rangle - | \psi_2 \rangle \end{aligned}$$

Diese Norm erfüllt die SCHWARZ'sche Ungleichung und die Dreiecksungleichung:

$$\| \langle \chi | \psi \rangle \| \leq \| \chi \| \cdot \| \psi \| \quad (3.262)$$

$$\| \chi + \psi \| \leq \| \chi \| + \| \psi \| \quad (3.263)$$

und bestimmt auch selber das Skalarprodukt über:

$$\langle \chi | \psi \rangle = \frac{1}{4} \{ \| \chi + \psi \|^2 + \| \chi - \psi \|^2 + i \| \chi - i\psi \|^2 - i \| \chi + i\psi \|^2 \} \quad (3.264)$$

Diese Formel lässt sich einfach durch Einsetzen beweisen.

Fazit:

Um ein beliebiges Skalarprodukt $\langle \chi | \psi \rangle$ zu kennen, genügt es alle (d.h. genau vier) Längen von Vektoren $\| \xi \|$ mit $|\xi\rangle = \alpha |\psi\rangle + \beta |\chi\rangle$ zu kennen.

3.4.1.4 Konvergenz von Folgen

Erinnerung:

Eine CAUCHY-Folge $|\psi^{(i)}\rangle$ aus dem Vektorraum VR (mit $i = 1, 2, \dots$ erfüllt:

$$\| \psi^{(i)} - \psi^{(j)} \| \longrightarrow 0$$

für $i, j \rightarrow \infty$.

Definition:

Eine Folge $|\psi^{(i)}\rangle$ konvergiert *im Mittel* (d.h. *in Norm*) gegen einen Wert $|\psi\rangle$ im Vektorraum V , wenn es zu jedem $\varepsilon > 0$ ein $N(\varepsilon)$ gibt, so dass für alle $i > N(\varepsilon)$ gilt:

$$\| \psi^{(i)} - \psi \| < \varepsilon$$

Bemerkung:

Während in endlich dimensionalen Vektorräumen ($d < \infty$) jede CAUCHY-Folge konvergiert, stimmt dies im unendlich dimensionalen Vektorraum nicht unbedingt.

Hierzu geben wir ein Gegenbeispiel:

Wir betrachten den Raum C der auf $x \in [-1, 1]$ stetigen Funktionen $f(x)$ mit $f(-1) =$

$f(1)$. Dies ist ein Vektorraum und auf ihm ist die Folge der Potenzen $f^n(x) = |x|^n$ definiert und diese Folge liegt in C . Allerdings gilt:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f^n(x) = f^\infty(x) \longrightarrow \begin{cases} 0 & |x| < 1 \\ 1 & x = \pm 1 \end{cases}$$

Die $f^n(x)$ sind eine CAUCHY-Folge, aber trotzdem ist $f^\infty(x) \notin C$ da diese Grenzwertfunktion nicht stetig ist.

Um solche Probleme auszuschließen definieren wir HILBERT-Räume.

3.4.1.5 Hilbertraum \mathcal{H}

Definition:

Ein Vektorraum \mathcal{H} (mit Dimension d , wobei häufig $d = \infty$) der bezüglich der vom Skalarprodukt gegebenen Metrik (d.h. die Abstände werden durch die Norm $\|\chi - \psi\| = \sqrt{(\langle \psi | - \langle \chi |)(| \psi \rangle - | \chi \rangle)}$ gemessen) "vollständig" ist (sprich jede CAUCHY-Folge konvergiert gegen ein Element von \mathcal{H}) und der eine Orthonormalbasis besitzt (d.h. es gibt eine Menge $\{|n\rangle\}$ mit $\sum_n^N c_n |n\rangle \longrightarrow |\psi\rangle \in \mathcal{H}$ - Konvergenz in der Norm für $N \rightarrow \infty$ - kurz $|\psi\rangle = \sum_n^\infty c_n |n\rangle$ mit $c_n = \langle n | \psi \rangle$) heißt ("seperabler") **Hilbert-Raum**.

I. Axiom der Quantenmechanik

Alle möglichen Zustände eines quantenmechanischen Systems bilden einen Hilbertraum \mathcal{H} .

Bemerkungen:

- Jeder endlich dimensionale Vektorraum ist ein Hilbertraum.
- Der einfachste Hilbertraum ist das Zwei-Niveau-System mit $d = 2$ und $\{|n\rangle\} = \{|0\rangle, |1\rangle\}$. Beispiele hierfür sind:
 - Tunnelniveau Duplett (s. Übungsaufgabe 22)
 - Betrachtung von nur zwei Niveaus des harmonischen Oszillators
 - Spin des Eletrons mit $\{|n\rangle\} = \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ d.h. "spin-up" und "spin-down"
- Orthonormalbasis bedeutet Vollständigkeitsrelation:

$$1 = \sum_n |n\rangle \langle n|$$

3.4.2 Lineare Operatoren und Matrixdarstellungen

3.4.2.1 Lineare Operatoren

Ein Operator bildet einen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ auf einen Zustandsvektor $|\chi\rangle$ ab:

$$A|\psi\rangle = |\chi\rangle \tag{3.265}$$

Linear ist er dann, wenn gilt:

$$A(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1 A|\psi_1\rangle + \lambda_2 A|\psi_2\rangle \quad (3.266)$$

Für Summe und Produkt gilt:

$$(A + B)|\psi\rangle = A|\psi\rangle + B|\psi\rangle \quad \text{sowie} \quad BA|\psi\rangle = B|\chi\rangle \quad (3.267)$$

Es gibt einen Einsoperator:

$$\mathbf{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \text{für} \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (3.268)$$

Bemerkung: Falls der Hilbertraum unendlichdimensional ist, kann die Menge der $\{|\psi_n\rangle\}$, d.h. der Definitionsbereich oder die Domäne D , auf denen der Operator A definiert ist, also $\|A|\psi_n\rangle\| < \infty$, kleiner sein als der ganze \mathcal{H} . Der Wertebereich, d.h. die Menge der $\{A|\psi_n\rangle\}$, kann eine echte Teilmenge von \mathcal{H} sein. Letzteres ist natürlich auch für $d < \infty$ möglich.

Für den Kommutator gilt: A und B vertauschen in der Regel nicht. Falls doch $[A, B] = 0$ gilt, sagt man, A und B kommutieren.

Die Eigenwertgleichung sieht folgendermaßen aus:

$$A|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle \quad (3.269)$$

wobei a der Eigenwert ist und $|\psi_a\rangle$ der zugehörige Eigenzustand. Entartung bedeutet nun, dass es zu einem Eigenwert a mehrere $|\psi_a^{(i)}\rangle$ gibt mit

$$A|\psi_a^{(i)}\rangle = a|\psi_a^{(i)}\rangle \quad \text{für} \quad i = 1, \dots, \nu \quad (3.270)$$

wobei ν der Entartungsgrad ist.

3.4.2.2 Adjungierte Operatoren

Gemäß der dualen Korrespondenz $|\psi\rangle \leftrightarrow \langle\psi|$ finden wir, dass für

$$|\chi\rangle = A|\psi\rangle \quad (3.271)$$

auch ein Bra-Vektor existieren muss, für den gilt:

$$\langle\chi| = \langle A\psi| \quad (3.272)$$

Da die Bra-Vektoren einen linearen Vektorraum (den Dualraum) bilden, schreiben wir die lineare Abbildung:

$$\langle \chi | = \langle A \psi | = \langle \psi | A^\dagger \quad (3.273)$$

und definieren über diese Beziehung den adjungierten Operator A^\dagger . Die Abbildung (Duale Korrespondenz) $A \leftrightarrow A^\dagger$ existiert für alle \mathcal{H} , nur oft sind die Domänen unterschiedlich. dies stellt zwar ein großes technisches Problem dar, wir ignorieren es jedoch.

Damit folgt für das Skalarprodukt:

$$\langle \varphi | \chi \rangle = \langle \varphi | A \psi \rangle = \langle \chi | \varphi \rangle^* \quad (3.274)$$

Also gilt:

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \langle \psi | A^\dagger | \varphi \rangle^* \quad (3.275)$$

für alle ψ und φ im \mathcal{H} .

Einige Regeln zum Adjungieren:

- $(cA)^\dagger = c^* A^\dagger$ mit $c \in \mathbb{C}$
- $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$
- $(A^\dagger)^\dagger = A$

3.4.2.3 Dyadische Zerlegung eines Operators

Mit der Orthonormalbasis kann jeder Operator zerlegt werden. Dies geschieht durch Einschieben der dyadischen $1 = \sum_n |n\rangle\langle n|$:

$$A = \sum_{n,n'} |n\rangle\langle n| A |n'\rangle\langle n'| = \sum_{n,n'} \langle n| A |n'\rangle |n\rangle\langle n'| \quad (3.276)$$

wobei $A_{nn'}$ das Matrixelement $\langle n| A |n'\rangle \in \mathbb{C}$ des Operators A in der Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ ist.

Für den Adjungierten Operator gilt:

$$A^\dagger = \sum_{n,n'} \langle n| A^\dagger |n'\rangle |n\rangle\langle n'| = \sum_{n,n'} \langle n'| A |n\rangle^* |n\rangle\langle n'| \quad (3.277)$$

Für das adjungierte Matrixelement gilt:

$$\langle n'| A |n\rangle^* = A_{nn'}^\dagger = (A_{n'n})^* \quad (3.278)$$

Mit der Darstellung von $|\psi\rangle$ in der Orthonormalbasis ergibt sich:

$$|\varphi\rangle = A|\psi\rangle = \sum_{n,n',n''} \langle n|A|n'\rangle |n\rangle \langle n'|c_{n''}|n''\rangle = \sum_{n,n'} \langle n|A|n'\rangle |n\rangle c_{n'} = \sum_n C_n |n\rangle \quad (3.279)$$

Es folgt also:

$$C'_n = \sum_{n'} \langle n|A|n'\rangle c_{n'} \quad (3.280)$$

wobei die C'_n die Entwicklungskoeffizienten von $|\varphi\rangle$ und die $c_{n'}$ die Entwicklungskoeffizienten von $|\psi\rangle$ sind. Wir haben also das Fazit: Jede Gleichung $|\varphi\rangle = A|\psi\rangle$ kann als Gleichung

$$\begin{pmatrix} \text{Vektor} \\ \infty - \text{dim.} \end{pmatrix} = \text{Matrix} \cdot \begin{pmatrix} \text{Vektor} \\ \infty - \text{dim.} \end{pmatrix} \quad (3.281)$$

geschrieben werden. Die Matrix ist somit die Darstellung des Operators in der ONB. Dies gilt, weil wir die Existenz einer ONB für \mathcal{H} gefordert haben.

Basiswechsel und unitäre Operatoren:

Jede Transformation in \mathcal{H} , $|\psi'\rangle = U|\psi\rangle$ und $|\varphi'\rangle = U|\varphi\rangle$, die den Wert des Skalarproduktes erhält:

$$\langle \varphi'|\psi'\rangle = \langle U\varphi|U\psi\rangle = \langle \varphi|U^\dagger U|\psi\rangle = \langle \varphi|\psi\rangle \quad (3.282)$$

ist gegeben durch eine unitäre Transformation, weil $U^\dagger U = 1$ ist, und damit $U^\dagger = U^{-1}$. Zu bemerken bleibt hier, dass für $d = \infty$ eine Linksinverse existieren kann, obwohl keine Rechtsinverse existiert. Dieses Problem ignorieren wir ebenfalls.

Entwicklung in ONB ($|\psi\rangle = \sum c_n |n\rangle$):

$$\begin{aligned} \langle \varphi|U^\dagger U|\psi\rangle &= \sum_{n,n',n''} \langle \varphi|n\rangle \langle n|U^\dagger|n'\rangle \langle n'|U|n''\rangle \langle n''|\psi\rangle \\ &\stackrel{!}{=} \sum_{n,n''} \langle \varphi|n\rangle \langle n''|\psi\rangle \end{aligned} \quad (3.283)$$

Also muss $U_{n,n'}$ eine unitäre Matrix sein, für die gilt:

$$\delta_{nn'} = \sum_{n''} U_{n''n}^* U_{n''n'} \quad (3.284)$$

$$\text{weil} \quad \langle n|U^\dagger|n'\rangle = \langle n'|U|n\rangle^* \quad (3.285)$$

Zum Verhalten von Operatoren - es soll sein:

$$\langle \varphi|A|\psi\rangle = \langle \varphi'|A'|\psi'\rangle \quad (3.286)$$

und dadurch wird A' definiert, denn

$$\langle \varphi' | A' | \psi' \rangle = \langle \varphi | U^\dagger A' U | \psi \rangle \quad (3.287)$$

daraus folgt:

$$U^\dagger A' U = A \quad (3.288)$$

Und damit haben wir die Relation:

$$A' = U A U^{-1} = U A U^\dagger \quad (3.289)$$

Dies folgt als Transformationsgesetz für Matrizen. Die Komponenten sind also:

$$A'_{nn'} = \sum_{n''n'''} U_{nn''} A_{n''n'''} U_{n''n'''}^* \quad (3.290)$$

Ein Basiswechsel wird durch eine unitäre Transformation erzeugt. Seien $\{|n\rangle\}$ und $\{|\tilde{m}\rangle\}$ zwei unterschiedliche ONB im \mathcal{H} , mit der Vollständigkeitsrelation

$$1 = \sum_n |n\rangle\langle n| = \sum_m |\tilde{m}\rangle\langle \tilde{m}| \quad (3.291)$$

Also gilt:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_m c_m |\tilde{m}\rangle = \sum_m c_n \langle \tilde{m}|n\rangle |\tilde{m}\rangle = \sum_{mn'} c_n \langle \tilde{m}|n\rangle \langle n'|\tilde{m}\rangle |n'\rangle \quad (3.292)$$

Daraus folgt:

$$\sum_m \langle n'|\tilde{m}\rangle \langle \tilde{m}|n\rangle = \delta_{nn'} = \sum_m \langle \tilde{m}|n'\rangle^* \langle \tilde{m}|n\rangle \quad (3.293)$$

Also ist die Transformationsmatrix $\tilde{U}_{nm} = \langle n|\tilde{m}\rangle$ mit

$$|n\rangle = \sum_m \langle \tilde{m}|n\rangle |\tilde{m}\rangle = \sum_m U_{mn}^* |\tilde{m}\rangle \quad (3.294)$$

unitär, da gilt:

$$\delta_{nn'} = \sum_m \tilde{U}_{mn}^* \tilde{U}_{mn'} \quad (3.295)$$

\tilde{U}_{nm} beschreibt also den Basiswechsel.

3.4.2.4 Spektrale Zerlegung und Eigenwerte

Ein Operator A heißt diagonalisierbar, wenn es eine ONB $\{|a_n\rangle\}$ von \mathcal{H} gibt, so dass der Operator A die Eigenwertgleichungen besitzt:

$$A|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle \quad (3.296)$$

Hierbei sind die $a_n \in \mathbb{C}$ die Eigenwerte und $|a_n\rangle$ die Eigenzustände. In dieser ONB hat A eine einfache Zerlegung. Seine Matrix ist diagonal:

$$A_{nn'} = a_n \delta_{nn'} = \langle a_n | A | a_{n'} \rangle = \langle a_n | a_{n'} \rangle a_n = \delta_{nn'} a_n \quad (3.297)$$

Die dyadische Zerlegung von A in dieser Basis lautet:

$$A = \sum_n a_n |a_n\rangle \langle a_n| \quad (3.298)$$

Beispiel:

Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators sind Eigenzustände zu H & N :

$$\begin{aligned} H|n\rangle &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle \\ N|n\rangle &= n|n\rangle \end{aligned}$$

Satz:

Jeder normale Operator A , d.h. $AA^\dagger = A^\dagger A$ also $[A, A^\dagger] = 0$, ist für endliche Dimensionen ($d < \infty$) diagonalisierbar.

Der Beweis zu diesem Satz wird in der linearen Algebra vollzogen.

Bemerkungen:

- Bei Entartung gibt es verschiedene Eigenzustände $|a_n^{(i)}\rangle$ zum Eigenwert a_n :

$$A|a_n^{(i)}\rangle = a_n|a_n^{(i)}\rangle$$

mit $i = 1, \dots, \nu$. Diese können mit dem Verfahren von E. SCHMIDT orthonormalisiert werden.

- Wie später (§3.4.9) betrachtet werden wird, ist für $d = \infty$ die Existenz von Eigenzuständen nicht mehr gesichert.
- Eine Funktion eines Operators $f(A)$, welcher durch die TAYLOR-Reihe definiert ist, lautet in der Eigen-Orthonormalbasis:

$$f(A) = \sum_n f(a_n) |a_n\rangle \langle a_n| \quad (3.299)$$

Dabei ist $f(a_n)$ eine Funktion der komplexen Variablen a_n .

3.4.2.5 Hermitesche Operatoren

Wir verwenden hier hermitesch und selbstadjungiert synonym (was für $d = \infty$) allerdings nicht ganz korrekt ist.

Ein hermitescher/selbstadjungierter Operator A erfüllt für alle $|\psi\rangle$ & $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$:

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \langle \psi | A | \varphi \rangle^*$$

also gilt $A = A^\dagger$ und wie zuvor erwähnt, ist dann A diagonalisierbar (für endlichdimensionale Räume $d < \infty$) mit der Eigenbasis $\{|a_n\rangle\}$.

Satz:

Folgende Aussagen sind identisch (und bedingen sich gegenseitig):

- Ein Operator A ist hermitesch
- Alle a_n sind reell
- Alle Erwartungswerte $\langle A \rangle := \langle \psi | A | \psi \rangle$ sind reell für alle $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$

Im Folgenden soll dafür ein Beweis geliefert werden:

Mit dem Projektor $P_{a_n} = |a_n\rangle\langle a_n|$ lautet die Spektralzerlegung des Operators A :

$$A = \sum_n a_n |a_n\rangle\langle a_n| = \sum_n a_n P_n$$

Da die Zustände $\{|a_n\rangle\}$ eine Orthonormalbasis bilden, kann ein beliebiger Zustand $|\psi\rangle$ geschrieben werden als:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle$$

Daraus folgt für den Erwartungswert von A :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi | A | \psi \rangle \\ &= \sum_{n, n', n''} c_n^* \underbrace{\langle a_n | a_{n'} \rangle}_{=\delta_{nn'}} a_{n'} \underbrace{\langle a_{n'} | a_{n''} \rangle}_{=\delta_{n'n''}} c_{n''} \\ &= \sum_n c_n^* a_n c_n \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle A \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n}$$

wobei $c_n = \langle a_n | \psi \rangle$ (d.h. die c_n sind die FOURIER-Koeffizienten des Zustands $|\psi\rangle$ in der Basis $\{|a_n\rangle\}$.) Daraus zeigt man, dass der Mittelwert $\langle A \rangle$ dann und nur dann reell ist, wenn alle a_n reell sind.

Ohne Beweis geben wir hier die sogenannte *Polarisierungsformel* an:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\alpha=1}^4 \underbrace{\langle \zeta_\alpha | A | \zeta_\alpha \rangle}_* U_\alpha \quad (3.300)$$

mit:

$$\begin{aligned} |\zeta_1\rangle &= |\varphi\rangle + |\psi\rangle & U_1 &= 1 \\ |\zeta_2\rangle &= |\varphi\rangle - |\psi\rangle & U_2 &= -1 \\ |\zeta_3\rangle &= |\varphi\rangle - i|\psi\rangle & U_3 &= i \\ |\zeta_4\rangle &= |\varphi\rangle + i|\psi\rangle & U_4 &= -i \end{aligned}$$

* haben wir schon für $\alpha = 1 \& 2$ diskutiert, dies muss reell sein, da es nichts anderes als der Erwartungswert des Operators A im Zustand $|\zeta_\alpha\rangle$ ist. Für 3 & 4 bleibt nur der Realteil übrig.

Wegen dieser Polarisierungsformel genügt es zum Beweis, dass A hermitesch ist, zu zeigen, dass $\langle\psi|A|\psi\rangle \in \mathbb{R}$ für alle $|\psi\rangle$ ist.

Bemerkungen:

- Aus Aufgabe 32a) wissen wir, dass Zustände $|a_n\rangle$ eines hermiteschen Operators A zu unterschiedlichen Eigenwerten $a_n \neq a_{n'}$ zueinander orthogonal sind: $\langle a_n | a_{n'} \rangle = 0$.
- Für $d = \infty$ ist die Existenz von Eigenzuständen nicht sicher.
- In einer beliebigen Orthonormalbasis gehört zum hermiteschen Operator A eine hermitesche Matrix $A_{nn'} = A_{n'n}^*$.
- Die Projektoren $P_{a_n} = |a_n\rangle\langle a_n|$ sind hermitesch: $P_{a_n} = P_{a_n}^\dagger$.

II. Axiom der Quantenmechanik

Den physikalischen Observablen entsprechen hermitesche Operatoren A , wobei Funktionen von Observablen -1- Funktionen von Operatoren $f(A)$ - entsprechen.

3.4.3 Zeitentwicklung & Schrödinger-Gleichung

3.4.3.1 Hamilton-Operator H

Die Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems in seinem HILBERT-Raum \mathcal{H} (vom Zeitpunkt t_0 zum Zeitpunkt t_1) wird durch den unitären Zeitentwicklungsoperator $U(t_1, t_0)$ (d.h. $U^{-1}(t_1, t_0) = U^\dagger(t_1, t_0)$) gegeben, der den selben Zustand zurück geben soll, falls keine Zeit vergangen ist, d.h. falls $t_1 = t_0$. Der Zeitentwicklungsoperator muss also erfüllen:

- $U(t_1 = t_0, t_0) = 1$
- Es gilt die Gruppeneigenschaft, d.h. anstatt zwei kleinen Schritten kann auch ein großer zurückgelegt werden:

$$U(t_2, t_1) \cdot U(t_1, t_0) = U(t_2, t_0)$$

- $i\hbar\partial_t U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0)$ mit dem hermiteschen HAMILTONoperator $H(t)$ der zur Observablen "Gesamtenergie" E gehört.

Bemerkungen:

- Der HAMILTON-Operator ist möglicherweise zeitabhängig, dies ist aber nicht zwingend der Fall.
- Da die zeitliche Entwicklung eines Zustands gegeben ist durch:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (3.301)$$

(wobei $|\psi\rangle$ interpretiert wird als $|\psi(t_0)\rangle$) also durch eine unitäre Transformation, bleibt die Norm $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$ zeitlich erhalten. Aus diesem Grund ist U unitär zu fordern, da:

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|U^\dagger U|\psi(0)\rangle \stackrel{!}{=} \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle$$

- Aus $\partial_t U = \frac{i}{\hbar} H U$ folgt:

$$\begin{aligned} \partial_t U^\dagger &= \frac{i}{\hbar} U^\dagger H^\dagger \\ \Rightarrow \partial_t (U^\dagger U) &= \frac{i}{\hbar} (U^\dagger H^\dagger U - U^\dagger H U) \end{aligned}$$

Die letzte Zeile wird genau dann 0, wenn $H = H^\dagger$ ist, d.h. U ist genau dann unitär, wenn H hermitesch ist. Dies ist der eigentliche Grund, warum H hermitesch zu fordern ist.

- Aus der Gruppeneigenschaft folgt für $t_2 = t_0$:

$$\begin{aligned} U(t_0, t_1) \cdot U(t_1, t_0) &= 1 \\ \Rightarrow \boxed{U(t_0, t_1) = U^{-1}(t_1, t_0) = U^\dagger(t_1, t_0)} & \quad (3.302) \end{aligned}$$

Im Folgenden wird zumeist $H(t) = H$ zeitunabhängig sein. Also folgt (definiert durch die TAYLOR-Reihe):

$$U(t, t_0) = \exp\{-iH(t - t_0)/\hbar\} \quad (3.303)$$

Ein Beispiel für einen zeitabhängigen HAMILTON-Operator liefert das zeitabhängige elektrische Feld: $\underline{E}(t)$.

Wir wollen nun die Zeitentwicklung im Skalarprodukt (mit dem Operator A) auf zwei verschiedene Weisen interpretieren:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle (t) &= \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle \\ &= \langle\psi(0)|e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle \end{aligned}$$

Die erste Interpretation wird SCHRÖDINGER-Bild genannt. Dabei interpretiert man den Bra- und den Ket-Vektor als zeitabhängig. Die andere Interpretation wird HEISENBERG-Bild genannt. Hier werden die beiden Vektoren als zeitunabhängig betrachtet und die beiden Exponentialfunktionen werden dem Operator zugeordnet, so dass ein zeitabhängiger Operator, der über BAKER-HAUSDORFF bestimmt werden kann, entsteht:

$$A_H(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} \quad (3.304)$$

3.4.3.2 Schrödinger-Bild

Wie bisher verwendet trägt in diesem Bild der Zustandsvektor die Zeitabhängigkeit, es ist also $|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle$. Dieser zeitabhängige Zustandsvektor erfüllt also die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung :

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle$$

Operatoren A , welche nicht explizit zeitabhängig sind, bleiben in diesem Bild zeitunabhängig. Erwartungswerte lauten:

$$\langle A \rangle (t) = \langle \psi(t)|A|\psi(t)\rangle$$

Falls $|\psi(0)\rangle$ ein Eigenzustand des HAMILTONoperators ist, d.h. falls:

$$H|\psi(0)\rangle = E|\psi(0)\rangle$$

mit reellem Eigenwert E (der Gesamtenergie), dann ist $|\psi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar}|\psi(0)\rangle$ eine Lösung der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung mit fester Energie E , d.h. dieser Zustand hat dann gerade die Energie E . Zum Beweis betrachte man die Unschärfe einer Energiemessung:

$$\begin{aligned} \langle H^n \rangle (t) &= \langle \psi(t)|H^n|\psi(t)\rangle \\ &= \langle \psi(0)|e^{iHt/\hbar} H^n e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle \\ &= \langle \psi(0)|H^n|\psi(0)\rangle \\ &= E^n \langle \psi(0)|\psi(0)\rangle = E^n \end{aligned}$$

Bei der Rechnung wurde die Formel von BAKER-HAUSDORFF angewandt. Weil somit die Energieunschärfe:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0$$

ist, folgt daraus die Behauptung, dass feste Energie vorliegt.

Darstellung der SCHRÖDINGER-Gleichung in der ONB $\{|n\rangle\}$:

Projektion auf $\langle n|$ gibt ein lineares algebraisches Gleichungssystem für die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten:

$$\langle n|\psi(t)\rangle = c_n(t) \quad \Leftrightarrow \quad |\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (3.305)$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung lautet damit:

$$\begin{aligned} \langle n|i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle &= i\hbar\partial_t c_n(t) \\ &= \langle n|H|\psi(t)\rangle = \sum_{n'} \langle n|H|n'\rangle \langle n'|\psi(t)\rangle = \sum_{n'} H_{nn'} c_{n'}(t) \end{aligned} \quad (3.306)$$

Es folgt aus dieser Aussage:

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = \sum_{n'} H_{nn'} c_{n'}(t) \quad (3.307)$$

Das $H_{nn'} \in \mathbb{C}$ ist ein Matrixelement einer festen Matrix. Wir haben also ein System gekoppelter linearer homogener gewöhnlicher Differentialgleichungen 1. Ordnung. Um es leicht lösen zu können, müssen wir die hermitesche Matrix mit den Elementen $H_{nn'}$ diagonalisieren.

3.4.3.3 Heisenberg-Bild

Hier sind die Zustandsvektoren $|\psi\rangle$ zeitunabhängig, z.B. gleich den Zuständen der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung. Das heißt:

$$|\psi_H\rangle = |\psi(t=0)\rangle \quad (3.308)$$

Die Operatoren tragen nun die Zeitabhängigkeit. Das heißt, die Abbildung A im SCHRÖDINGER-Bild z.B. \hat{x} oder \hat{H} sieht jetzt folgendermaßen aus:

$$A \rightarrow A_H(t) \quad (3.309)$$

Damit wir den selben Erwartungswert erhalten wie im Schrödingerbild muss gelten:

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi_H | e^{\frac{iHt}{\hbar}} A e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | \psi_H \rangle \quad (3.310)$$

Wir haben also zeitunabhängige Bra und Ket, aber dafür zeitabhängige Operatoren im Heisenberg-Bild. Die Heisenbergsche Bewegungsgleichung für $A_H(t)$ lautet:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A_H(t) &= \frac{d}{dt} \left(e^{\frac{iHt}{\hbar}} A_S(t) e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \right) = \frac{i}{\hbar} \left(H A_H(t) - A_H(t) H + e^{\frac{iHt}{\hbar}} \frac{\partial A_S}{\partial t} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} [H_H, A_H(t)] + \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_H \end{aligned} \quad (3.311)$$

Im HEISENBERGBild tritt wieder eine formale Analogie zu den Poissonklammern der klassischen Mechanik auf. Ehrenfest bezog sich auf Erwartungswerte. (mit $H_H = e^{\frac{iHt}{\hbar}} H e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$)

3.4.4 Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Erinnerung: $|\psi(x)|^2 dx$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in $[x, x + dx]$. Ein quantenmechanisches System sei im Zustand $|\psi\rangle$, der in der ONB $\{|n\rangle\}$ der Eigenzustände des hermiteschen Operators A entwickelt wird, lautet:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n = \langle a_n | \psi \rangle \quad (3.312)$$

Wegen der Normierung muss ebenfalls immer gelten:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 = \sum_n |c_n|^2 \quad (3.313)$$

Axiom IV der Quantenmechanik (Interpretationsaxiom):

Die Eigenwerte $a_n \in \mathbb{R}$ sind die einzig möglichen Messwerte der Observablen, die zum hermiteschen Operator A gehört. Die Koeffizienten $|c_n|^2 = p_n$ geben die Wahrscheinlichkeiten an, genau dieses a_n zu messen, wenn das System im Zustand $|\psi\rangle$ ist. Die Wahrscheinlichkeiten können wir messen über die relativen Häufigkeiten bei sehr vielen Messungen an identischen Zuständen $|\psi\rangle$.

Der Erwartungswert von A ist gegeben durch

$$\langle A \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n \quad (3.314)$$

und die Messung ergibt einen scharfen Wert von A , d.h. $\langle \Delta A \rangle = 0$ genau dann, wenn ein $|c_n|^2 = 1$ ist (für $n = n^*$) und alle anderen 0 sind. Dann messen wir nämlich mit Sicherheit den Eigenwert:

$$\langle A \rangle = a_{n^*} \quad (3.315)$$

Bei der Messung des Wertes a_n wird offensichtlich, dass die Realisierung von $|\psi\rangle$ hier im Eigenzustand $|a_n\rangle$ vorliegt. Nach der Messung wissen wir also, dass $|\psi\rangle$ im Zustand $|a_n\rangle$ ist, also ist der Zustand nach der Messung gegeben durch

$$|a_{n^*}\rangle \langle a_{n^*} | \psi \rangle = c_{n^*} |a_{n^*}\rangle \quad (3.316)$$

Dies nennt man auch Kollaps der Wellenfunktion. Er besagt, dass die Wahrscheinlichkeit, den Wert a_n bei weiterer Messung von A zu finden gleich 1 ist, wenn der Eigenwert a_n gemessen wurde.

$$|\psi_{nachher}\rangle = c_{n^*} |a_{n^*}\rangle \quad \text{während} \quad |\psi_{vorher}\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle \quad (3.317)$$

Beispiel harmonischer Oszillator: Bei Z Messungen am identischen Zustand $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ wird Z_n mal der Energiewert E_n gemessen und es gilt:

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} \frac{Z_n}{Z} = |c_n|^2 = p_n \quad (3.318)$$

Die relative Häufigkeit kann man durch Messungen ermitteln, während die c_n in der Quantenmechanik berechenbar sind. Der Energieeigenwert lautet:

$$\langle H \rangle = \lim_{Z \rightarrow \infty} \sum_n E_n \frac{Z_n}{Z} = \sum_n E_n |c_n|^2 \quad (3.319)$$

3.4.5 Kommutierende Operatoren und Heisenbergsche Unschärferelation

3.4.5.1 Gemeinsame Orthonormalbasis

Motivation: Für den Zustand $|\psi\rangle = |a_n\rangle$ messen wir sicher $\langle A \rangle = a_n$ weil die Eigenwertgleichung

$$A|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle \quad (3.320)$$

gilt.

Gibt es auch noch andere Operatoren, so dass wir gleichzeitig sicher auch noch einen andern Erwartungswert messen können?

$$\langle B \rangle = \langle a_n | B | a_n \rangle = b_n \quad (3.321)$$

Satz:

Zwei hermitesche Operatoren besitzen eine gemeinsame ONB, d.h. $\{|a_n b_m\rangle\}$ ist die Menge von Ket, die erfüllt:

$$A|a_n b_m\rangle = a_n|a_n b_m\rangle \quad (3.322)$$

$$B|a_n b_m\rangle = b_m|a_n b_m\rangle \quad (3.323)$$

Dies gilt genau dann, wenn A und B kommutieren: $[A, B] = 0$

Beispiel: Siehe eindimensionale SCHRÖDINGER-Gleichung mit $A = H$ und $B = P$ (Paritätsoperator). Für diese gilt, dass jeder Eigenzustand folgende Gestalt hat:

$$|E, g \text{ oder } u\rangle = \{|E, g\rangle, |E, u\rangle\} \quad (3.324)$$

wobei $\langle x | E g \rangle$ eine gerade Wellenfunktion und $\langle x | E u \rangle$ eine ungerade Wellenfunktion darstellt.

H und P müssen kommutieren, \Leftrightarrow Das Potential ist symmetrisch, $V(x) = V(-x)$

Beweis für \Rightarrow :

$$[A, B]|a_n b_m\rangle = (a_n b_m - b_m a_n)|a_n b_m\rangle = 0 \quad (3.325)$$

Gilt für beliebiges $|\psi\rangle = \sum_{nm} c_{nm}|a_n b_m\rangle$:

$$[A, B]|\psi\rangle = \sum_{nm} c_{nm} (a_n b_m - b_m a_n)|a_n b_m\rangle = 0 \quad (3.326)$$

Der Beweis für die Richtung \Leftarrow geht folgendermaßen: Mit der ONB $\{|a_n\rangle\}$ von A folgt

$$0 = [A, B]|a_n\rangle \quad \Rightarrow \quad AB|a_n\rangle = a_n B|a_n\rangle \quad (3.327)$$

Das bedeutet, $B|a_n\rangle$ ist auch ein Eigenzustand von A zum Eigenwert a_n . Wir unterscheiden nun zwei Fälle:

- **Fall I:** a_n ist nicht entartet. Dann ist $B|a_n\rangle \propto |a_n\rangle$ und die Proportionalitätskonstante ist der Eigenwert b_m . Bezeichnen wir nun $|a_n\rangle$ als $B|a_n b_m\rangle$, so haben wir einen Eigenzustand sowohl zu A als auch zu B .
- **Fall II:** a_n ist ν -fach entartet, für $i = 1 \dots \nu$ gilt:

$$AB|a_n^{(i)}\rangle = a_n B|a_n^{(i)}\rangle \quad (3.328)$$

und da all diese orthonormiert gewählt werden können, gilt:

$$B|a_n^{(i)}\rangle = \sum_{j=1}^{\nu} c_{ij} |a_n^{(j)}\rangle \quad (3.329)$$

mit den c_{ij} als Matrixelementen einer hermiteschen Matrix. Diese können wir diagonalisieren und erhalten somit die ν zueinander senkrechten Eigenzustände zu B . Mit diesen kann man die ONB ergänzen auf $\{|a_n b_m\rangle\}$, wobei die m von 1 bis ν gehen.

Definition: Ein Satz von kommutierenden hermiteschen Operatoren A, B, C, \dots , deren gemeinsame ONB nicht entartet ist, heißt vollständig.

Nachtrag:

- Die Eindeutigkeit eines allgemeinen Zustands $|\psi\rangle$ bedeutet:
Jedes $\lambda|\psi\rangle$ mit $\lambda \in \mathbb{C}$ repräsentiert den selben Zustand, weil bei Bedarf Normierung gefordert werden kann und bei sämtlichen Erwartungswerten die Koeffizienten λ rausfallen, d.h.:

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \lambda\psi | A | \lambda\psi \rangle}{\langle \lambda\psi | \lambda\psi \rangle} = \frac{|\lambda|^2 \langle \psi | A | \psi \rangle}{|\lambda|^2 \underbrace{\langle \psi | \psi \rangle}_{=1}} = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

wobei das erste Gleichheitszeichen dann gilt, wenn $\lambda|\psi\rangle$ unnormiert ist. Außerdem gilt für die Wahrscheinlichkeit:

$$c_n = \frac{|\langle a_n | \lambda\psi \rangle|^2}{|\langle \lambda\psi | \lambda\psi \rangle|^2} = |\langle a_n | \psi \rangle|^2$$

Ende Nachtrag

$\{|a_n b_m c_l \dots\rangle\}$ ist eine Eigenbasis. Dies bedeutet, dass die gemeinsame scharfe Messung aller Eigenwerte a_n, b_m, c_l, \dots für $n, m, l = 0, 1, \dots$ kommutierender vollständiger Observablen die größte Information über das quantenmechanische System gibt.

Satz:

Jeder Operator X , der mit allen Operatoren eines vollständigen Sets $\{A_n, B_n, C_n, \dots\}$ kommutiert, ist eine Funktion:

$$X = f(A, B, C, \dots) \quad (3.330)$$

der Operatoren aus diesem Set, hat also dieselbe Eigenbasis.

Beweis:

Für A, B, C, \dots gilt $[A, X] = AX - XA = 0$ und damit natürlich auch:

$$\begin{aligned} [A, X] |a_n b_m c_l \dots\rangle &= 0 \\ \Rightarrow AX |a_n b_m c_l \dots\rangle &= XA |a_n b_m c_l \dots\rangle \\ \Leftrightarrow AX |a_n b_m c_l \dots\rangle &= X a_n |a_n b_m c_l \dots\rangle \\ \Leftrightarrow \underbrace{AX |a_n b_m c_l \dots\rangle}_* &= a_n X |a_n b_m c_l \dots\rangle \end{aligned}$$

Damit ist also gezeigt, dass * Eigenzustand vom Operator A zu dem Eigenwert a_n ist. Da aber die Eigenzustände vom Operator A eindeutig sind (d-h. bis auf Längen gibt es nur einen Eigenzustand), und weil selbes Argument für die Operatoren B, C, \dots gilt, muss dieser Eigenzustand * proportional zum Eigenzustand $|a_n b_m c_l \dots\rangle$ sein. Wir setzen die allgemeinste Proportionalitätskonstante an:

$$X |a_n b_m c_l \dots\rangle = f(a_n b_m c_l \dots) |a_n b_m c_l \dots\rangle$$

und lesen ab, dass also gilt:

$$X = f(A, B, C, \dots)$$

3.4.5.2 Heisenberg'sche Unschärferelation

Zwei hermitesche Operatoren A & B die nicht kommutieren sind nicht gemeinsam scharf messbar.

Es gilt die allgemeine Formulierung der HEISENBERG'schen Unschärferelation:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} | \langle i[A, B] \rangle | \tag{3.331}$$

Dabei ist das i reine Konvention (da ja später der Betrag genommen wird) und erfüllt nur, dass der Operator hermitesch ist.

In dieser Formulierung gilt wie bisher immer verwendet:

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle &= \langle \psi | \dots | \psi \rangle \\ \Delta A &= \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} =: \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle} \\ \Delta B &= \sqrt{\langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2} =: \sqrt{\langle \hat{B}^2 \rangle} \end{aligned}$$

wobei definiert wurde $\hat{A} := A - \langle A \rangle$ und $\hat{B} := B - \langle B \rangle$.

Um diese Relation zu beweisen, verwendet man die aus der Mathematik bekannte SCHWARZ'sche Ungleichung:

$$\begin{aligned} \Delta A^2 \cdot \Delta B^2 &= \langle \hat{A}^2 \rangle \cdot \langle \hat{B}^2 \rangle \\ &\geq | \langle \hat{A} \hat{B} \rangle |^2 = | \langle \underbrace{\hat{A} \hat{B} + \hat{B} \hat{A}}_* + \underbrace{\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}}_{**} \rangle |^2 \end{aligned}$$

Nun ist $*$ hermitesch und $**$ antihermitesch. Hermitesche Operatoren haben wie schon bewiesen wurde reelle Eigenwerte, antihermitesche haben imaginäre Eigenwerte, was wir hier noch beweisen müssen:

$$\begin{aligned}\langle f_n | F | f_n \rangle &= f_n = \langle f_n | F^\dagger | f_n \rangle^* \\ &= -\langle f_n | F | f_n \rangle^* = -f_n^* \\ \Leftrightarrow f_n &= -f_n^*\end{aligned}$$

womit bewiesen ist, dass die Eigenwerte imaginär sind, damit ist aber $\Delta A^2 \cdot \Delta B^2$ das Quadrat einer komplexen Zahl, welches man durch die Summe der Quadrate des Real- und Imaginärteils berechnen kann. Es folgt also:

$$\begin{aligned}\Delta A^2 \cdot \Delta B^2 &= \left| \left\langle \frac{\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}}{2} \right\rangle \right|^2 + \left| \left\langle \frac{\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}}{2} \right\rangle \right|^2 \\ &\geq \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|^2\end{aligned}$$

und weil (wie man leicht nachrechnet) $\langle [A, B] \rangle = \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle$ gilt, ist damit der Beweis obiger Relation komplett.

Bei einer Vermessung des Zustandes $|\psi\rangle$ (der allgemein $\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle \neq 0$ erfüllt) ergeben sich also Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Messwerte a_n & b_n .

3.4.6 Das Zweiniveau System

In diesem Abschnitt soll das 2-Niveau-System als Beispiel behandelt werden.

3.4.6.1 Modell & Hilbertraum \mathcal{H}_2

Wir betrachten ein quantenmechanische System im zweidimensionalen Hilbertraum \mathcal{H}_2 , welcher durch die Standardorthonormalbasis (SONB) $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ aufgespannt wird.

Ein allgemeiner (normierter) Zustand $|\psi\rangle$ ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= c_0|0\rangle + c_1|1\rangle \\ \text{und } \langle \psi | \psi \rangle &= |c_0|^2 + |c_1|^2 = 1\end{aligned}$$

mit $c_0, c_1 \in \mathbb{C}$

Eine uns bekannte äquivalente Notation ist die Vektorschreibweise:

$$|\psi\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} \quad (3.332)$$

wobei die erste Komponente des Vektors die Komponente parallel zu $|0\rangle$ und die zweite Komponente die parallel zu $|1\rangle$ ist.

Die allgemeine Eigenwertgleichung für hermitesche Operatoren A lautet also:

$$A|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle$$

wobei es hier zwei Eigenwerte a_0 und a_1 zur Orthonormalbasis $\{|a_0\rangle, |a_1\rangle\}$ gibt.

Äquivalent dazu ist wieder die Matrixschreibweise:

$$A \begin{pmatrix} \langle 0 | a_n \rangle \\ \langle 1 | a_n \rangle \end{pmatrix} = a_n \begin{pmatrix} \langle 0 | a_n \rangle \\ \langle 1 | a_n \rangle \end{pmatrix}$$

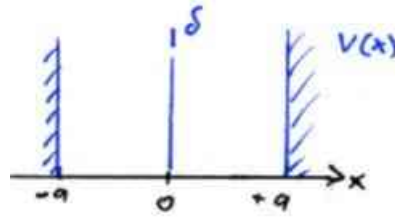


Abbildung 3.32: Ammonik Molekül

wobei A einer hermitesche 2×2 Matrix, gegeben durch:

$$A \hat{=} \begin{pmatrix} \langle 0|A|0\rangle & \langle 0|A|1\rangle \\ \langle 1|A|0\rangle & \langle 1|A|1\rangle \end{pmatrix}$$

entspricht.

Diese zweidimensionale Betrachtung entspricht der Betrachtung der zwei niedrigsten Niveaus im Potential des Ammoniak-Moleküls (diese beiden Niveaus liegen sehr nahe zusammen währenddem das nächst höhere Energieniveau schon weit entfernt ist) mit der Energieaufspaltung $\Delta \sim \frac{1}{k_0 a} \ll 1$.

Daraus folgen die Energie-Eigenwert-Gleichungen:

$$H |1\rangle = E_1 |1\rangle$$

$$H |0\rangle = E_0 |0\rangle$$

mit $E_1 - E_0 = \Delta_1$, also ist:

$$H \hat{=} \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_1 \end{pmatrix}$$

Dieses wird zum Zwei-Niveau-System bei Vernachlässigung höherer Niveaus, und durch Einschalten externer Felder, so dass H interessanter wird.

Ein weiteres Beispiel hierfür ist das Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen mit der Standard Orthonormalbasis $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ (up,down)

3.4.6.2 Pauli-Operatoren

Satz:

Jeder hermitesche Operator A auf \mathcal{H}_2 kann durch Matrizen der Form:

$$A = \begin{pmatrix} a + d & b - ic \\ b + ic & a - d \end{pmatrix}$$

mit $a, b, c, d \in \mathbb{R}$, in der Standard Orthonormalbasis dargestellt werden.

Beweis:

hermitesch bedeutet, dass gilt: $A^\dagger = A$, d.h. für die Matrix muss also gelten $A_{mn}^* = A_{nm}$, was obige Matrix erfüllt, somit ist die Behauptung bewiesen.

In dieser Standard Orthonormalbasis lautet A also:

$$A = a\underline{I} + b\sigma_x + c\sigma_y + d\sigma_z \quad (3.333)$$

mit der Einheitsmatrix \underline{I} sowie der Darstellung der hermiteschen PAULI-Operatoren.

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (3.334)$$

In der DIRAC-Notation lauten die PAULI-Operatoren also:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0| \\ \sigma_y &= i|1\rangle\langle 0| - i|0\rangle\langle 1| \\ \sigma_z &= |0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|\end{aligned}$$

Wir interessieren uns für die Wirkung der PAULI-Operatoren auf die Standard Orthonormalbasis -Vektoren:

$$\begin{aligned}\sigma_x|0\rangle &= |1\rangle \\ \sigma_x|1\rangle &= |0\rangle\end{aligned}\quad (3.335)$$

σ_x bewirkt also *Vertauschung*.

$$\begin{aligned}\sigma_y|0\rangle &= i|1\rangle \\ \sigma_y|1\rangle &= -i|0\rangle\end{aligned}\quad (3.336)$$

σ_y bewirkt also ebenfalls *Vertauschung* und ändert zusätzlich die *Phase*.

$$\begin{aligned}\sigma_z|0\rangle &= |0\rangle \\ \sigma_z|1\rangle &= -|1\rangle\end{aligned}\quad (3.337)$$

σ_z ändert die *Phase*.

Bemerkung:

Häufig betrachtet man auch die Projektoren:

$$P_0 = \underbrace{\frac{1}{2}(\underline{I} + \sigma_z)}_{\text{allg.}} = \underbrace{|0\rangle\langle 0|}_{\text{in SONB}} \hat{=} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\quad (3.338)$$

$$P_1 = \underbrace{\frac{1}{2}(\underline{I} - \sigma_z)}_{\text{allg.}} = \underbrace{|1\rangle\langle 1|}_{\text{in SONB}} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\quad (3.339)$$

Als Beweis, dass dies wirklich die Projektoren sind, müsste man allgemein zeigen, dass $P_i = P_i^\dagger$ sowie $P_i^2 = P_i$ gilt, was hier aber übergangen wird (da man es schnell selbst nachrechnen kann).

Mit den PAULI-Operatoren erhält man weiter die Auf- und Absteigeoperatoren zu:

$$\sigma_+ = \underbrace{\sigma_x + i\sigma_y}_{\text{allgemein}} = \underbrace{2|0\rangle\langle 1|}_{\text{in SONB}} \hat{=} 2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.340)$$

$$\sigma_- = \underbrace{\sigma_x - i\sigma_y}_{\text{allgemein}} = \underbrace{1|1\rangle\langle 0|}_{\text{in SONB}} \hat{=} 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.341)$$

Dabei ist σ_+ der Absteige- und σ_- der Aufsteigeoperator. Es gilt:

$$\begin{aligned} \sigma_+|0\rangle &= 0 & \sigma_+|1\rangle &= 2|0\rangle \\ \sigma_-|0\rangle &= 2|1\rangle & \sigma_-|1\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Betrachten wir noch die Eigenwerte der PAULI-Operatoren:

$$\sigma_x \underbrace{(|0\rangle + |1\rangle)}_{|x_0\rangle} \frac{1}{\sqrt{2}} = +1|x_0\rangle$$

$$\sigma_x \underbrace{(|0\rangle - |1\rangle)}_{|x_1\rangle} \frac{1}{\sqrt{2}} = -1|x_1\rangle$$

$$\sigma_y \underbrace{(|0\rangle + i|1\rangle)}_{|y_0\rangle} \frac{1}{\sqrt{2}} = +1|y_0\rangle$$

$$\sigma_y \underbrace{(|0\rangle - i|1\rangle)}_{|y_1\rangle} \frac{1}{\sqrt{2}} = -1|y_1\rangle$$

$$\sigma_z|0\rangle = +1|0\rangle$$

$$\sigma_z|1\rangle = -1|1\rangle$$

Alle Eigenwerte sind also ± 1 .

Dies sind die Eigenschaften der PAULI-Operatoren in der Standard Orthonormalbasis . Unabhängig von der speziellen Wahl der Basis, haben die PAULI-Operatoren die folgenden Eigenschaften:

- (i) $\sigma_i = \sigma_i^\dagger = \sigma_i^{-1}$ Sie sind hermitesch & unitär.
- (ii) $\sigma_i\sigma_i = \underline{\underline{I}}$ Diese Eigenschaft folgt aus (i).
- (iii) Die Eigenwerte sind $\lambda_{1,2} \pm 1$, dies folgt aus (i).
- (iv) $\text{spur}\sigma_i = \text{Sp}(\sigma_i) = 0$ weil $\text{Sp}(\sigma_i) = \sum_i \lambda_i$. Diese Eigenschaft folgt ebenfalls aus (i).
- (v) Es gilt:

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z$$

$$\sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y$$

$$\sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x$$

also $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$ (bzw. zyklische Vertauschung):

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \sum_k \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad (3.342)$$

- (vi) Aus (ii) (iv) und (v) folgt:

$$Sp(\sigma_i \sigma_j) = 2\delta_{ij}$$

Satz:

Die hermiteschen Operatoren, welche:

$$\sigma_i \sigma_j = \underline{I} \delta_{ij} + i \sum_k \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad (3.343)$$

erfüllen, sind die PAULIoperatoren, oder mit diesen durch eine unitäre Transformation $\sigma'_i = U \sigma_i U^\dagger$ mit $U^\dagger U = 1$ verknüpft.

Beweis:

Aus der Hermizität ($\sigma_i^\dagger = \sigma_i$) und aus Gleichung 3.343 ($\sigma_i \sigma_i = \underline{I}$) folgt Unitarität ($\sigma_i = \sigma_i^{-1} = \sigma_i^\dagger$). Daraus folgen sofort die Eigenschaften (i)-(vi). Ein Basiswechsel durch unitäre Transformation ändert nichts an Gleichung (3.343) und lässt auch die Eigenschaften (i)-(vi) unverändert (da die Spur nicht verändert wird), womit die Behauptung bewiesen wäre.

Durch die Multiplikation von $\sigma_i \sigma_j$ mit $a_i b_j$ wobei $a_i, b_j \in \mathbb{R}$ und über die Interpretation von a_x, a_y, a_z als Vektor $\underline{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}$ und analog $\underline{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix}$ erhält man:

$$\begin{aligned} \sum_{i,j=x,y,z} a_i \sigma_i \sigma_j b_j &=: (\underline{a} \cdot \underline{\sigma}) (\underline{\sigma} \cdot \underline{b}) \\ &= \sum_{i,j=x,y,z} a_i \delta_{ij} \underline{I} b_j + i \sum_{ijk} \varepsilon_{ijk} a_i b_j \sigma_k \\ &= (\underline{a} \cdot \underline{b}) \underline{I} + i \underline{\sigma} \cdot (\underline{a} \times \underline{b}) \end{aligned}$$

wobei $\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}$ sei. Dies soll an die Vektoroperationen im \mathbb{R}^3 erinnern, als ob $\underline{a}, \underline{b}, \underline{\sigma} \in \mathbb{R}^3$ wären.

$$(\underline{a} \cdot \underline{\sigma}) (\underline{\sigma} \cdot \underline{b}) = (\underline{a} \cdot \underline{b}) \underline{I} + i \underline{\sigma} \cdot (\underline{a} \times \underline{b}) \stackrel{SONB}{=} \underline{a} \underline{b} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} c_z & c_x - ic_y \\ c_x + ic_y & -c_z \end{pmatrix} \quad (3.344)$$

wobei $\underline{c} = \underline{a} \times \underline{b}$ ist.

Satz:

Jeder Operator A auf \mathcal{H}_2 kann eindeutig geschrieben werden als:

$$A = \left(\frac{1}{2} Sp A \right) \underline{I} + \frac{1}{2} \sum_k Sp(A \sigma_k) \sigma_k \quad (3.345)$$

Beweis:

Mit den äußeren Produkten (Dyaden) kann jeder Operator A geschrieben werden als:

$$A = \sum_{ij=0,1} a_{ij} |i\rangle\langle j|$$

mit vier freien Koeffizienten $a_{ij} \in \mathbb{C}$, was acht reellen Koeffizienten entspricht. Demnach kann man in der Standard Orthonormalbasis den Operator A schreiben als:

$$A = \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} \\ a_{10} & a_{11} \end{pmatrix}$$

Über die Definitionen der PAULI-Operatoren, erhält man dann:

$$\begin{aligned} A &= a_{00} \cdot \frac{1}{2} (\underline{I} + \sigma_z) + a_{01} \cdot \frac{1}{2} (\sigma_x + i\sigma_y) + a_{10} \cdot \frac{1}{2} (\sigma_x - i\sigma_y) + a_{11} \cdot \frac{1}{2} (\underline{I} - \sigma_z) \\ &= \underbrace{\frac{a_{00} + a_{11}}{2}}_{\bar{a}_0} \underline{I} + \underbrace{\frac{a_{01} + a_{10}}{2}}_{\bar{a}_x} \sigma_x + i \underbrace{\frac{a_{01} - a_{10}}{2}}_{\bar{a}_y} \sigma_y + \underbrace{\frac{a_{00} - a_{11}}{2}}_{\bar{a}_z} \sigma_z \\ &= \bar{a}_0 \underline{I} + \sum_k \bar{a}_k \sigma_k \end{aligned}$$

Betrachtet man nun folgende Matrizen:

$$\begin{aligned} A\sigma_x &= \begin{pmatrix} a_{01} & a_{00} \\ a_{11} & a_{10} \end{pmatrix} \\ A\sigma_y &= i \begin{pmatrix} a_{01} & -a_{00} \\ a_{11} & -a_{10} \end{pmatrix} \\ A\sigma_z &= \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} \\ -a_{10} & -a_{11} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Dann erkennt man, dass für die Spuren der Matrizen gilt:

$$\begin{aligned} Sp(A\sigma_x) &= a_{01} + a_{10} \\ Sp(A\sigma_y) &= i(a_{01} - a_{10}) \\ Sp(A\sigma_z) &= a_{00} - a_{11} \end{aligned}$$

Durch Vergleich sieht man also:

$$\begin{aligned} \bar{a}_0 &= \frac{1}{2} Sp(A) \\ \bar{a}_k &= \frac{1}{2} Sp(A\sigma_k) \end{aligned}$$

In der Standard Orthonormalbasis ist somit die Behauptung also gezeigt und da die Spur eines Operators vom Basiswechsel unabhängig ist und da die Transformation $U\sigma_i U^\dagger = \sigma'_i$ lautet, ist die Behauptung sogar in beliebiger Basis gezeigt.

Bemerkung: Für hermitesche Operatoren sind $\bar{a}_0, \bar{a}_k \in \mathbb{R}$.

Satz:

Jeder unitäre Operator U auf \mathcal{H}_2 kann geschrieben werden als:

$$U = e^{i\alpha} \exp \left\{ -i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma} \right\} \quad (3.346)$$

mit $\alpha, \Phi \in \mathbb{R}$ reellen "Winkeln" und einem normierten Vektor $\underline{n} \in \mathbb{R}^3$, mit $|\underline{n}| = 1$

Beweis:

U ist unitär, weil mit:

$$U^\dagger = e^{-i\alpha} \exp \left\{ i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma} \right\}$$

folgt, dass $U^\dagger U = U^{-1} U = e^0 = 1$ gilt.

Damit können wir $e^{-i\alpha} U$ weiter betrachten, indem wir die verbleibende Exponentialfunktion TAYLOR entwickeln:

$$\begin{aligned} e^{-i\alpha} U &= \exp \left\{ -i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma} \right\} \\ &= \sum_l \left(-\frac{i\Phi}{2} \right)^l \frac{1}{l!} (\underline{n} \cdot \underline{\sigma})^l \\ &= 1 - i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma} + \left(\frac{-i\Phi}{2} \right)^2 (\underline{n} \cdot \underline{\sigma})^2 \cdot \frac{1}{2!} + \left(\frac{-\Phi}{2} \right)^3 \frac{1}{3!} (\underline{n} \cdot \underline{\sigma})^3 + \dots \end{aligned}$$

Nun ist mit $\underline{a} = \underline{b} = \underline{n}$ in Gleichung (3.344) und mit der Tatsache, dass \underline{n} normiert ist, d.h. $\underline{n}^2 = \underline{n} \cdot \underline{n} = 1$:

$$(\underline{n} \cdot \underline{\sigma})^2 = \underline{\underline{I}} = \underline{\underline{I}}^k = (\underline{n} \cdot \underline{\sigma})^{2k}$$

damit wird aus der TAYLOR-Entwicklung:

$$\exp \left\{ -i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma} \right\} = 1 - i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma} + \left(\frac{-i\Phi}{2} \right)^2 \frac{\underline{\underline{I}}}{2!} + \left(\frac{-\Phi}{2} \right)^3 \frac{1}{3!} (\underline{n} \cdot \underline{\sigma}) + \dots$$

Die "große" Summe kann man nun in zwei Summen aufspalten, eine in der man über alle ungeraden Terme summiert und eine, in der über alle geraden Terme summiert wird:

$$\exp \left\{ -i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma} \right\} = \sum_{l=0,2,4} \frac{(-1)^{l/2}}{l!} \left(\frac{\Phi}{2} \right)^l \underline{\underline{I}} + \sum_{l=1,3} (-i) \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l!} \left(\frac{\Phi}{2} \right)^l (\underline{n} \cdot \underline{\sigma})$$

Nun erkennt man, dass die erste Summe gerade den Cosinus und die zweite Summe den Sinus ergeben und erhält schließlich:

$$e^{-i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma}} = \cos\left(\frac{\Phi}{2}\right) \underline{\underline{I}} - i \sin\left(\frac{\Phi}{2}\right) (\underline{n} \cdot \underline{\sigma}) \quad (3.347)$$

Da jeder Operator eindeutig in PAULI-Operatoren zerlegt werden kann, und alle unitären Operatoren durch eine Linearkombination der Dyaden $|i\rangle\langle j|$ mit $8 - 4 = 4$ reellen Koeffizienten dargestellt werden können (von den 8 Koeffizienten beim beliebigen Operator auf dem \mathcal{H}_2 verliert man zwei bei der Betrachtung unitärer Operatoren), ist dies die allgemeinste Darstellung eines unitären Operators U .

3.4.6.3 Vollständiges Set kommutierender Operatoren

Wegen $[\sigma_i, \sigma_j] = \underline{I} \delta_{ij} + 2i \sum_k \varepsilon_{ijk} \sigma_k \neq 0$ können wir von den vier Operatoren $\underline{I} \& \sigma_k$ nur die Einheitsmatrix \underline{I} und einen der PAULI-Operatoren diagonalisieren (d.h. eine gemeinsame Eigenbasis finden).

Die (standard) Wahl Eigenzustände von $\underline{I} \& \sigma_z$ zu suchen, führt auf die Standard Orthonormalbasis $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ als Eigenbasis.

Wählt man $\sigma_x \& \underline{I}$, dann wäre die Orthonormalbasis $\{|x_0\rangle, |x_1\rangle\}$, welche wir in der Standard Orthonormalbasis schon berechnet haben.

Behandeln wir nun noch den allgemeinen Fall:

Satz:

Ein beliebiger hermitescher (HAMILTON-) Operator H aus \mathcal{H}_2 hat die Gestalt:

$$H = h_0 \underline{I} + h_1 \underline{r} \cdot \underline{\sigma} \quad (3.348)$$

mit normiertem Richtungsvektor $\underline{r} \in \mathbb{R}$ (d.h. $r_x^2 + r_y^2 + r_z^2 = |\underline{r}|^2 = 1$) und $h_0, h_1 \in \mathbb{R}$. Er hat die Eigenwerte $E_{\pm} = h_0 \pm h_1$.

Dabei heißt \underline{r} BLOCH-Vektor.

Die Eigenzustände von H erfüllen:

$$\begin{aligned} E_+ \quad \underline{r} \cdot \underline{\sigma} |r_0\rangle &= +1 |r_0\rangle \\ E_- \quad \underline{r} \cdot \underline{\sigma} |r_1\rangle &= -1 |r_1\rangle \end{aligned}$$

Sie sind also Eigenzustände von $\underline{r} \cdot \underline{\sigma}$.

Beweis:

Die Darstellung von H folgt aus der schon bewiesenen Darstellung des allgemeinen hermiteschen Operators:

$$H = H^\dagger = \bar{a}_0 \underline{I} + \sum_k \bar{a}_k \sigma_k$$

mit $\bar{a}_i \in \mathbb{R}$ und $h_0 = \bar{a}_0$ sowie $r_k = \frac{\bar{a}_k}{h_1}$ wobei $h_1 = \sqrt{\bar{a}_x^2 + \bar{a}_y^2 + \bar{a}_z^2}$.

Bemerkung:

In Matrixschreibweise hat H also die Form:

$$H \hat{=} \begin{pmatrix} h_0 + h_1 r_z & h_1(r_x - ir_y) \\ h_1(r_x + ir_y) & h_0 - h_1 r_z \end{pmatrix} \quad (3.349)$$

Beweis:

Weil $[\underline{I}, \underline{\sigma} \cdot \underline{r}] = 0$ gilt, können wir die beiden Matrizen $\underline{I} \& \underline{r} \cdot \underline{\sigma}$ gemeinsam diagonalisieren, diese ONB sei $\{|r_0\rangle, |r_1\rangle\}$. Die Eigenwerte von H sind dann:

$$H|r_{0,1}\rangle = (h_0 \pm h_1)|r_{0,1}\rangle$$

wobei es noch zu zeigen gilt (s. später), dass $\underline{r} \cdot \underline{\sigma}|r_{0,1}\rangle = \pm 1|r_{0,1}\rangle$.

Satz:

Der Operator $\underline{r} \cdot \underline{\sigma}$ (mit $|\underline{r}| = 1$) hat die Eigenwerte ± 1 mit Eigenzuständen $|r_0\rangle \& |r_1\rangle$, welche zu $\underline{r} = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$ für $0 \leq \varphi \leq 2\pi \ \& \ 0 \leq \vartheta < \pi$, in der Standard Orthonormalbasis lauten:

$$|\underline{r}_0\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\vartheta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix} \quad (3.350)$$

$$\& \quad |\underline{r}_1\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} -e^{-i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\vartheta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix} \quad (3.351)$$

Beweis:

Die Idee des Beweises ist ein Basiswechsel von der Standard Orthonormalbasis (wo $\sigma_z |0\rangle = |0\rangle$ & $\sigma_z |1\rangle = -|1\rangle$) durch eine unitäre Transformation zu $\underline{r} \cdot \underline{\sigma}$, also durch:

$$\underline{r} \cdot \underline{\sigma} = U^\dagger \sigma_z U$$

Dieser Basiswechsel liefert wegen $U \underline{r} \cdot \underline{\sigma} U^\dagger = \sigma_z$:

$$\underline{r} \cdot \underline{\sigma} U^\dagger |0\rangle = U^\dagger |0\rangle \quad (3.352)$$

$$\underline{r} \cdot \underline{\sigma} U^\dagger |1\rangle = -U^\dagger |1\rangle \quad (3.353)$$

Bemerkung: Explizites Diagonalisieren von $\underline{r} \cdot \underline{\sigma}$ in der Standard Orthonormalbasis ist einfacher:

$$\underline{r} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix} \rightarrow \underline{r} \cdot \underline{\sigma} \hat{=} \begin{pmatrix} \cos \vartheta & e^{i\varphi} \sin \vartheta \\ e^{i\varphi} & -\cos \vartheta \end{pmatrix}$$

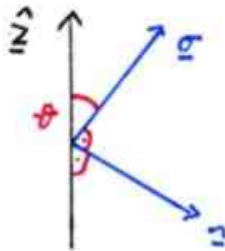
Einsichtiger ist es aber festzustellen, dass $U \underline{r} \cdot \underline{\sigma} U^\dagger$ eine Drehung des Koordinatensystems ist. Dazu betrachten wir zunächst folgenden

Hilfssatz:

Die unitäre Transformation U mit $U^\dagger \underline{r}_0 \cdot \underline{\sigma} U = \underline{r} \cdot \underline{\sigma}$ mit zwei Richtungsvektoren $|\underline{r}_0| = 1 = |\underline{r}|$ ist gegeben durch:

$$U = \exp \left\{ -i \frac{\Phi}{2} \underline{n} \cdot \underline{\sigma} \right\}$$

mit $|\underline{n}| = 1$, was einer Rotation um den Winkel Φ um die Achse \underline{n} , wobei $\cos \Phi = \underline{r} \cdot \underline{r}_0$, entspricht.



Beweisen wir diesen Hilfssatz:

Hierzu wählen wir o.B.d.A. $\underline{r}_0 = \hat{z}$ & $\underline{n} = \hat{x}$, womit folgt:

$$U = e^{-i\frac{\Phi}{2}\sigma_x} = \cos \frac{\Phi}{2} I - i \sin \frac{\Phi}{2} \sigma_x$$

$$\Rightarrow U^\dagger \sigma_z U = \left(\cos \frac{\Phi}{2} I + i \sin \frac{\Phi}{2} \sigma_x \right) \sigma_z \left(\cos \frac{\Phi}{2} I - i \sin \frac{\Phi}{2} \sigma_x \right)$$

Durch Ausmultiplizieren erhält man dann:

$$U^\dagger \sigma_z U = \cos^2 \frac{\Phi}{2} \sigma_x + i \sin \frac{\Phi}{2} \cos \frac{\Phi}{2} \underbrace{[\sigma_x, \sigma_z]}_{-2i\sigma_y} + \sin^2 \frac{\Phi}{2} \underbrace{\sigma_x \sigma_z \sigma_x}_{\underbrace{\sigma_x i \sigma_y}_{-\sigma_z}}$$

$$= \cos \Phi \sigma_z + \sin \Phi \sigma_y$$

wobei die letzte Zeile aus den Additionstheoremen folgt.

Mit $\underline{r} = (0, \sin \Phi, \cos \Phi)$ ist somit gezeigt, dass:

$$U^\dagger \sigma_z U = \underline{r} \cdot \underline{\sigma}$$

Damit können wir nun den allgemeinen Beweis fortsetzen.

Für das oben angegebene \underline{r} ist die Drehachse $\underline{n} = (\sin \varphi, -\cos \varphi, 0)$ und der Drehwinkel $\Phi = \vartheta$, damit ergibt sich der Transformationsoperator zu:

$$U = \cos \frac{\vartheta}{2} I - i \sin \frac{\vartheta}{2} \underbrace{(\sin \varphi \sigma_x - \cos \varphi \sigma_y)}_{\underline{r} \cdot \underline{\sigma}}$$

In der Standard Orthonormalbasis Darstellung entspricht U also:

$$U = \begin{pmatrix} \cos \frac{\vartheta}{2} & -i \sin \frac{\vartheta}{2} (\sin \varphi + i \cos \varphi) \\ -i \sin \frac{\vartheta}{2} (\sin \varphi - i \cos \varphi) & -\cos \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \frac{\vartheta}{2} & e^{-i\varphi} \sin \frac{\vartheta}{2} \\ -e^{i\varphi} \sin \frac{\vartheta}{2} & -\cos \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}$$

Damit erhält man die Eigenzustände wie zu beweisen war:

$$|\underline{r}_0\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\varphi}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\varphi}{2} \end{pmatrix}$$

$$\& \quad |\underline{r}_1\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} -e^{-i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\varphi}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\varphi}{2} \end{pmatrix}$$

3.4.6.4 Bloch-Kugel

Der HAMILTON-Operator H des allgemeinen Zweiniveau-Systems wird diagonalisiert durch die Orthonormalbasis $\{|r_0\rangle, |r_1\rangle\}$, welche den Einheitsoperator \underline{I} und $\underline{r} \cdot \underline{\sigma}$ diagonalisiert. Man sagt, dass \underline{r} auf der sogenannten BLOCH-Kugel liegt. (Näheres dazu auch in "Verschränkt Systeme" von J. AUDRETSCH)

Die Eigenzustände ("Spinoren") drehen interessanterweise um den Winkel $\frac{\Theta}{2}$, wenn wir die Richtung \underline{r} um Θ drehen. Dies bedeutet beispielsweise für eine 2π -Rotation um die \hat{z} -Achse, bei der ja der Winkel φ in $\varphi + 2\pi$ und somit \underline{r} wieder in \underline{r} übergeht:

$$|r_0\rangle \hat{=} \underbrace{e^{i\varphi/2}}_* \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} & \cos\frac{\vartheta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}} & \sin\frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}$$

dabei ist * ein irrelevanter Phasenfaktor und somit geht $|r_0\rangle$ bei dieser $2 - \pi$ -Drehung in $-|r_0\rangle$ und $|r_1\rangle$ in $-|r_1\rangle$ über, weil $e^{\pm i\pi} = -1$ ist.

Zu jedem \underline{r} gibt es also 2 *Spinor-Paare*. Erst eine Drehung um 4π macht aus $|r_i\rangle$ wieder $|r_i\rangle$.

3.4.7 Zusammengesetzte Systeme

3.4.7.1 Produktraum

Ein quantenmechanisches System mit zwei Freiheitsgraden, die z.B. mit den beiden HAMILTON-Operatoren H_A & H_B in den beiden HILBERT-Räumen \mathcal{H}_A & \mathcal{H}_B beschrieben werden, besitzt als HILBERT-Raum das Tensorprodukt:

$$\mathcal{H}_{AB} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$$

Eine einfache Orthonormalbasis im \mathcal{H}_{AB} lautet dann:

$$\{|n_a n_b\rangle\} = \{|n_a\rangle \otimes |n_b\rangle\}$$

wobei $\{|n_A\rangle\}$ ONB von \mathcal{H}_A ist.

Dies soll durch ein Beispiel verdeutlicht werden. Wir betrachten ein quantenmechanisches Teilchen in zwei Dimensionen im zweidimensionalen harmonischen Oszillator:

$$H_x = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_x^2 x^2$$

$$H_y = \frac{p_y^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_y^2 y^2$$

Die Eigenzustände (ONB) zu H_x sind $\{|n_x\rangle\}$ die zu H_y sind $\{|n_y\rangle\}$.

In zwei Dimensionen wird das Teilchen durch den HILBERT-raum $\mathcal{H}_{xy} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y$ beschrieben, der die Orthonormalbasis $\{|n_x n_y\rangle\}$ besitzt, wobei:

$$|n_x n_y\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle =: |n_x\rangle |n_y\rangle$$

Auf dieser ONB wirkt der HAMILTON-Operator:

$$H_{xy} = H_x \otimes \underline{I}_y + \underline{I}_x \otimes H_y \quad " = " \quad H_x + H_y$$

In dieser Schreibweise ist zu beachten, dass stets berücksichtigt wird, dass H_x nur auf die x -Zustände und H_y nur auf die y -Zustände wirkt.

Somit gilt:

$$\begin{aligned} H_{xy} |n_x n_y\rangle &= H_x |n_x\rangle \otimes \underline{I}_y |n_y\rangle + \underline{I}_x |n_x\rangle \otimes H_y |n_y\rangle \\ &= |n_y\rangle (H_x |n_x\rangle) + |n_x\rangle (H_y |n_y\rangle) \\ &= (E_x + E_y) |n_x n_y\rangle \end{aligned} \quad (3.354)$$

Der allgemeine Zustand $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{xy}$ lautet:

$$|\psi\rangle = \sum_{nm} c_{nm} |n_x m_y\rangle \quad (3.355)$$

mit $\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{nm} |c_{nm}|^2$.

3.4.7.2 reine, gemischte und verschränkte Zustände

In einem zusammengesetzten System \mathcal{H}_{AB} werde nur der Freiheitsgrad A betrachtet. Für Operatoren X_A auf \mathcal{H}_A im allgemeinen Zustand $|\psi\rangle = \sum_{nm} c_{nm} |n_A m_B\rangle$ folgt dann als Mittelwert:

$$\begin{aligned} \langle X_A \rangle &= \langle\psi|X_A|\psi\rangle = \langle\psi|X_A \otimes \underline{I}_B|\psi\rangle \\ &= \sum_{n,m,n',m'} c_{nm}^* c_{n'm'} \langle n_A m_B | X_A \otimes \underline{I}_B | n'_A m'_B \rangle \\ &= \sum_{n,m,n',m'} c_{nm}^* c_{n'm'} \langle n_A | X_A | n'_A \rangle \cdot \underbrace{\langle m_B | \underline{I}_B | m'_B \rangle}_{\delta_{mm'}} \\ &= \sum_{n,m,n'} c_{nm}^* c_{n'm'} \langle n_A | X_A | n'_A \rangle \end{aligned}$$

Die Erwartungswerte hängen also von den Besetzungen der Zustände im anderen HILBERT-raum ab, obwohl dieser gar nicht betrachtet wird.

Nur wenn $c_{nm} = b_n d_m$ ist (wobei $c_{nm} = \langle n_A m_B | \psi \rangle$) gilt, folgt dass der Erwartungswert alleine durch Eigenschaften vom Subsystem A bestimmt ist, weil:

$$\langle X_A \rangle = \sum_{nn'} b_n^* b_{n'} \langle n_A | X_A | n'_A \rangle \cdot \underbrace{\sum_m |d_m|^2}_{=1}$$

und damit folgt die alte Beziehung.

Definition:

Liegt ein quantenmechanisches System in einem reinen Zustand $|\psi\rangle$ vor, dann lautet jeder Erwartungswert:

$$\langle A \rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle$$

mit $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$

Dann gilt also für den Erwartungswert:

$$\langle A \rangle = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \langle n | A | n' \rangle$$

Ist das System zusammengesetzt (2 oder viele Teilchen, von denen jedes einzelne durch einen reinen Zustand charakterisiert wird, wobei die Zustände der einzelnen Teilchen leicht voneinander abweichen und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vorliegen) oder anders gesagt, besitzt das Subsystem A wegen der Wechselwirkung mit den anderen Subsystemen (d.h. mit der "Umgebung") eine Verteilung von Zuständen $|\psi_A^{(i)}\rangle$ für $i = 1, \dots, N$, mit den Wahrscheinlichkeitsdichten p_i , so lautet der Erwartungswert:

$$\langle X_A \rangle = \sum_i^N p_i \langle \psi_A^{(i)} | X_A | \psi_A^{(i)} \rangle$$

wobei $p_i > 0$ und $\sum_i p_i = 1$.

dann spricht man von einem *Gemisch*.

Verschränkte Zustände:

Liegt das System in zwei Subsystemen vor, also können wir es zerlegen in einen \mathcal{H}_A und einen \mathcal{H}_B , so dass die ONB $\{|n_A n_B\rangle\} = \{|n_A\rangle \otimes |n_B\rangle$ und gilt für jeden Operator $X = X_A^1 \otimes X_B^1$:

$$\langle X \rangle = \langle \psi_A | X_A^1 | \psi_A \rangle \langle \psi_B | X_B^1 | \psi_B \rangle \quad (3.356)$$

dann heißt dieser Zustand $|\psi\rangle = |\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle$ unkorreliert. Andernfalls heißt dieser Zustand korreliert (das ist der Normalfall), oder verschränkt (entangled). Unkorreliert ist gleichbedeutend mit stochastisch unabhängig.

Beispiel: Ein Strahl von 2-Niveau-Systemen (Atome oder Moleküle im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand, oder auch ein Elektron mit Spin up oder Spin down)

- Jedes System im identischen Zustand $|\psi\rangle$, z.B:

$$|\psi\rangle = (|0\rangle + e^{i\alpha} |1\rangle) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (3.357)$$

Daraus folgt für den Erwartungswert:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{2} \cdot (\langle 0|A|0\rangle + \langle 1|A|1\rangle + 2 \Re [e^{i\alpha} \langle 0|A|1\rangle]) \quad (3.358)$$

Damit ist zum Beispiel:

$$\begin{aligned} - \langle \sigma_z \rangle &= \frac{1}{2}(1 - 1) = 0 \\ - \langle \sigma_x \rangle &= \frac{1}{2}(\sigma_+ + \sigma_-) = \cos \alpha \end{aligned}$$

Dies gilt für einen reinen Zustand.

- Ein Gemisch von 50 % $|0\rangle$ und 50 % $|1\rangle$ hat den Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \frac{1}{2} (\langle 0|A|0\rangle + \langle 1|A|1\rangle) \quad (3.359)$$

Die Interferenzterme fehlen hier. (Es gilt z.B. $\langle \sigma_x \rangle = 0$) Hier ist der Erwartungswert des Gemisches die Mittelung:

$$\langle A \rangle_{\text{Gemisch}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \langle A \rangle_{\text{rein}} \quad (3.360)$$

- Ein Zustand zweier verschränkter Systeme lautet zum Beispiel:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|0_A\rangle|0_B\rangle + e^{i\alpha}|1_A\rangle|1_B\rangle) \quad (3.361)$$

so dass die Messung von $\sigma_z^A \otimes \sigma_z^B$ nur die Messwertpaare $(+1, +1)$ und $(-1, -1)$ erzeugt. Wir kennen also den Erwartungswert von σ_z^B , wenn wir den von σ_z^A gemessen haben.

3.4.8 Der Hilbertraum der Wellenfunktionen

Erinnerung: Das Skalarprodukt $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$ bedeutet, dass der Zustand $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ die Wellenfunktion $\psi(x)$ als Entwicklungskoeffizient in der Ortsbasis $\{|x\rangle\}$ besitzt.

Fragen:

1. Realisierung von \mathcal{H} in Ortsdarstellung muss Hilbertraum sein. Bilden also alle Wellenfunktionen einen Hilbertraum?
2. Duale Korrespondenz zwischen $\langle x| \leftrightarrow |x\rangle$ gibt einen eindeutigen Zusammenhang. $\{|x\rangle\}$, die Menge aller $|x\rangle$ ist eine überabzählbare Basis ($x \in \mathbb{R}$) unseres \mathcal{H} ? Aber eine ONB ist zum Beispiel $\{|x\rangle\}$ mit $n \in \mathbb{N}$.
3. Verknüpfung der Dirac-Quantenmechanik mit der Schrödingerschen Wellenmechanik

3.4.8.1 Der Funktionenraum L^2 und Operatoren auf diesem Raum

Die Menge aller quadratintegrierbarer Wellenfunktionen $\psi(x)$ mit $\int dx |\psi(x)|^2 < \infty$ zusammen mit dem Skalarprodukt:

$$\langle \varphi|\psi\rangle = (\varphi, \psi) = \int dx \varphi^*(x) \psi(x) \quad (3.362)$$

gibt den Hilbertraum \mathcal{L}^2 der Schrödinger-Wellenfunktionen. Die Behauptung ist also die Menge aller $\psi(x)$...

- ist ein linearer Vektorraum
- ist vollständig (jede Cauchy-Folge konvergiert)
- besitzt eine ONB, d.h. $\psi_n(x) = \langle x|n\rangle$, so dass jedes $\psi(x) \in \mathcal{L}^2$ geschrieben werden kann als

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad \text{mit} \quad c_n = \int dx \psi_n^*(x) \psi(x) \quad (3.363)$$

Der \mathcal{L}^2 ist natürlich unendlichdimensional.

Beweis zum ersten Punkt ist trivial. Der zweite Punkt ist alles andere als trivial und falsch für Riemann-Integration, hierzu benötigt man die Lebesgue-Integration. Eine Konsequenz hiervon ist, dass eine Funktion $\psi(x) = 0$ eine Menge diskreter Punkte x mit endlichen Werten $\psi(0) \neq 0$ enthalten darf. Man sagt, sie haben das Maß Null und $\psi(x) = 0$ gilt fast überall.

Die dritte Aussage kann man mit der Interpretation des Gleichheitszeichens als Konvergenz in der Norm (gezeigt in Aufgabe 32) beweisen. So bilden die Eigenfunktionen $\{|n\rangle\}$ des harmonischen Oszillators eine ONB im \mathcal{L}^2 .

Wichtige hermitesche Operatoren auf \mathcal{L} sind:

- Der Ortsoperator: $\hat{x} \psi^{(1)}(x) = \chi^{(1)}(x)$
- Der Impulsoperator: $\hat{p} \psi^{(2)}(x) = -i\hbar \frac{\partial \psi^{(2)}(x)}{\partial x} = \chi^{(2)}(x)$
- Der Hamiltonoperator: Typisch ist z.B. $\hat{H} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \partial_x + V(x) \right) \psi^{(3)}(x) = \chi^{(3)}(x)$

Im Unterschied zu endlichdimensionalen \mathcal{H} und Operatoren hierauf sind aber die Definitionsbereiche der Operatoren, d.h. die Menge D_A der $\psi(x)$, für die gilt: $\|\hat{A} \psi(x)\| < \infty$ typischerweise nur Untermenge des \mathcal{L}^2 (zum Beispiel ist \hat{p} nur wohldefiniert für differenzierbare Funktionen).

Duale Korrespondenz definiert den adjungierten Operator \hat{A}^\dagger :

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \int dx \varphi^*(x) \underbrace{\hat{A} \psi(x)}_{\chi(x)} = \left(\int dx \psi(x) \hat{A} \varphi(x) \right)^* = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle \quad (3.364)$$

Hier kann (für z.B. $\hat{A} = \hat{p}$) das φ^* oder das ψ^* möglicherweise unstetig sein, ψ und φ müssen differenzierbar sein. Die Definitionsbereiche können unterschiedlich sein.

Definition: Ein Operator \hat{A} auf \mathcal{L}^2 heißt selbstadjungiert, wenn $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ gilt, und es möglich ist, die Definitionsbereiche D_A und D_{A^\dagger} gleich zu wählen.

3.4.8.2 Orts und Impulseigenzustände und Eigenbasissysteme

[A] Ortsbasis

Mit diskreter ONB von \mathcal{H} gegeben durch $\{|n\rangle\}$, wobei $\psi_n(x) = \langle x | n \rangle = c_n \cdot e^{\frac{-x^2}{2\lambda^2}} H_n\left(\frac{x}{\lambda}\right)$ stellen sich Fragen nach

Vollständigkeit: $1 = \sum_n |n\rangle \langle n|$, mit der $|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi \rangle$. Wenn nun

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \sum_n \langle x | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n \psi_n(x) \langle n | \psi \rangle \quad (3.365)$$

Bringen wir das in Integralschreibweise (mit der Definition des Skalarprodukts):

$$\boxed{\psi(x) = \sum_n \int dx' \psi_n^*(x') \psi_n(x) \psi(x')} \quad (3.366)$$

DIRACS Weg geht über die Vertauschung von Summe und Integral. Damit dies alles passt, muss gelten:

$$\psi(x) = \int \sum_n dx' \psi_n^*(x') \psi_n(x) \psi(x') \quad (3.367)$$

$$\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \sum_n \langle n|x' \rangle \langle x|n \rangle = \sum_n \langle x|n \rangle \langle n|x' \rangle \stackrel{!}{=} \delta(x - x') \quad (3.368)$$

also, weil $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$

$$\langle x|x' \rangle = \delta(x - x') \quad (3.369)$$

Die Norm des Zustandes $|x\rangle$ ist unendlich ($\langle x|x \rangle = \infty$) und die Vektoren $|x\rangle$ sind überabzählbar, weil ja $x \in \mathbb{R}$ möglich ist. Die Vollständigkeit lautet, weil:

$$\psi(x) = \langle x|\psi \rangle = \int dx' \langle x|x' \rangle \langle x'|\psi \rangle \quad (3.370)$$

(mit $\langle x|x' \rangle = \delta(x - x')$).

Damit gilt für die Vollständigkeit:

$$1 = \int dx' |x\rangle \langle x| \quad (3.371)$$

Die Eigenwertgleichungen: Mit dem hermiteschen Ortsoperator \hat{x} können wir $|x\rangle$ als Eigenzustände interpretieren, d.h.

$$\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle \quad (3.372)$$

mit $x \in \mathbb{R}$, weil

$$\langle \psi | \hat{x} |x \rangle^* = \langle x | \hat{x} | \psi \rangle = \langle \psi | x |x \rangle^* \quad (3.373)$$

Dabei ist die linke Seite:

$$\int dx' \langle x|x' \rangle^* (\hat{x} \psi)(x') = \int dx' \delta(x - x') x' \psi(x') = x \psi(x) \quad (3.374)$$

und die rechte Seite nichts anderes als:

$$x^* \langle x|\psi \rangle = x \psi(x) \quad (3.375)$$

Fazit: Diracs Vertauschung von Summation und Integration, so dass formal gelten muss:

$$1 = \int dx' |x\rangle \langle x| \quad \text{und} \quad \langle x|x' \rangle = \delta(x - x') \quad (3.376)$$

und die Eigenwertgleichung

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad (3.377)$$

macht in der Quantenmechanik Sinn. Sollte sich doch einmal Unsinn ergeben, müssen wir zurück zur ursprünglichen Gleichung (3.365).

Die Matrixdarstellung des Operators

$$A_{xx'} = \langle x'| \hat{A} |x\rangle \quad (3.378)$$

in der Basis $\{|x\rangle\}$ kann man auch schreiben als:

$$A_{xx'} = \langle x'| \hat{A} |x\rangle = \int dx'' \delta(x' - x'') \hat{A}(x'') \delta(x'' - x) \quad (3.379)$$

Der Ortsoperator \hat{x} in seiner Matrixdarstellung zum Beispiel:

$$x_{xx'} = \int dx'' \delta(x'' - x) \hat{x} \delta(x'' - x') = x' \int dx'' \delta(x - x'') \delta(x'' - x') = x \delta(x - x') \quad (3.380)$$

Wir haben also eine Diagonalmatrix. Der Impulsoperator lautet in dieser Darstellung:

$$p_{xx'} = \int dx'' -\delta(x'' - x) i\hbar \partial_{x''} \delta(x'' - x') = -i\hbar \partial_x \delta(x - x') \quad (3.381)$$

was nicht diagonal ist.

Die Parseval-Relation mit

$$\psi(x) = \sum_n \int dx' \psi_n^*(x') \psi(x') \psi_n(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (3.382)$$

lautet:

$$\int dx |\psi(x)|^2 = 1 = \langle \psi | \psi \rangle = \int dx \psi^*(x) \sum_n \left(\int dx' \psi_n^*(x') \psi(x') \right) \psi_n(x) = \sum_n |c_n|^2 \quad (3.383)$$

[B] Die Impulsbasis:

Erinnerung: Für ein freies Teilchen können Impuls und Energie feste Werte besitzen, mit nicht normierbaren Eigenzuständen, den ebenen monochromatischen Wellen, d.h.

$$\begin{aligned} \hat{p} \psi_p(x) &= i\hbar \partial_x \psi_p(x) = i\hbar \partial_x e^{i\frac{px}{\hbar}} = p \psi_p(x) \\ \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi_p(x) &= \dots = \frac{p^2}{2m} \psi_p(x) \end{aligned} \quad (3.384)$$

wobei diese nicht normierbar sind: $\int dx \psi_p(x)^* \psi_p(x) = \int dx 1 = \infty$

Für ebene monochromatische Wellen misst man also mit Sicherheit mit $\Delta p = 0 = \Delta E$ einen festen Impuls und Energiewert. Dies ist jedoch eine Idealisierung, denn

- Das reale System ist endlich
- Einem (ungebundenem) Teilchen in der Quantenmechanik wird ein Wellenpaket zugeordnet

Nach Dirac jedoch idealisieren wir weiter und betrachten den Grenzfall eines endlichen, aber sehr großen quantenmechanischen Systems.

Das Teilchen im Kasten der Kantenlänge L und dem Volumen $\Omega = L^3$ wählen wir so, dass wir (unphysikalische) periodische Randbedingungen haben:

$$\psi(\underline{r} + L\hat{e}) = \psi(\underline{r}) \quad (3.385)$$

wobei \hat{e} ein Einheitsvektor in x, y oder z-Richtung ist. Nun haben wir die Eigenwertgleichung

$$\hat{p} \psi_k(\underline{r}) = \hbar \underline{k} \psi_k(\underline{r}) \quad (3.386)$$

mit der Lösung:

$$\psi_k^{(\Omega)}(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.387)$$

zu den Eigenwerten

$$\underline{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \quad (3.388)$$

für $n_i = 0, 1, 2, \dots$. Es wird also $\underline{k} \in \mathbb{R}^3$ gefordert, damit für $\Omega \rightarrow \infty$ folgt:

$$|e^{i\mathbf{k}L\hat{e}}| \rightarrow C < \infty \quad (3.389)$$

und wir ein freies Teilchen beschreiben.

Abbildung 3.33: Leiter diskreter Niveaus

Wir haben ein Quasikontinuum, da der Abstand ΔE klein ist.

$$(\Delta k)^3 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad (3.390)$$

Es gibt also einen diskreten Impulswert pro $(\Delta k)^3$. Die $\psi_k^{(\Omega)}$ geben nach FOURIER eine ONB für jedes $\Omega < \infty$:

$$\left(\psi_k^{(\Omega)}, \psi_{k'}^{(\Omega)}\right)_\Omega = \int_\Omega d^3r \frac{1}{\Omega} e^{-i(\underline{k}-\underline{k}')\cdot\underline{r}} = \delta_{k,k'} \quad (3.391)$$

Das Skalarprodukt der Impulseigenzustände für $\Omega \rightarrow \infty$ (wobei wir physikalisch fordern, dass wieder ein freies Teilchen beschrieben wird), wird also definiert durch

$$\left(e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}, e^{i\underline{k}'\cdot\underline{r}}\right) = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \left(\psi_k^{(\Omega)}, \psi_{k'}^{(\Omega)}\right)_\Omega = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \Omega \delta_{k,k'} = (2\pi)^3 \delta(\underline{k} - \underline{k}') \quad (3.392)$$

wobei die DIRAC- δ -Funktion durch die Wirkung unter dem Integral bestimmt wird: Also dass für beliebiges $f(\underline{k})$ gilt:

$$f(\underline{k}) = \sum_{\underline{k}'} \delta_{k,k'} f(\underline{k}') = \sum_{\underline{k}'} \left(\psi_k^{(\Omega)}, \psi_{k'}^{(\Omega)}\right)_\Omega f(\underline{k}') = \sum_{\underline{k}'} \frac{1}{\Omega} \left(e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}, e^{i\underline{k}'\cdot\underline{r}}\right)_\Omega f(\underline{k}') \quad (3.393)$$

Geht nun $\Omega \rightarrow \infty$, so gilt (die RIEMANN-Summe wird zum Integral):

$$= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}, e^{i\underline{k}'\cdot\underline{r}}\right)_\infty f(\underline{k}') = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (2\pi)^3 \delta(\underline{k} - \underline{k}') f(\underline{k}') = f(\underline{k}) \quad (3.394)$$

Mit $\underline{p} = \hbar\underline{k}$ lautet die Norm der $|p\rangle$, der Eigenzustand des Impulsoperators für $\Omega \rightarrow \infty$:

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \quad (3.395)$$

und hat damit die Norm:

$$\langle p|p'\rangle = (2\pi\hbar)^3 \delta(\underline{p} - \underline{p}') \quad (3.396)$$

mit der Wellenfunktion

$$\langle r|p\rangle = e^{\frac{i\underline{p}\cdot\underline{r}}{\hbar}} \quad (3.397)$$

Wegen der Vollständigkeit der $\psi_k^{(\Omega)}$ folgt für $\Omega \rightarrow \infty$:

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} \left(\psi_k^{(\Omega)}, \psi\right)_\Omega x \psi_k^{(\Omega)}(\underline{r}) \quad (3.398)$$

Wir haben mit dem Fourier-Integral im Skalarprodukt:

$$\left(\psi_k^{(\Omega)}, \psi\right)_\Omega = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_\Omega d^3r e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}} \psi(\underline{r}) = \frac{\tilde{\psi}(\underline{k})}{\sqrt{\Omega}} \quad (3.399)$$

Daraus folgt:

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} \frac{1}{\Omega} \left(\int_{\Omega} d^3 r' e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} \psi(\underline{r}') \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.400)$$

und daraus folgt:

$$\begin{aligned} \psi(\underline{r}) &= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \tilde{\psi}(\underline{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \langle \underline{p} | \psi \rangle \langle \underline{r} | \underline{p} \rangle = \langle \underline{r} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (3.401)$$

womit folgt:

$$1 = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} |\underline{p}\rangle \langle \underline{p}| \quad (3.402)$$

Fazit:

Auch Impulseigenzustände $|p\rangle$ mit $p \in \mathbb{R}$ bilden überabzählbare Basis des \mathcal{L}^2 mit

$$\langle p | p' \rangle = 2\pi\hbar \delta(p - p') \quad (3.403)$$

der Vollständigkeitsrelation (3.400) und der Eigenwertgleichung (in einer Dimension):

$$\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle \quad (3.404)$$

Der Übergang von der Darstellung in der Ortsbasis zu der in der Impulsbasis entspricht den FOURIER-Transformationsregeln.

Betrachten wir noch die HEISENBERG'sche Unschärfe:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \cdot |\langle i[x,p] \rangle| = \frac{\hbar}{2} \quad (3.405)$$

Da ein freies Teilchen in Wirklichkeit immer einem Wellenpaket entspricht, gilt immer: $\Delta x \neq 0 \neq \Delta p$

3.4.8.3 Spektralzerlegung hermitescher Operatoren auf \mathcal{L}^2

Verallgemeinertes Axiom IV der Quantenmechanik:

Jeder Observablen A wird ein selbstadjungierter Operator \hat{A} zugeordnet, der (verallgemeinerte) Eigenzustände besitzt:

$$\hat{A} |a_n\rangle = a_n |a_n\rangle \quad (3.406)$$

für diskrete Werte von $n = 0, 1, 2, \dots$ und

$$\hat{A}|a_\nu\rangle = a_\nu|a_\nu\rangle \quad (3.407)$$

für kontinuierliche Werte $\nu \in I \subset \mathbb{R}$, so dass jeder Zustand entwickelt werden kann.

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle + \int_I d\nu \varphi(\nu) |a_\nu\rangle \quad (3.408)$$

so dass gilt:

$$\langle a_n | a'_n \rangle = \delta_{n,n'}; \quad \langle a_\nu | a_n \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle a_\nu | a_{\nu'} \rangle = \delta(\nu - \nu') \quad (3.409)$$

somit:

$$c_n = \langle a_n | \psi \rangle \quad \text{und} \quad \varphi(\nu) = \langle a_\nu | \psi \rangle \quad (3.410)$$

Dies kann auch als Zerlegung der 1 interpretiert werden:

$$1 = \sum_n |a_n\rangle \langle a_n| + \int d\nu |a_\nu\rangle \langle a_\nu| \quad (3.411)$$

Gleichfalls lautet die spektrale Zerlegung von \hat{A} :

$$\hat{A} = \sum_n a_n |a_n\rangle \langle a_n| + \int d\nu a_\nu |a_\nu\rangle \langle a_\nu| \quad (3.412)$$

und die Eigenwerte a_n und a_ν sind die einzig möglichen Messwerte, bei denen im Zustand $|\psi\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit $|c_n|^2$ der Wert a_n bzw. mit der Wahrscheinlichkeit $|\varphi(\nu)|^2$ $d\nu$ Werte im Bereich $[a_\nu, a_{\nu+d\nu}]$ gemessen werden.

Beispiele:

- Nur diskrete Eigenwerte hat zum Beispiel der harmonische Oszillator mit

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (3.413)$$

und ganzzahligen $n = 0, 1, 2, \dots$

- Nur kontinuierliche Eigenwerte hat der Ortsoperator \hat{x} oder der Impulsoperator \hat{p}
- Diskrete und kontinuierliche Eigenwerte hat zum Beispiel der Hamiltonoperator des Potentialtopfs:

Abbildung 3.34: Potentialtopf und Energieeigenwerte

Hinweise zu den Aufgaben:

- Eigenzustände sind spezielle reine Zustände. Reine Zustände sind Zustände, die sich in Eigenzustände zerlegen lassen. Ein Gemisch ist etwas allgemeineres - wenn die beteiligten Zustände nicht interferieren können.
- Ein Stern-Gerlach-Magnet (siehe Aufgabe 38) teilt ein Strahl auf in einen Upspin-Strahl und einen Downspin-Strahl.

3.5 Erhaltungsgrößen, Symmetrien und ihre Erzeugenden

Wir betrachten quantenmechanische Analogien zum Noether-Theorem

3.5.1 Erhaltungsgrößen

Im HEISENBERGBild gilt für einen Operator $A_H(t)$ (wenn $A_{Schr} \neq A(t)$) die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H_H, A_H(t)] \quad (3.414)$$

Satz: Eine Größe A ist Erhaltungsgröße, d.h. die Erwartungswerte von A in jedem Zustand $|\psi_H\rangle$ sind zeitunabhängig und erfüllen:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle(t) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [H, A] = 0 \quad (3.415)$$

Der Beweis:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle(t) &= \frac{d}{dt} \langle \psi_H | A_H(t) | \psi_H \rangle = \langle \psi_H | \frac{d}{dt} A_H(t) | \psi_H \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi_H | [H_H, A_H(t)] | \psi_H \rangle \end{aligned} \quad (3.416)$$

Daraus folgt:

$$= \frac{i}{\hbar} \langle \psi_H | e^{i\frac{Ht}{\hbar}} [H_H, A_H] e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} | \psi_H \rangle = 0 \quad (3.417)$$

Bemerkung:

- In einem stationären Zustand, der die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung löst, ist jeder Erwartungswert $\langle \psi_S | A_S | \psi_S \rangle$ zeitunabhängig, das ist etwas anderes!
- Da $[H, A] = 0$ für eine Erhaltungsgröße A gilt, folgt, dass es eine gemeinsame Eigenbasis von H und A gibt.

3.5.2 Translation

Bei Verschiebung des Koordinatensystems im Ortsraum

$$\underline{r} \rightarrow \underline{r}' = \underline{r} + \underline{a} \quad (3.418)$$

wird eine beliebige Funktion $f(\underline{r})$ einfach verschoben, also:

$$f'(\underline{r}') = f(\underline{r}) \quad \Rightarrow \quad f'(\underline{r} + \underline{a}) = f(\underline{r}) \quad \Rightarrow \quad \boxed{f'(\underline{r}) = f(\underline{r} - \underline{a})} \quad (3.419)$$

Dies werde als Translationsoperator geschrieben:

$$T(\underline{a}) f(\underline{r}) = f'(\underline{r}) = f(\underline{r} - \underline{a}) \quad (3.420)$$

Damit ist die SCHRÖDINGER-Gleichung für beliebige Wellenfunktionen $\psi(\underline{r})$:

$$T(\underline{a}) \chi(\underline{r}) = T(\underline{a}) H(\underline{r}) \psi(\underline{r}) = H(\underline{r} - \underline{a}) \psi(\underline{r} - \underline{a}) = H(\underline{r} - \underline{a}) T(\underline{a}) \Psi(\underline{r}) \quad (3.421)$$

Dadurch ergibt sich, dass gelten muss:

$$T(\underline{a}) H(\underline{r}) = H(\underline{r} - \underline{a}) T(\underline{a}) \quad (3.422)$$

da die Wellenfunktion in obiger Gleichung beliebig ist. Wenn nun gilt:

$$H(\underline{r} - \underline{a}) = H(\underline{r}) \quad (3.423)$$

ist H translationsinvariant in der \underline{a} -Richtung. Dann haben wir:

$$[T(\underline{a}), H(\underline{r})] = 0 \quad (3.424)$$

Damit ist T also eine Erhaltungsgröße genau dann, wenn H translationsinvariant ist.

Es genügt, $T(\underline{a})$ für infinitesimale Verschiebung $\delta \underline{a}$ zu finden. Wegen der Taylorentwicklung gilt nämlich:

$$\begin{aligned} T(\delta \underline{a}) f(\underline{r}) &= f(\underline{r} - \delta \underline{a}) \doteq f(\underline{r}) - \delta \underline{a} \frac{\partial f}{\partial \underline{r}} \Big|_r \\ &= f(\underline{r}) - \delta \underline{a} \nabla f(\underline{r}) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta \underline{a} \hat{\underline{p}} \right) f(\underline{r}) \end{aligned} \quad (3.425)$$

Also ist der Impulsoperator der Erzeugende infinitesimaler Verschiebungen und für translationsinvariante HAMILTONoperatoren gilt also:

$$[H(\underline{r}), \hat{\underline{p}}] = 0 \quad (3.426)$$

Es gilt der Impulserhaltungssatz. Endliche Verschiebungen sind gegeben durch

$$T(\underline{a}) f(\underline{r}) = \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} (\underline{a} \nabla)^n f(\underline{r}) \quad (3.427)$$

Damit haben wir den allgemeinen unitären Translationsoperator:

$$T(\underline{a}) = e^{-\underline{a} \nabla} = e^{-\frac{i \underline{p} \cdot \underline{a}}{\hbar}} \quad (3.428)$$

3.5.3 Rotation

3.5.3.1 Definition des Drehimpulses

Wir betrachten eine infinitesimale Rotation um eine Achse $\delta\underline{\varphi}$. Daraus folgt, dass für einen beliebigen Vektor \underline{v} gilt:

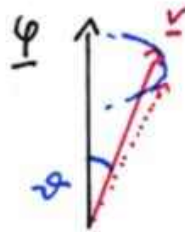


Abbildung 3.35: Drehung von v

$$\underline{v}' = \underline{v} + \delta\underline{\varphi} \times \underline{v} + \mathcal{O}(\delta\varphi^2) \tag{3.429}$$

Die gedrehte Wellenfunktion erfüllt damit:

$$R(\delta\underline{\varphi}) \psi(\underline{r}) = \psi'(\underline{r}) = \psi(\underline{r} - \delta\underline{\varphi} \times \underline{r}) \tag{3.430}$$

wobei R der Rotationsoperator ist. Taylorentwicklung gibt uns:

$$R(\delta\underline{\varphi}) \psi(\underline{r}) = \psi(\underline{r}) - \delta\underline{\varphi} \times \underline{r} \cdot \nabla \psi(\underline{r}) = (1 - \delta\underline{\varphi}(\underline{r} \times \nabla)) \psi(\underline{r}) \tag{3.431}$$

Also können wir R identifizieren als

$$R(\delta\underline{\varphi}) = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\underline{\varphi} \cdot \underline{L} \tag{3.432}$$

mit der Definition des Bahndrehimpulsoperators

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} \tag{3.433}$$

L ist erzeugender infinitesimaler Drehungen. Er ist hermitesch ($L^\dagger = L$) weil zum Beispiel gilt:

$$L_z^\dagger = (xp_y - yp_x)^\dagger = p_y x - p_x y = L_z \tag{3.434}$$

denn es gilt ja $[x, p_y] = 0$. Wenn also H rotationsinvariant bei infinitesimalen Drehungen um die Achse \underline{n} ist, so ist

$$[H(\underline{r}), \underline{n} \cdot \underline{L}] = 0 \quad (3.435)$$

Also wenn $H(\underline{r} - \delta\varphi \cdot \underline{n} \times \underline{r}) = H(\underline{r})$, dann ist $\underline{n} \cdot \underline{L}$ Erhaltungsgröße und liefern auch endliche Drehungen, die durch den unitären Operator

$$R(\underline{\varphi}) = e^{\frac{i}{\hbar} \underline{\varphi} \cdot \underline{L}} \quad (3.436)$$

gegeben sind.

Operator-Drehung:

Aus (i) $\underline{v}' = \underline{v} + \delta\underline{\varphi} \times \underline{v}$ aus der Geometrie und aus dem Transformationsgesetz (ii) eines allgemeinen Vektor-Operators bei Drehung (bei durch unitäre Transformationen gegebene Basiswechsel), also

$$\underline{v}' = R^\dagger(\delta\underline{\varphi}) \underline{v} R(\delta\underline{\varphi}) \quad (3.437)$$

Somit haben wir:

$$\underline{v}' = \left(1 + \frac{i}{\hbar} \delta\underline{\varphi} \cdot \underline{L}\right) \underline{v} \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\underline{\varphi} \cdot \underline{L}\right) \quad (3.438)$$

Mit einer TAYLOREntwicklung ist dies:

$$\underline{v} + \frac{i}{\hbar} \delta\underline{\varphi} [\underline{L}, \underline{v}] + \mathcal{O}(\delta\varphi^2) \quad (3.439)$$

Und somit gilt:

$$v'_\alpha = v_\alpha + \frac{i}{\hbar} \sum_\beta \delta\varphi_\beta [L_\beta, v_\alpha] \quad (3.440)$$

Daraus folgt durch Vergleich mit (i):

$$\delta\varphi_x \left[L_x, \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \right] = -i\hbar \begin{pmatrix} \delta\varphi_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \underline{v} = -i\hbar \delta\varphi_x \begin{pmatrix} 0 \\ -v_z \\ v_y \end{pmatrix} \quad (3.441)$$

Daraus folgt:

$$[L_x, v_x] = 0 \quad (3.442)$$

analog gilt dies auch für y und z. Ebenfalls gilt:

$$[L_x, v_y] = i\hbar v_z \quad [L_y, v_z] = i\hbar v_x \quad [L_z, v_x] = -i\hbar v_y \quad (3.443)$$

wir haben also eine zyklische Relation. Speziell gilt für die Wahl von $\underline{v} = \underline{L}$, also für den Drehimpuls selbst:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k \quad (3.444)$$

Diese Kommutatoreigenschaften definieren einen allgemeinen Drehimpuls \underline{J} , den Erzeugenden für Drehungen. Es gibt...

- den Bahndrehimpuls $\underline{J} = \underline{L} = \underline{r} \times \underline{p}$
- den Spin $\underline{J} = \underline{s}$, der für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen gegeben ist durch $\underline{s} = \frac{\hbar}{2} \underline{\sigma}$

3.5.3.2 Eigenschaften eines allgemeinen Drehimpulses

A) Kommutatoren

Wir verwenden nun, dass \underline{J} hermitesch ist und $[J_x, J_y] = i\hbar J_z$ zyklisch ist. Bemerkung: Zwei verschiedene Komponenten von \underline{J} sind also nicht gleichzeitig diagonalisierbar oder scharf messbar. Wir verwenden folgende Definition:

$$\underline{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (3.445)$$

Dann ist

$$\begin{aligned} [J_z, \underline{J}^2] &= [J_z, J_x^2] + [J_z, J_y^2] = [J_z, J_x] J_x + J_x [J_z, J_x] + \dots \\ &= i\hbar (J_y J_x + J_x J_y) - i\hbar (J_x J_y + J_y J_x) = 0 \end{aligned} \quad (3.446)$$

Analog folgt für $[J_x, \underline{J}^2] = [J_y, \underline{J}^2] = 0$. Konvention ist es, \underline{J}^2 und J_z gemeinsam zu diagonalisieren.

Mit der Definition:

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (3.447)$$

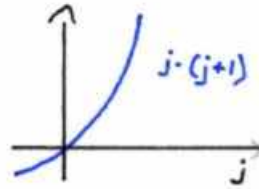
folgt $J_+^\dagger = J_-$ und für die Kommutatoren gilt:

$$\begin{aligned} [J_{\pm}, \underline{J}^2] &= 0 & (i) \\ [J_+, J_-] &= \dots = 2\hbar J_z & (ii) \\ [J_{\pm}, J_z] &= \dots = \mp \hbar J_{\pm} & (iii) \end{aligned}$$

Und weiter gilt it der Definition von \underline{J}^2 sowie unter Verwendung von (ii) und (iv):

$$\begin{aligned} \underline{J}^2 &= J_z^2 + \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) & (iv) \\ J_+ J_- &= \underline{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z & (v) \\ J_- J_+ &= \underline{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z & (vi) \end{aligned}$$

B) Eigenwerte von \underline{J}^2 und J_z



Wegen:

$$0 \leq \|J_x |\psi\rangle\|^2 + \|J_y |\psi\rangle\|^2 + \|J_z |\psi\rangle\|^2 = \langle \psi | J^2 | \psi \rangle$$

sind die Eigenwerte von J^2 positiv; man schreibt sie als $\hbar^2 j(j+1)$. Somit gelten die Eigenwertgleichungen:

$$J^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \quad (\text{mit } j \geq 0) \quad (3.448)$$

$$J_z |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle \quad (\text{mit } m \in \mathbb{R}) \quad (3.449)$$

Behauptung: Es gilt $-j \leq m \leq j$.

Beweis:

Aus den beiden Ungleichungen:

$$\begin{aligned} 0 \leq \|J_+ |jm\rangle\|^2 &= \langle jm | J_- J_+ |jm\rangle & * \\ 0 \leq \|J_- |jm\rangle\|^2 &= \langle jm | J_+ J_- |jm\rangle & ** \end{aligned}$$

folgt unter Verwendung von (v) und (vi):

$$\begin{aligned} \langle jm | J^2 - J_z^2 - \hbar J_z |jm\rangle &= \hbar^2 (j(j+1) - m(m+1)) \geq 0 \\ \langle jm | J^2 - J_z^2 + \hbar J_z |jm\rangle &= \hbar^2 (j(j+1) - m(m-1)) \geq 0 \end{aligned}$$

Damit diese beiden Ungleichungen erfüllt sind, muss gelten: $-j \leq m \leq j$.

Weitere **Behauptungen:**

- $J_+ |jm = j\rangle = 0$
- $J_- |jm = -j\rangle = 0$
- Für $m > -j$ ist $J_- |jm\rangle$ Eigenzustand zu J_z mit dem Eigenwert $\hbar(m-1)$ sowie zu J^2 mit dem Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$.
- Für $m < j$ ist $J_+ |jm\rangle$ Eigenzustand zu J_z mit dem Eigenwert $\hbar(m+1)$ sowie zu J^2 mit dem Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$.

Beweis:

Aus den Gleichungen * und ** folgen sofort die ersten beiden Behauptungen.

Aus dem Kommutator $[J_z, J_\pm] |jm\rangle = \pm \hbar J_\pm |jm\rangle$ folgt:

$$J_z (J_\pm |jm\rangle) = (J_\pm J_z \pm \hbar J_\pm) |jm\rangle = \hbar(m \pm 1) J_\pm |jm\rangle$$

Bemerkungen:

- Mit J_+ zählt man also $m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$ nach oben; d.h. man hat $2j + 1$ mögliche Werte.
- Weil $J_- |jm = -j\rangle = 0$ & $J_+ |jm = j\rangle = 0$ gilt, folgt, dass $(2j + 1)$ ganzzahlig sein muss, damit $(J_+)^{2j+1} |jm = -j\rangle = 0$ und $m \leq j$ gilt.
- Es gibt zwei Klassen von Drehimpulsen:
 - ganzzahlige $J = L = 0, 1, 2, \dots$. Dieser Fall ist realisiert für Bahndrehimpulse.
 - halbzahlige $J = S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$. Dieser Fall ist realisiert für den Spin.
- Im SOMMERFELD'schen Vektormodell entspricht \underline{J} einem Vektor der Länge $\hbar\sqrt{j(j+1)}$ mit den Projektoren $\hbar m$ auf die \hat{z} -Achse.

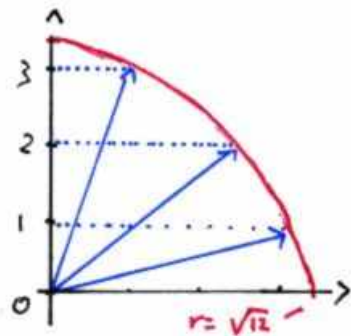


Abbildung 3.36: Sommerfeld'sches Vektormodell

- Aus * und ** folgt, dass J_+ ein Aufsteige- und J_- wie ein Absteige-operator wirken:

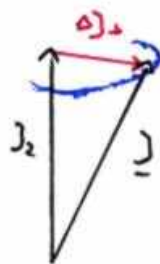
$$J_+ |jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j(m+1)\rangle \quad (3.450)$$

$$J_- |jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j(m-1)\rangle \quad (3.451)$$

Man erhält mit dem letzten Punkt der Bemerkungen insbesondere:

$$\begin{aligned} \langle jm | J_x | jm \rangle &= \langle jm | J_y | jm \rangle = 0 \\ \rightarrow \Delta J_{\perp}^2 &= \langle jm | J_x^2 + J_y^2 | jm \rangle = \langle jm | J^2 - J_z^2 | jm \rangle \\ &= \hbar^2 (j(j+1) - m^2) \end{aligned}$$

woraus man folgern kann, dass die Richtung von J unscharf ist.



Selbst für $m = \pm j$ gilt:

$$\Delta J_{\perp}^2 = \langle j \pm j | J_x^2 + J_y^2 | j \pm j \rangle = j\hbar$$

Im klassischen Grenzfall (für $j \rightarrow \infty$) geht $\frac{\Delta J_{\perp}}{j}$ gegen $\frac{1}{\sqrt{j}}$, der Drehimpuls wird also scharf messbar.

C) Kugelflächenfunktionen

Als Kugelflächenfunktionen bezeichnet man die Eigenfunktionen $\langle \vartheta\varphi | lm \rangle$ zum Bahndrehimpuls L^2 und $L_z = xp_y - yp_x = i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)$. Man schreibt:

$$\langle \vartheta\varphi | lm \rangle =: Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.452)$$

Der Drehimpuls $\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p}$ hat in Kugelkoordinaten die z -Komponente ist also $L_z = -i\hbar\partial_{\varphi}$. Damit lautet die Eigenwertgleichung zu L_z :

$$L_z Y_l^m(\vartheta, \varphi) = -i\hbar\partial_{\varphi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{!}{=} m\hbar Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.453)$$

Dies wird gelöst durch den Separationsansatz:

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta)$$

Damit soll aber auch $Y_l^m(\vartheta, \varphi + 2\pi)$ eindeutig sein, was zur Folge hat, dass m und l ganzzahlig sein müssen.

Betrachten wir weiter die Eigenwertgleichung für L^2 :

$$L^2 (e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta)) \stackrel{!}{=} \hbar^2 l(l+1) e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta) \quad (3.454)$$

Damit ergibt sich für $F_l^m(\vartheta)$ folgende Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\sin\vartheta} \partial_{\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial F_l^m(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} F_l^m(\vartheta) + l(l+1) F_l^m(\vartheta) = 0$$

woraus man mit dem assoziierten LEGENDRE-Polynom $P_l^{|m|}(\cos\vartheta)$ die Lösung:

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\vartheta) \quad (3.455)$$

für $l = 0, 1, \dots$ mit $-l \leq m \leq l$ (d.h. $2l+1$ mal) findet.

Bemerkungen:

Hier sollen die wichtigsten Eigenschaften der Kugelflächenfunktion Y_l^m aufgezeigt werden:

- Paritätseigenschaft (Verhalten unter Spiegelung):

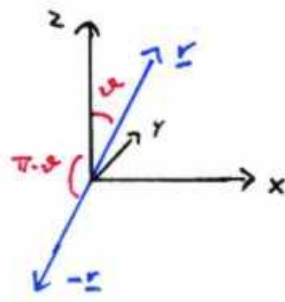


Abbildung 3.37: Paritätseigenschaft

Wie man der Abbildung (3.37) entnimmt, gilt für Spiegelung $\underline{r} \rightarrow -\underline{r}$ also $\vartheta \rightarrow \vartheta' = \pi - \vartheta$ und $\varphi \rightarrow \varphi' = \pi + \varphi$:

$$Y_l^m(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.456)$$

Y_l^m ist also symmetrisch/antisymmetrisch unter Spiegelung je nach dem, ob l gerade oder ungerade ist.

- Orthonormierung:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta (Y_l^m(\vartheta, \varphi))^* Y_{l'}^{m'}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.457)$$

- Vollständigkeit: Jede Funktion von ϑ, φ , d.h. "jede Funktion auf der Kugel" (d.h. $|\underline{r}| = 1$), kann in Y_l^m entwickelt werden. Damit folgt die Darstellung der Eins:

$$\underline{1} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|$$

Damit erhält man weiter:

$$\begin{aligned} \langle \vartheta\varphi | \vartheta'\varphi' \rangle &= \frac{\delta(\vartheta - \vartheta')\delta(\varphi - \varphi')}{\sin \vartheta} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (Y_l^m(\vartheta', \varphi'))^* Y_l^m(\vartheta, \varphi) \end{aligned} \quad (3.458)$$

- Es ist Konvention, dass gilt:

$$Y_l^{-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m (Y_l^m(\vartheta, \varphi))^* \quad (3.459)$$

- Zur Veranschaulichung zeichnet man sogenannte *Polardiagramme*:

– $l = 0$ ("s-Orbital"), dann ist $m = 0$:

$$Y_0^0(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

– $l = 1$ ("p-Orbitale") dann ist $m = \pm 1, 0$:

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi} = -(Y_1^{-1})^*$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

– $l = 2$ ("d-Orbitale"):

$$Y_2^2 = -\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{i2\varphi}$$

$$Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

3.6 Das Wasserstoff-Atom

3.6.1 Bewegung im Zentralfeld $V(\underline{r})=V(r)$

Für ein kugelsymmetrisches Potential $V(\underline{r}) = V(r)$ ist der HAMILTON-Operator eines (spinlosen) quantenmechanischen Teilchens:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

rotationsinvariant, d.h. $[H, L_z] = 0 = [H, L^2]$. Demnach gibt es eine gemeinsame Eigenbasis der Operatoren H, L^2 & L_z . Diese Eigenbasis ist:

$$\psi(\underline{r}) = R(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.460)$$

D.h. durch Einsetzen der Wellengleichung in die SCHRÖDINGER-Gleichung kann man mit dem Separationsansatz die Abhängigkeit von r, ϑ & φ zerlegen in eine Funktion, die nur von r abhängig ist, multipliziert mit der Kugelflächenfunktion (welche von ϑ & φ abhängt).

Probe:

$$L^2 RY_l^m = \hbar(l(l+1)) RY_l^m$$

etc.

Mit den Kugelkoordinaten folgt für den HAMILTON-Operator:

$$\begin{aligned} H &= \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2 \right)}_{=-L^2/\hbar^2} \right] + V(r) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \partial_r^2 r - \frac{1}{r^2} \frac{L^2}{\hbar^2} \right] + V(r) \end{aligned} \quad (3.461)$$

Damit folgt für den Ansatz:

$$\begin{aligned} HRY_l^m &= ERY_l^m \\ \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \partial_r^2 r - \frac{1}{r^2} \frac{L^2}{\hbar^2} \right] + V(r) \right) R(r)Y_l^m &= Y_l^m ER(r) \\ \Rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \partial_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) &= ER(r) \end{aligned} \quad (3.462)$$

Übersicht über die Kugelflächenfunktionen:

Räumlich dargestellt sehen sie folgendermaßen aus:

Nach dem Separationsansatz müssen wir nun die vereinfachte eindimensionale Differentialgleichung lösen mit dem Ansatz:

$$R(r) = \frac{U(r)}{r} \quad (3.463)$$

mit der Forderung $U(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow 0$, so dass eine eindimensionale SCHRÖDINGER-Gleichung folgt:

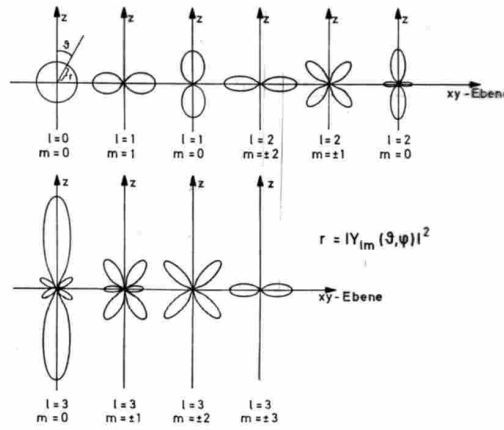


Abb. 5.6. Polardiagramme der Bahndrehimpulseigenfunktionen Y_{lm} mit $l = 0, 1, 2, 3$

Abbildung 3.38: Kugelflächenfunktionen

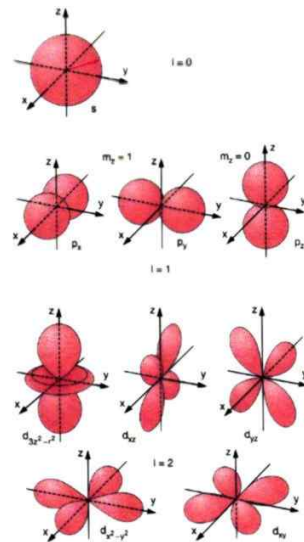


Abb. 4.27. Quadrate der Eigenfunktionen $Y_{lm}^2(\theta, \varphi)$, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens im kugelsymmetrischen Potential $E_{pot}(r)$ angeben, hier in einem kartesischen Koordinatensystem gezeichnet

Abbildung 3.39: Kugelflächenfunktionen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dr} \right)^2 + V_{eff}(r) \right] U(r) = E U(r) \tag{3.464}$$

mit dem effektiven Potential für $r > 0$

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \cdot l(l+1)}{2mr^2} \tag{3.465}$$

wobei der Bruch die Zentrifugalbarriere darstellt. Die Lösungen hängen offensichtlich von E und l ab, aber nicht von der Quantenzahl m (weil $[L_x, H] = [L_y, H] = [L_x, L^2] = [L_y, L^2]$, aber $[L_z, L_x] = i\hbar L_y$ ist). Daraus sehen wir, es gibt mindestens eine $(2l + 1)$ -fache Entartung jedes Energieeigenwertes.

Bemerkung: Fordern wir noch die Normierung für gebundene Zustände:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 = \int d^3r |\psi|^2 = \int d\Omega |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 \cdot \int dr r^2 \left| \frac{U(r)}{r} \right|^2 \quad (3.466)$$

Die Diskussion der eindimensionalen Bewegung in §3.2 ist auf dieses Problem übertragbar. Besonderheiten hierbei sind:

- Der Bereich ist $0 \leq r < \infty$
- $U(r=0) = 0$

3.6.2 Coulomb-Anziehung; Das Wasserstoffatom nach Schrödinger

[A] Die gemeinsame Eigenbasis von H, L^2 und L_z mit dem Separationsansatz

$$\psi(r) = \frac{U(r)}{r} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.467)$$

führt auf die eindimensionale stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dr} \right)^2 + V_{eff}(r) \right] U(r) = E U(r) \quad (3.468)$$

wobei hierbei das effektive Potential

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 \cdot l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.469)$$

lautet. Da das effektive Potential für $r \rightarrow \infty$ gegen 0 geht, haben wir gebundene Lösungen für $E < 0$, die normiert werden können durch

$$\int_0^\infty dr |U(r)|^2 = 1 \quad (3.470)$$

[B] Charakteristische Größen:

Der Bohr-Radius eines Wasserstoffatoms ist

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \approx 0,53 \text{ \AA} \quad (3.471)$$

Die Rydberg-Energie des Grundzustandes ist damit:

$$E_{Ry} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \approx 13,6 \text{ eV} \quad (3.472)$$

Tabelle 5.2. Die normierten vollständigen Eigenfunktionen eines Elektrons im Coulombpotential $V(r) = -Z \cdot e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$.

n	l	m_l	Eigenfunktionen $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{2Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{3}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \vartheta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{61\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

Abbildung 3.40: Eigenfunktionen der Elektronen im Coulombpotential

[C] Die dimensionslose Schrödinger-Gleichung :

$$\left[-d_\rho^2 + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} - \varepsilon \right] U(\rho) \tag{3.473}$$

mit $\rho = \frac{r}{a_0}$ und $\varepsilon = \frac{E}{E_{Ry}} = -\lambda^2$

- Für $\rho \rightarrow 0$ gilt: $-U'' + \frac{l(l+1)}{\rho^2} U \rightarrow 0$, also ist $U \propto \rho^{l+1}$
- Für $\rho \rightarrow \infty$ gilt: $-U'' + \lambda^2 U \rightarrow 0$, also ist $U \propto e^{-\lambda\rho}$
- Der Ansatz $U = \rho^{l+1} \cdot e^{-\lambda\rho} \cdot L(\rho)$ führt mit der Potenzreihe

$$L(\rho) = \sum_{k=0} c_k \rho^k \tag{3.474}$$

auf die Rekursionsformel:

$$c_k = \frac{2(\lambda(k+l) - 1)}{k(k+2l+1)} c_{k-1} \tag{3.475}$$

- Wir benötigen eine Abbruchbedingung, da $\frac{c_k}{c_{k+1}} \rightarrow \frac{2\lambda}{k}$, und die Reihe ist nur normierbar, wenn die Reihe abbricht für $k = n_r$. Also haben wir:

$$L(\rho) = \sum_{k=0}^{n_r-1} c_k \rho^k \tag{3.476}$$

was uns auf das Ergebnis führt:

$$\lambda(n_r + l) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad E = -E_{Ry} \cdot \lambda^2 = -\frac{E_{Ry}}{(n_r + l)^2} \tag{3.477}$$

[D] Spektrum:

Wir haben für die Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3$ die Energiewerte:

$$E_n = -\frac{E_{Ry}}{n^2} \tag{3.478}$$

und den Entartungsgrad

$$n^2 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) \tag{3.479}$$

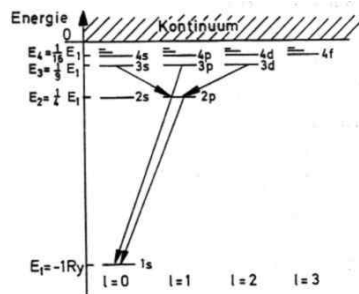


Abbildung 3.41: Termschema für ein Wasserstoff-Atom

[E] Wellenfunktion

$$\langle x | nlm \rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \tag{3.480}$$

mit der Radialfunktion $R = \frac{U}{r}$, zum Beispiel die Grundzustandsfunktion:

$$\langle x | 100 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot a_0^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \tag{3.481}$$

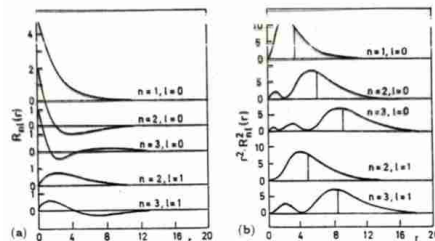


Abb. 6.3. Radiale Wellenfunktion $R_{nl}(r)$ für das anziehende Coulomb-Potential. (a) Radiale Wellenfunktion R_{nl} . (b) Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $r^2 R_{nl}^2$.

Abbildung 3.42: Radiale Wellenfunktionen

Berücksichtigt man die Nullstellen in der Darstellung der Kugelflächenfunktionen, so erhält man:

3.7 Absorptions- und Emissionsspektren von Atomen

3.7.1 Spektren

In unserer früheren Diskussion der Struktur der Atome hatten wir gesehen, dass der Kern mit dem Radius $R_K \approx 10^{-14} \text{m}$ sehr klein im Vergleich zum Radius des Atoms von

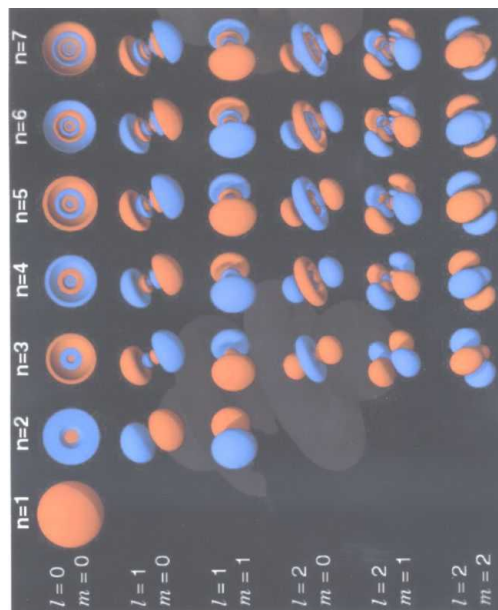


Abbildung 3.43: Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$R_{Atom} \approx 10^{-10}\text{m}$ ist. Wir beschäftigen uns nun mit der Struktur der Elektronenwolke. Sehr detaillierte Information darüber kann aus Emission und Absorption von elektromagnetischer Strahlung, hauptsächlich im Sichtbaren, UV und Röntgenbereich gewonnen werden.

KIRCHHOFF und BUNSEN entdeckten 1859: Atome emittieren bzw. absorbieren diskrete Wellenlängen, sogenannte Linien, wie mit Prismenspektrometern festgestellt wurde.

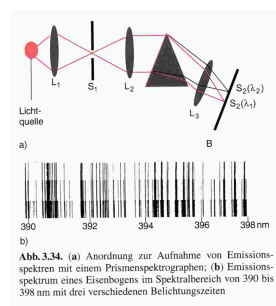


Abbildung 3.44: Emissionsspektrum

Man stellt fest: Die Absorptions- und die Emissionslinien sind identisch. Sie sind sehr spezifisch für die einzelnen Atome bzw. Moleküle, so dass man diese anhand ihres Spektrums eindeutig identifizieren kann. Eine weitere Eigenschaft ist die Schärfe der Linien. Sie ist zwar sehr gut, aber endlich – Die Linien haben eine gewisse Breite. Dies führt uns zu der Diskussion der Lebensdauer von angeregten Zuständen.

BALMER entdeckte 1885, dass die Frequenzen einem Gesetz folgen:

$$\frac{1}{\lambda_k} = R_y \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_2 = 3,4,5,6 \quad (3.482)$$

mit der Rydberg-Konstante $R_y = 109678 \text{ cm}^{-1}$ Allgemein:

$$\frac{1}{\lambda_k} = R_y \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.483)$$

wobei man die Serie mit $n_1 = 1$ Lyman-Serie nennt und die Serie mit $n_1 = 3$ Paschen-Serie.

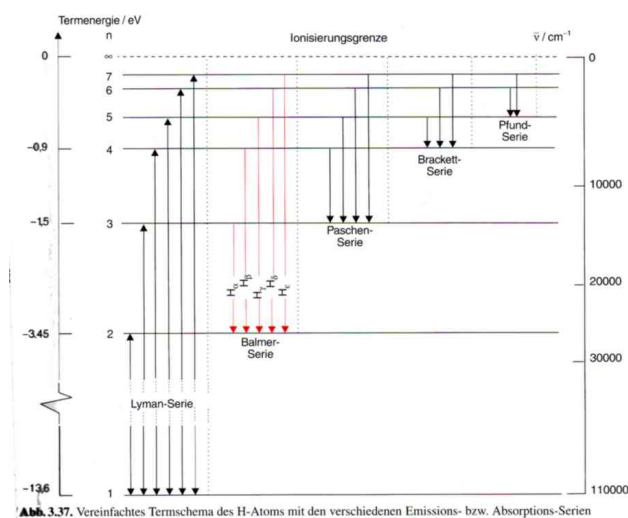


Abbildung 3.45: Die verschiedenen Serien des Wasserstoffs

3.7.2 Skizze des Bohrschen Atommodelles

Elektronen auf der Kreisbahn kann man wie beim Keplerproblem über das Gleichsetzen der Coulombkraft und der Zentrifugalkraft gleichsetzen. Hier kann man sogar vereinfachend für die reduzierte Masse ansetzen:

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_k}{m_e + m_k} \approx m_e \quad (3.484)$$

denn die Elektronenmasse ist vernachlässigbar gegenüber der Kernmasse.

Die Bohrsche Idee ist nun, den Bahnumfang als ein Vielfaches der De-Broglie-Wellenlänge ansetzen:

$$2\pi r = n \cdot \lambda_D \quad (3.485)$$

Damit erhalten wir diskrete Bahnen, für den Radius gilt:

$$r = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad \text{mit} \quad a_0 = 5,2917 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (3.486)$$

Für die Energie erhält man dann die Beziehung:

$$E = -R_y \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (3.487)$$

mit der Rydbergkonstante. Diese kann man in unterschiedlichen Einheiten schreiben, hier wird sie mit der Dimension einer Energie verwendet ($R_y \approx 13,56 \text{ eV}$).

Für den Drehimpuls folgt in diesem Modell die Quantisierung:

$$L = n\hbar \quad (3.488)$$

Nun sind zwischen den diskreten Energieniveaus E_i und E_k Übergänge möglich (siehe Wasserstoffserien).

$$\begin{aligned} E_i &= -R_y \cdot \frac{Z^2}{n_i^2} \\ E_k &= -R_y \cdot \frac{Z^2}{n_k^2} \\ \Rightarrow \nu &= \frac{1}{h} R_y \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \cdot Z^2 \end{aligned} \quad (3.489)$$

3.7.3 Franck-Hertz-Versuch

Der Franck-Hertz-Versuch besteht aus einer Elektronenquelle und einer Beschleunigungsanode in einem Gasbehälter (z.B. Quecksilberdampf) unter niedrigem Druck. Nun beobachtet man, dass die Strom-Spannungscharakteristik nicht dem ohmschen Gesetz folgt, wie man es bei elastischen Stößen im Material erwartet. Sondern der Strom bricht bei einer gewissen Spannung ein, steigt dann wieder, bricht beim doppelten dieser Spannung wieder ein u.s.w. Dies liegt daran, dass die Elektronen beim Stromabfall eine gewisse Energie haben, die gerade vom Quecksilber absorbiert wird und dieses damit anregt. Die Abfälle bei höherer Spannung kommen daher, dass ein Elektron mit der doppelten Energie zweimal stoßen kann, eines, dessen Energie knapp darunter liegt, nur einmal. Die Elektronen in der Quecksilberhülle absorbieren die 4,55 eV und man beobachtet die Emission von Licht der Wellenlänge 253,7 nm.

3.7.4 Einsteinsche Herleitung des Strahlungsgesetzes

Wir haben in einem Hohlraum eine Strahlungsdichte $u(\omega, T)$, die stark von der Temperatur des Hohlraumes abhängt. Einstein stellte nun 1917 die Idee in den Raum, dass die Wand selbst nur quantisiert absorbieren und emittieren kann.

Im einfachsten Fall betrachtet man die Wand mit zwei Energieniveaus E_2 und E_1 . An dieser Wand beobachten wir nun:

Wir haben also drei Prozesse, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ablaufen:

Abbildung 3.46: Absorption, stimulierte und spontane Emission

- B_{12} nennt man die Wahrscheinlichkeit, durch Absorption von E_1 nach E_2 zu kommen
- B_{21} nennt man die Wahrscheinlichkeit, durch stimulierte Emission von E_2 nach E_1 zu kommen
- A_{21} nennt man die Wahrscheinlichkeit, mit der spontane Emission auftritt.

Die mittlere Zahl der Absorptionsprozesse Z_{12} und der Emissionsprozesse Z_{21} werden Einstein-Koeffizienten genannt. Das Produkt $B_{12} \cdot \Delta t$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass im Zeitintervall Δt Absorption stattfindet.

$$Z_{12} = N_1 \cdot B_{12} \cdot \Delta t \cdot u(\omega, T) \quad (3.490)$$

wobei N_1 die Zahl aller Atome im Zustand 1 ist. Nur diese können absorbieren. Die Energiedichte können wir auch mit der Photonenzahldichte n schreiben:

$$u(\omega, T) = n \cdot \hbar\omega \quad (3.491)$$

Für die Emission gilt ebenso:

$$Z_{21} = N_2 \cdot (A_{21} \cdot \Delta t + B_{21} \cdot \Delta t \cdot u(\omega, T)) \quad (3.492)$$

Im thermischen Gleichgewicht ist $Z_{21} = Z_{12}$. Es folgt dann sofort:

$$u(\omega, T) = \frac{A_{21}}{\frac{N_1}{N_2} B_{12} - B_{21}} \quad (3.493)$$

Im thermischen Gleichgewicht folgt die Boltzmann-Verteilung für die Zustände:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \frac{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (3.494)$$

Wobei die g_i die Entartungsgrade sind. Also folgt:

$$u(\omega, T) = \frac{A_{21}}{B_{12} \cdot e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - \frac{g_2}{g_1} B_{21}} \quad (3.495)$$

Aus der Bedingung, dass diese Gleichung für $T \rightarrow \infty$ divergiert, muss man fordern:

$$\frac{g_2}{g_1} B_{21} = B_{12} \quad (3.496)$$

Die Wahrscheinlichkeit für Absorption ist gleich der Wahrscheinlichkeit für stimulierte Emission. Das Rayleigh-Jeans-Gesetz ergibt sich nun über

$$u\left(\frac{\omega}{T} \rightarrow 0\right) = \frac{A_{21}}{B_{12}} \cdot \frac{k_B T}{\hbar \omega} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (3.497)$$

Also ist:

$$A_{12} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} k_B T \quad (3.498)$$

Wir erhalten damit für die Wahrscheinlichkeit, ein Photon via stimulierter Emission in einer Mode zu erzeugen:

$$\frac{A_{21}}{\frac{8\pi\nu^2}{c^3}} = B_{12} \cdot h\nu \quad (3.499)$$

was gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit, stimulierte Emission mit einem Photon zu machen, ist:

$$\frac{W_{21}^{stim}}{W_{21}^{spont}} = n \quad (3.500)$$

3.7.5 Übergangswahrscheinlichkeiten & Matrixelemente

Wir betrachten die spontane Emission.

In der Elektrodynamik (IK II und IK III) wurde hergeleitet, dass ein *klassischer* schwingender elektrischer Dipol (*Hertzscher Dipol*) mit dem elektrischen Dipolmoment

$$\underline{p}(t) = q \cdot \underline{r}(t) = P_0 \cdot \sin \omega t$$

die mittlere Leistung (integriert über alle Winkel ϑ):

$$\langle P \rangle = \frac{2}{3} \frac{\langle p^2 \rangle \omega^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} \quad (3.501)$$

wobei $\langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} p_0^2$ das mittlere Moment ist (die Mittelung über \sin^2 ergibt gerade den Faktor $\frac{1}{2}$).

Quantenmechanisch wird der Mittelwert $\langle p \rangle$ des elektrischen Dipolmoments eines Atoms mit einem Leuchtelektron im stationären Zustand $i = (n, l, m)$ durch den Erwartungswert:

$$\langle \underline{p} \rangle = e \langle \underline{r} \rangle = e \int \psi_i^* \underline{r} \psi_i \, d^3r \quad (3.502)$$

ausgedrückt, wobei $d^3r = dx \, dy \, dz = r^2 \, dr \, \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$.

Abbildung 3.47: Abstrahlung eines Dipols klassisch und quantenmechanisch

Will man von einem Zustand i in einen anderen Zustand k übergehen, müssen bei der Bildung des Erwartungswertes des Ortsvektors $\langle \underline{r} \rangle$ die Wellenfunktionen beider Zustände berücksichtigt werden. Aus diesem Grund definiert man als Erwartungswert $M_{ik} = \langle \underline{p}_{ik} \rangle$ des sogenannten **Übergangsdipolmoments** die Größe:

$$M_{ik} = e \int \psi_i^* \underline{r} \psi_k d^3r \quad (3.503)$$

Dies wird in der Störungstheorie (theoretische Physik) noch genauer begründet werden. Die beiden Indizes i und k stehen als Abkürzung für die Quantenzahlen der am Übergang beteiligten Zustände. Es gilt $|M_{ik}| = |M_{ki}|$. Man muss nun bei der Bestimmung des Mittelwerts der abgestrahlten Leistung (Gl. 3.501) den klassischen Mittelwert $\langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} p_0^2$ durch den Quantenmechanischen Mittelwert:

$$\frac{1}{2} (|M_{ik}| + |M_{ki}|)^2 = 2|M_{ik}|^2$$

ersetzen.

Damit ergibt sich die von einem Atom im Zustand i beim Übergang in den Zustand k emittierte mittlere Leistung zu:

$$\langle P_{ik} \rangle = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} |M_{ik}|^2 \quad (3.504)$$

Was völlig analog zur klassisch berechneten abgestrahlten Leistung des Dipols ist, wenn man $\langle p^2 \rangle$ durch $2|M_{ik}|^2$ ersetzt.

Die von N_i Atomen (die sich alle im Zustand i befinden) wird dann die Gesamtleistung $P = N_i \langle P_{ik} \rangle$ abgestrahlt. Mit der Definition von A_{ik} als Wahrscheinlichkeit pro Sekunde, dass ein Atom im Zustand i spontan in den Zustand k übergeht und dabei ein Photon $h \cdot \nu$ aussendet, ergibt sich die mittlere emittierte Leistung der N_i Atome auch zu:

$$\langle P \rangle = N_i A_{ik} h \nu_{ik}$$

Durch Vergleich (mit $\omega = 2\pi\nu$) erkennt man:

$$\begin{aligned} N_i \cdot \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} |M_{ik}|^2 &= N_i \cdot \frac{h}{2\pi} \omega_{ik} \cdot A_{ik} \\ \Rightarrow A_{ik} &= \frac{2}{3} \frac{\omega_{ik}^3}{h\epsilon_0 c^3} \cdot |M_{ik}|^2 \end{aligned}$$

Durch einsetzen von $|M_{ik}|^2$ erhält man schließlich die Relation:

$$A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{\epsilon_0 c^3 \cdot h} \cdot \left| \int \psi_i^* \underline{r} \psi_k d^3r \right|^2 \quad (3.505)$$

Aus der Kenntnis der Wellenfunktionen der beiden am Übergang beteiligten Zustände ψ_i und ψ_k kann man also die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ik} bestimmen und somit auch die von N_i Atomen im Zustand i bei der Frequenz ω_{ik} emittierte Leistung berechnen.

Bemerkung:

Der Name *Matrixelemente* für die M_{ik} kommt daher, dass man alle Erwartungswerte M_{ik} für alle Übergänge eines Atoms in einer Matrix anordnen kann, deren von Null verschiedene Elemente dann alle möglichen Übergänge und ihre Intensitäten angeben.

3.7.6 Matrixelemente für Absorption und stimulierte Emission

Im Gegensatz zum vorhergehenden Paragraphen spielt hier auch die spektrale Dichte $u(\nu)$ eine Rolle. Auf ähnliche Art und Weise wie man A_{ik} berechnet hat, kann man den EINSTEIN-Koeffizient B_{ki} und damit natürlich auch B_{ik} quantenmechanisch berechnen und findet das Resultat (wenn keine Entartung vorliegt):

$$B_{ik} = B_{ki} = \frac{2\pi^2 e^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \left| \int \psi_k^* \underline{r} \psi_i d^3r \right|^2 \quad (3.506)$$

3.7.7 Auswahlregeln

Nicht jeder nach dem Energiesatz

$$E_i - E_k = h \cdot \nu$$

mögliche Übergang wird auch tatsächlich im Spektrum beobachtet. Außer der Energieerhaltung spielen die Erhaltung des Drehimpulses und bestimmte Symmetrieprinzipien eine Rolle. Es sind nur solche Übergänge von i nach k erlaubt, die ein nicht verschwindendes Matrixelement

$$\underline{M}_{ik} = e \int \psi_i^* \underline{r} \psi_k d^3r \neq 0$$

haben. Dies liegt daran, dass nur solche Übergänge erlaubt sind, für welche die EINSTEIN-Koeffizienten A_{ik} bzw. B_{ik} nicht verschwinden.

Somit muss das Übergangsdipolmoment mindestens eine von Null verschiedene Komponente haben:

$$(M_{ik})_x = e \int \psi_i^* x \psi_k dx$$

$$(M_{ik})_y = e \int \psi_i^* y \psi_k dy$$

$$(M_{ik})_z = e \int \psi_i^* z \psi_k dz$$

Die Matrixelemente werden an einem Beispiel in den Übungsaufgaben noch berechnet werden.

Übersichtshalber (und im Vorgriff) soll hier nur das Wasserstoffatom betrachtet werden: Die Wellenfunktion ψ ist Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung in Polarkoordinaten und hat als solche die Form:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) f(\vartheta) g(\varphi)$$

wobei dies mit den Quantenzahlen n, m, l wie folgt ausgedrückt wird:

$$\psi_{n,l,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} E_{n,l}(r) \Theta_m^l(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (3.507)$$

(vgl. §3.5.3.2 Abschnitt C Kugelflächenfunktion, wobei hier $F_l^m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta - m^l$ gesetzt wurde.)

D.h. die Abhängigkeiten von r, ϑ & φ werden mit dem Separationsansatz durch separate Funktionen beschrieben. Zu jeder Funktion gehören Indizes, d.h. Quantenzahlen:

$R(r)$ ist die Wahrscheinlichkeit das Elektron am Ort r zu finden, diese hat die Quantenzahlen:

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

Die Lösung impliziert dann:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

sowie:

$$m = -l, -l + 1, \dots, +l$$

Der Drehimpuls wird ausgedrückt durch $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, deshalb heißt l *Drehimpulsquantenzahl*.

Die z -Komponente des Drehimpulses ist $L_z = m\hbar$, was begründet, dass m *magnetische Quantenzahl* heißt.

Fällt nun eine in z -Richtung linear polarisierte Lichtwelle auf das Elektron, so ergibt sich mit $z = r \cdot \cos \vartheta$ für die z -Komponente des Dipolmatrixelements auf dem Übergang von i zu k :

$$\begin{aligned} (M_{ik})_z &= \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} dr E_i R_k r^3 \\ &\quad \cdot \int_{\vartheta=0}^{\pi} d\vartheta \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin \vartheta \cos \vartheta \\ &\quad \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi e^{i(M_i - m_k)\varphi} \end{aligned} \quad (3.508)$$

Wir erhalten nur für solche Übergänge von i nach k von Null verschiedene Übergangswahrscheinlichkeiten, für die keiner der drei Faktoren verschwindet.

Da der letzte Faktor Null ist, außer für $m_i = m_k$ erhalten wir die erste Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl:

Die magnetische Quantenzahl darf sich beim Übergang nicht ändern!

$$\Delta m = m_i - m_k \stackrel{!}{=} 0$$

Zur Betrachtung von zirkular polarisiertem Licht betrachten wir die komplexen Linearkombinationen:

$$(M_{ik})_x + i(M_{ik})_y = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{\infty} dr R_i R_k r^3 m \int_0^{\pi} d\vartheta \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2 \vartheta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_k - m_i + 1)\varphi} \quad (3.509)$$

$$(M_{ik})_x - i(M_{ik})_y = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{\infty} dr R_i R_k r^3 m \int_0^{\pi} d\vartheta \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2 \vartheta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_k - m_i - 1)\varphi} \quad (3.510)$$

$$(3.511)$$

Nur für $m_k = M_i - 1$ kann also $(M_{ik})_x + i(M_{ik})_y \neq 0$ gelten und nur für $M_k = m_i + 1$ kann $(M_{ik})_x - i(M_{ik})_y \neq 0$ gelten.

Dass die Matrixelemente $(M_{ik})_x \pm i(M_{ik})_y$ gerade die Absorption bzw. Emission von zirkular polarisiertem Licht (σ^+ bzw. σ^- Licht) beschrieben, sieht man, wenn man sich genauer die Absorptionswahrscheinlichkeiten einer zirkular polarisierten Lichtwelle in z -Amplitude anschaut, was hier übergangen sein soll.

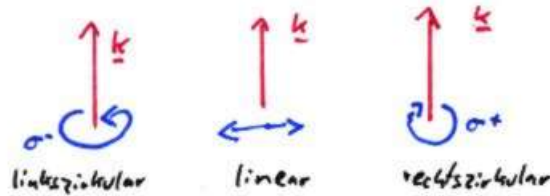


Abbildung 3.48: Absorption und Emission bei polarisiertem Licht

Man erhält also ein einfaches physikalisches Bild:

Das Photon hat den Drehimpuls $+\hbar$ bei σ^+ -Polarisation, $-\hbar$ bei σ^- -Polarisation bzw. 0 bei linearer Polarisation (π). Es gilt Drehimpulserhaltung bei Absorption und Emission des Photons.

Absorption:

- σ^+ : Das Atom übernimmt $\Delta L_z = +\hbar$, es ist $\Delta m = +1$.
- σ^- : Das Atom übernimmt $\Delta L_z = -\hbar$, es ist $\Delta m = -1$.
- π : Das Atom übernimmt $\Delta L_z = 0$, es ist $\Delta m = 0$.

Emission:

- σ^+ wird erzeugt, also $+\hbar$ geht auf das Photon und damit $-\hbar$ auf das Atom, d.h. $\Delta m = -1$.
- σ^- wird erzeugt, also $-\hbar$ geht auf das Photon und damit \hbar auf das Atom, d.h. $\Delta m = +1$.
- π kein Drehimpulsübertrag, also ist $\Delta m = 0$

Man findet ebenso formal:

$$\Delta l = l_i - l_k = \pm 1$$

Wir machen uns auch dieses Resultat "plausibel":

$$M_{ik} = e \int_{-\infty}^{\infty} dx dy dz \psi_i^*(x,y,z) \underline{r} \psi_k(x,y,z)$$

Dieses Integral verschwindet für alle Integranden, die ungerade Funktionen sind (d.h. $f(-x, -y, -z) = -f(x,y,z)$). Da \underline{r} ungerade ist, muss $\psi_i^* \psi_k$ auch ungerade sein, damit das Integral nicht verschwindet, d.h. damit das Matrixelement von Null verschieden ist und es sich um einen erlaubten Übergang handelt.

Mit der Definition von Parität:

- grade Parität: $f(r) = f(-r)$
- ungerade Parität: $f(r) = -f(-r)$

bedeutet dies, dass ψ_i und ψ_k ungleiche Parität haben müssen. Im Wasserstoffatom haben die Wellenfunktionen die Parität $(-1)^l$, d.h. die Übergänge mit $\Delta l = 0, 2, 4, \dots$ haben ein verschwindendes Matrixelement $M_{ik} = 0$. Andersherum haben Übergänge mit $\Delta l = 1, 3, 5, \dots$ einen Paritätswechsel. Diese Übergänge sind also zugelassen. Das Photon bringt aber nur den Drehimpuls ± 1 mit sich, so dass nur:

$$\Delta l = \pm 1$$

geht. Auswahlregeln für Absorption:

- $\Delta m = 0$ für lineare Polarisation
- $\Delta m = +1$ für σ^+ -Polarisation
- $\Delta m = -1$ für σ^- -Polarisation

Auswahlregeln für Emission:

- $\Delta m = 0$ für lineare Polarisation
- $\Delta m = +1$ für σ^- -Polarisation
- $\Delta m = -1$ für σ^+ -Polarisation

3.7.8 Lebensdauer angeregter Zustände und Linienbreite

Die Lebensdauer eines angeregten Zustandes ist begrenzt durch die Wahrscheinlichkeit, spontan auf ein niedrigeres Niveau zu fallen. Dazu müssen wir die Übergangswahrscheinlichkeiten für alle möglichen Zustände, für die die Auswahlregeln funktionieren, berücksichtigen. Betrachten wir zunächst ein Zweiniveausystem:

$$\frac{dN_i}{dt} = -A_{ij} \cdot N_i \quad (3.512)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist damit eine e-Funktion:

$$N_i(t) = e^{-A_{ij} \cdot t} \quad (3.513)$$

Die Rate, mit der dies geschieht, ist der inverse Einsteinkoeffizient:

$$A_{ij} = \frac{1}{\tau} \quad (3.514)$$

Da es in der Regel mehr als nur ein mögliches Niveau gibt, auf die unser Elektron abfallen kann, müssen wir die in Frage kommenden Koeffizienten addieren:

$$A_i = \sum_j A_{ij} \quad (3.515)$$

Damit gilt für die absolute Anzahl N_i durch Emmission:

$$N_i(t) = e^{-A_i \cdot t} \quad (3.516)$$

Man beachte aber auch strahlungslose Übergänge, z.B. durch inelastische Stöße. Berücksichtigt man dies, so muss man schreiben:

$$dN_i = -(A_i + R_i) \cdot N_i dt \quad (3.517)$$

mit R_i als Rate der strahlungslosen Übergänge. Wir erhalten somit eine effektive Lebensdauer:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{A_i + R_i} \quad (3.518)$$

Berücksichtigen wir nun den Zusammenhang zwischen der Abstrahlungszeit τ_{eff} , so weiß man durch Fouriertransformation auf die Frequenz, dass durch eine endliche Zeit eine breitere Frequenzverteilung ergibt:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau_{\text{eff}}} \quad (3.519)$$

Viel signifikanter ist jedoch die Verbreiterung durch den Dopplereffekt, der auftritt, weil sich die abstrahlenden Teilchen schnell bewegen.

3.8 Laser

Laser ist ein Akronym für **L**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation. Der erste Maser (M, weil er im Mikrowellenbereich arbeitete) wurde 1955 von TOWNES entwickelt. Licht emittierte der erste Rubinlaser 1960, der von MAIMAN gebaut wurde.

3.8.1 Was man zum lasen braucht

Ein Laser benötigt eine Kavität, meistens zwei Spiegel wie beim Fabry-Perot-Interferometer. In diesem befindet sich das aktive Medium, das gepumpt werden muss, d.h. in diesem muss eine Besetzungsinversion zwischen zwei Niveaus herbeigeführt werden, bei denen die Mehrzahl der Elektronen im höheren Niveau sitzt. Dann nämlich führt ein einstrahlendes Photon nicht zu einer Abstrahlung, sondern zu einer stimulierten Emmission und man hat zwei Photonen, die zu weiteren stimulierter Emmissionsprozessen zur Verfügung stehen.

Man nennt es Super Radiance, wenn dadurch ein Lawinenprozess ausgelöst wird, in der Regel benötigt man jedoch die Kavität.

Betrachten wir das ganze quantitativ: N_i sei die Besetzungszahl des höheren Niveaus, N_k die des niedrigeren. Wir haben nun nach dem Gleichverteilungssatz eine Boltzmann-Verteilung, also gilt

$$\frac{N_i}{N_k} = e^{\frac{E_i - E_k}{k_B T}} \quad (3.520)$$

und in der thermischen Verteilung ist N_i natürlich immer kleiner als N_k . Wie erreicht man nun die geforderte Besetzungszahlinversion?

Diesen Vorgang nennt man optisches Pumpen, danach ist $N_i > N_k$. Inversion kann man auch darüber definieren, dass mehr stimulierte Emission als Absorption auftritt. Also muss gelten:

$$N_k B_{ki} u(\nu) < N_i B_{ik} u(\nu) \quad (3.521)$$

Damit haben wir also eine Verstärkung einfallender Photonen. Der Resonator oder die Kavität dient nun dazu, die stimulierte Emissionsrate größer als die der spontanen Emission zu machen. Das bedeutet, wir dürfen nur wenige Moden und viele Photonen pro Mode haben.

3.8.2 Schwellenbedingung

In den Resonator der Länge L strahlen wir nun Licht der Intensität $I(\nu, 0)$ ein. Nach der Strecke z haben wir die Intensität

$$I(\nu, z) = I(\nu, 0) \cdot e^{-\alpha(\nu) \cdot z} \quad (3.522)$$

Der Koeffizient $\alpha(\nu)$ erhält man nun über das Verhältnis zwischen Absorption und stimulierter Emission:

$$\alpha(\nu) = (N_k - N_i) \cdot \sigma(\nu) \quad (3.523)$$

wobei das σ anstatt dem B_{ki} verwendet wird. Es folgt nun für $N_i > N_k$, dass $\alpha < 0$, und wir somit Verstärkung haben. Der Verstärkungsfaktor ist nun also:

$$G(\nu, z) = \frac{I(\nu, z)}{I(\nu, 0)} = e^{-\alpha(\nu) \cdot z} \quad (3.524)$$

Im allgemeinen Fall haben wir:

Abbildung 3.49: Bestimmung des Gains

- Verluste wegen der Auskopplung
- Verluste wegen Streuung

- Verluste aufgrund der Spiegelplanität

Am einfachsten erfasst man dies durch einen Verlustfaktor γ , der den Verlust pro Durchlauf darstellt:

$$G(\nu, z) = e^{-2\alpha(\nu) \cdot L - \gamma} \quad (3.525)$$

wobei immer gelten muss:

$$-2\alpha(\nu) \cdot L > \gamma \quad (3.526)$$

Somit haben wir die Schwellenbedingung:

$$N_i - N_k > \frac{\gamma}{2\alpha(\nu) \cdot L} \quad (3.527)$$

Nimmt hier nun die Lichtintensität ad infinitum zu? Nein, der obere Zustand wird ja abgeräumt, und je nachdem wie stark unser Pumpprozess ist, kommt dieser irgendwann bei einer Steigerung nicht mehr nach. Möchte man nun einen kontinuierlichen Laserstrahl erhalten, so müssen wir einen Gleichgewichtszustand zwischen Pumprate und Abbaurate anstreben.

3.8.3 Pumpen des Zustands $|i\rangle$

Für den Laserbetrieb ist eine Besetzungsinversion notwendig. Diese wird dadurch erreicht, dass ein selektiver **Pumpprozess** das obere Niveau E_i des Laserübergangs $E_i \rightarrow E_k$ stärker bevölkert, als das untere. Beispiele für solche Pumpprozesse sind:

- optisches Pumpen
- Stöße von Elektronen (z.B. in Gasentladung)
- Ladungsträgerinjektion bei HL-Lasern

Es gibt zwei verschiedene Arten von Lasern. Bei der ersten Art spricht man von *gepulsten Lasern*, hier wird die Pumpenergie gepulst zugeführt (z.B. durch Blitzlampen oder Gasentladung). Für diese gepulsten Laser erhält man nur in dem Zeitintervall Δt Laseremission, in dem die Schwellwertbedingung überschritten ist.

Bei der zweiten Laserart wird die Pumpenergie dagegen kontinuierlich zugeführt, man spricht von *kontinuierlichen Lasern* bzw. von *cw-Lasern* (engl. continuous wave laser).

Ein erstes Beispiel für einen gepulsten Laser stellt der **Rubinlaser** dar:

Das aktive Medium dieses Lasers besteht aus einem zylindrischen Al_2O_3 -Stab, welcher typischerweise mit 0,05% Chrom (d.h. Cr_2O_3) dotiert ist.

Abbildung 3.50: Termschema des Rubin-Lasers

Wie aus der Übungsaufgabe 46 ersichtlich wird kann ein Zwei-Niveau-Laser nicht funktionieren, es sind immer drei oder vier Niveaus notwendig. Deshalb werden beim Rubinlaser die Cr^{3+} -Ionen im Rubinstab im Grundzustand E_0 durch Absorption des Lichtes einer Blitzlampe in zwei Energieniveaus E_1, E_2 gepumpt (Abb. 3.50). Durch Wechselwirkung mit den Festkörperatomen sind diese Niveaus stark verbreitert und können deshalb breitere Intervalle im grünen und blauen Bereich aus dem Spektralkontinuum der Blitzlampe absorbieren.

Die angeregte Zustände geben durch Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen des Kristalls einen Teil ihrer Energie in etwa $10^{-10} - 10^{-11}$ Sekunden ab und gehen dabei in das Niveau E_i über (hierbei handelt es sich um strahlungslose Übergänge). Dieses Niveau E_i bildet das obere Niveau des Laserübergangs $E_i \rightarrow E_0$.

Wie oben bereits erwähnt wurde, ist ein Zwei-Niveau-Laser nicht möglich, dies liegt daran dass mindestens die Hälfte aller Cr^{3+} -Ionen aus dem Grundzustand in das Niveau E_i gebracht werden müssen, um eine Besetzungsinversion $N_i > N_0$ zu erreichen. Ohne Umweg über die Niveaus E_1, E_2 wäre dies nicht möglich, weil bei direktem Pumpen von E_0 nach E_i die Absorption des Pumplichts gegen Null geht, sobald $N_i \rightarrow N_0$ strebt. Man nennt den Rubinlaser daher einen **Drei-Niveau-Laser**.

Eckdaten des Rubinlasers sind:

- Pulse von einigen Millisekunden
- Energie ca. 100 J
- Kohärenzlänge ca 1-10 m
- Strahlungsdurchmesser ca 1-20 mm
- Divergenz ca. 1rad

Bemerkung:

Es ist durchaus möglich unter speziellen Bedingungen kurzzeitig einen Zwei-Niveau-Laser zu betreiben, wenn die Pumpzeit nur kurz genug gegen alle Relaxationszeiten des Systems ist. Allerdings lässt sich dies nur in sehr wenigen Fällen erreichen.

Abbildung 3.51: Rubinlaser

In Abbildung (3.51) sind Realisierungen des Rubinlaseres gezeigt.

- a) Die heutzutage oft verwendete Realisierung besteht aus einem zylindrischen Reflektormantel mit elliptischen Querschnitt. In dessen Fokallinien befinden sich Blitzlampe und Rubinstab, so dass möglichst viel Licht aus der linearen Blitzlampe in den Rubinstab abgebildet wird. Zwei planparallele Spiegel dienen als Resonator und die rote Laserstrahlung wird als intensiver Lichtimpuls von etwa 0,2ms Dauer in einen engen Raumwinkelbereich um die Resonatorachse emittiert.

- b) Ursprünglich wurde von MAIMAN eine Version des Rubinlasers verwendet, bei der eine wendelförmige Blitzlampe den Rubinstab umschloss, so dass möglichst viel Licht von allen Seiten in den Rubin gelangte.

Der **Helium-Neon-Laser** ist ein Beispiel für einen kontinuierlichen Laser.

Abbildung 3.52: He-Ne-Laser

Der He-Ne-Laser bildet ein Vier-Niveau-System.

In einem Entladungsrohr befindet sich eine Gasmischung aus He und NE (Verhältnis ca. 7:1) bei einem Gesamtdruck von einigen mbar. Darin wird eine Gasentladung gezündet, die kontinuierlich bei einer Stromstärke von einigen mA brennt. (Spannung ca. 1kV).

Durch Elektronenstoß werden in dieser Entladung (vor allem dort wo die Stromdichte besonders hoch ist) angeregte He- und Ne-Atome gebildet. Die meisten dieser angeregten Zustände haben nur eine kurze Lebensdauer und gehen durch Emission von Fluoreszenz in niedrigere Niveaus über.

Die im He-Ne-Laser bei $\lambda = 633\text{nm}$ erreichte Verstärkung liegt bei wenigen Prozent pro Umlauf. Daher müssen alle Verluste sehr klein gehalten werden, um überhaupt die Schwellwertbedingung erfüllen zu können. Dazu braucht man z.B. Spiegel mit Reflexionsvermögen $R_1 = 0,999$ und $R_2 \approx 0,98$, was sich nur mit dielektrischen Vielfachschichten erreichen lässt.

Abbildung 3.53: Termschema des He-Ne-Lasers

3.8.4 optische Resonatoren - "cavity" im Laser

Ein Makroskopischer Hohlraumresonator (mit $d \gg \lambda$) ist als Laserresonator ungeeignet, da er zu viele Moden besitzt. Die Anzahl der Moden pro Volumen $\cdot d\nu$ ist:

$$n(\nu) d\nu = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} d\nu = 2,5 \cdot 10^{14} \text{m}^3$$

$$(\nu \approx 5 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}, d\nu \approx 10^9 \text{s}^{-1})$$

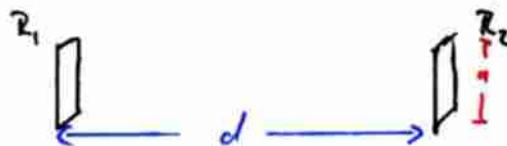


Abbildung 3.54: offener Resonator

Durch offene Resonatoren kann die Zahl der Moden entlang der Achse ungeheuer stark reduziert werden, allerdings hat man viele Verluste für die "schiefen" Moden.

3.8.4.1 offene optische Resonatoren

Man will eine Konzentration der induzierten Emission auf wenige Moden erreichen. Dazu muss die Speicherfähigkeit des Resonators für diese Moden groß, für alle anderen klein sein. D.h. für diese Moden müssen die Verluste des Resonators klein sein, während sie für alle anderen groß sein sollen, damit für sie bei gegebener Pumpleistung die Schwelle nicht erreicht wird.

Diese Bedingungen können von offenen optischen Resonatoren (die aus geeignet dimensionierten Anordnungen von Spiegeln bestehen) gut erfüllt werden.

Als Beispiel behandeln wir zwei ebene Spiegel mit dem Durchmesser $2a$, die sich im Abstand d gegenüber stehen. (Dies entspricht dem FABRY-PEROT-Interferometer, mit dem Unterschied, dass hier gilt $d \gg a$ und nicht wie beim Interferometer $d \ll a$).

Die beiden Spiegel haben das Reflexionsvermögen R_1 und R_2 . Auf Grund der Reflexionsverluste wird (ohne andere Verluste) die Intensität pro Resonatorumlauf auf:

$$I = R_1 \cdot R_2 \cdot I_0 = I_0 \cdot e^{-\gamma_R} \quad (3.528)$$

abnehmen, mit dem Reflexionskoeffizienten:

$$\gamma_R = -\ln(R_1 \cdot R_2)$$

Die Umlaufzeit ist $T = \frac{2d}{c}$, woraus man die mittlere Lebensdauer eines Photons erhält, das genau entlang der Resonatorachse fliegt:

$$\tau = \frac{2d}{c \cdot \ln(R_1 \cdot R_2)} \quad (3.529)$$

Dies gilt allerdings nur, wenn sonst keine weiteren Verluste auftreten.

$$I(t) = I_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{\tau}{2d} t \cdot \ln(R_1 R_2) \right\} \quad (3.530)$$

Außerdem kommt es bei offenen Resonatoren zu Beugungsverlusten, weil der Strahlungsdurchmesser $2a \ll d$ ist.

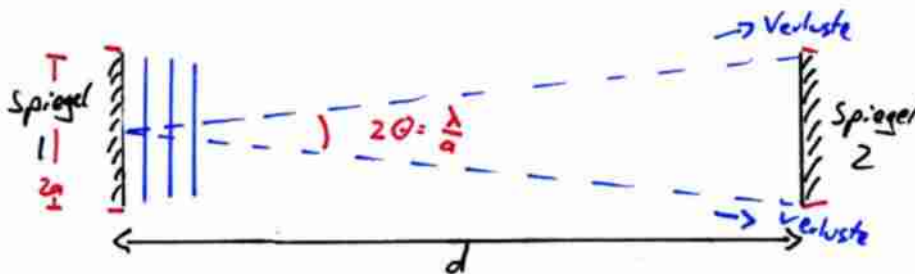


Abbildung 3.55: Beugungsverluste

Je größer die Intensität am Spiegelrand, bzw. am Rande der begrenzten Fläche ist, desto größer sind die Beugungsverluste. Ideale Zustände würden also unendlich große Spiegel erfordern, was allerdings technisch nicht realisierbar ist. Als Kompromiss beschränkt man

sich darauf die gesamte Intensität der 0. Ordnung der Beugung zu erhalten und die restlichen Ordnungen als Verluste hin zu nehmen. Dies liefert die Bedingung (weil die nullte Ordnung unter Winkel $\Theta = \frac{\lambda}{2a}$ auftritt):

$$\begin{aligned}\tan \Theta &= \frac{a}{d} \\ \Rightarrow \frac{\Theta}{2} &\approx \Theta_0 \\ \Rightarrow \frac{a^2}{\lambda d} &\geq 1\end{aligned}$$

Dabei ist $N = \frac{a^2}{\lambda d}$ die FRESNEL-Zahl. Für die Intensität folgt:

$$I = I_0 e^{-1/N} \quad (3.531)$$

Abbildung 3.56: Beugungsverluste in Abhängigkeit von der Fresnelzahl

Man kann also durch geeignete Wahl von a und d die Nettoverstärkung der Transversalmoden so klein machen, dass sie die Schwelle zur Laseroszillation nicht erreichen. Hierbei spricht man dann von **Modenselektion**.

Für viele Laser wären die Beugungsverluste bei Verwendung von ebenen Spiegeln auch für die Fundamentalmethoden zu hoch, darum werden sphärische Spiegel verwendet, welche die durch Beugung divergenten Lichtwellen wieder fokussieren. Mit sphärischen Spiegeln sind die Beugungsverluste darum viel geringer. Ein weiterer Vorteil der sphärischen Spiegel ist, dass ihre Justiergenauigkeit viel unkritischer als bei ebenen Spiegeln ist. Kippt man nämlich einen ebenen Spiegel um den Winkel ε , so wird der reflektierte Strahl um 2ε verkippt, so dass schon nach wenigen Umläufen das verstärkende Medium nicht mehr durchlaufen wird.

3.8.4.2 Frequenzspektrum des Resonators

Wir haben eine stehende Welle (für $m = n = 0$) bei $d = q \cdot \frac{\lambda}{2}$ mit der Frequenz $\nu = q \frac{c}{2d}$. Der Frequenzabstand der longitudinalen Moden lässt sich damit wie beim Fabry-Perot schreiben als

$$\Delta\nu = \frac{c}{2d} \quad (3.532)$$

Für höhere TEM-Moden gilt:

$$\nu = \frac{c}{2d} \cdot \left[q + \frac{1}{2}(m + n + 1) \right] \quad (3.533)$$

Unter der dopplerverbreiterten Gauß-Glocke wird der Laser also bei einigen Spitzen, für die die obigen Bedingungen erfüllt sind, lasen, sobald der Gain für die entsprechende Mode den Wert 1 überschreitet.

Möchte man nur eine Mode erhalten, kann man die Gain-Schwelle so hoch schrauben, dass nur die zentrale Mode durchgelassen wird. Dieser Laser läuft dann aber recht instabil. Eine alternative Methode besteht in der Verwendung eines Etalons, also einer Platte, die nur bestimmte Wellenlängen durchlässt, die anderen Gains also unter die Schwelle drückt. Die Lichtenergie, die man durch stimulierte Emission gewinnt, steckt also fast ausschließlich in der lasenden Mode.

3.8.4.3 Halbleiterlaser

Hier befinden sich die Energieniveaus in den Bändern der speziell dotierten Halbleitermaterialien. An den Fehlstellen der Halbleitern werden die Elektronen oberhalb des gefüllten Bandes gebunden, was im Band Löcher erzeugt und die Elektronen in diesem mobil macht oder im umgekehrten Fall zusätzliche Elektronen ins Band ziehen. An einem Übergang der sogenannten p-Schicht und der n-Schicht können ein Loch und ein Elektron rekombinieren, was uns ein Elektron einer festen Wellenlänge liefert.

Hier benötigt man keine Cavity, denn der hohe Brechungsindex des Siliziums sorgt für eine hohe Reflektivität.

3.9 Zeemann-Effekt und Feinstruktur

3.9.1 Zeeman-Effekt des H-Atoms

Betrachten wir das halbklassische Modell. Die Umlauffrequenz des Elektrons sei

$$\nu = \frac{v}{2\pi r} \quad (3.534)$$

und wir haben damit also einen Kreisstrom

$$I = -e \cdot \nu = -e \cdot \frac{v}{2\pi r} \quad (3.535)$$

welcher ein magnetisches Moment erzeugt:

$$\underline{\mu} = I \cdot \underline{A} = I \cdot \pi r^2 \underline{n} = -\frac{1}{2} e \nu r \cdot \underline{n} \quad (3.536)$$

Drücken wir dies durch den Bahndrehimpuls

$$\underline{l} = \underline{r} \times \underline{p} = r m_e v \cdot \underline{n} \quad (3.537)$$

aus, so erhalten wir:

$$\underline{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \cdot \underline{l} \quad (3.538)$$

Ein Dipol im Magnetfeld hat die potentielle Energie

$$E_{pot} = -\underline{m}u_l \cdot \underline{B} = \frac{e}{2m_e} l \cdot B \quad (3.539)$$

Betrachten wir nun ein Magnetfeld der Stärke B in z -Richtung und führen wir die Quantisierung des Drehimpulses als Vielfache $m \cdot \hbar$ ein, so erhält man:

$$E_{pot} = \frac{e\hbar}{2m_e} \cdot mB = -\mu_B \cdot mB \quad (3.540)$$

mit dem Bohrschen Magneton $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$.

Im H-Atom im B-feld haben wir die Energien:

$$E_{nlm} = E(n,l) + \mu_B \cdot mB \quad (3.541)$$

wenn $E(n,l)$ die Energie ohne Magnetfeld ist. Die Energie ändert sich also linear mit der Magnetquantenzahl m und linear mit dem angelegten Magnetfeld. Wir beobachten also in einem Magnetfeld eine Aufspaltung der Energieniveaus in äquidistante Zustände:

Abbildung 3.57: Aufspaltung der Niveaus im Magnetfeld

Im Vektormodell sieht man für den Drehimpuls, dessen z -Komponente ein Vielfaches von \hbar ist, dessen Vektor unter einem Winkel zur z -Achse:

Abbildung 3.58: Drehimpuls im Vektormodell

$$\cos \alpha = \frac{l_z}{|l|} = \frac{m\hbar}{\sqrt{l(l+1)}\hbar} \quad (3.542)$$

Wir haben also ein magnetisches Moment, das ja antiparallel zum Bahndrehimpuls ist, schief im Magnetfeld. Dieses wird also eine Präzessionsbewegung ausführen.

Die normale Zeeman-Aufspaltung hängt nur vom Magnetfeld ab, aber die Übergänge unterliegen nach wie vor den Auswahlregeln für m .

3.9.2 Experimentelle Abweichungen vom normalen Zeeman-Effekt

Führt man genaue Messungen mit hoher spektraler Auflösung durch, so findet man signifikante Abweichungen von den Vorhersagen unseres bisherigen Modells. Diese sind im Wesentlichen:

- Die Wellenzahlen der verschiedenen Übergänge hängen außer von der Hauptquantenzahl auch schwach von der Bahndrehimpulsquantenzahl l ab. Ihre Absolutwerte weichen beim Wasserstoffatom bis zu $0,2\text{cm}^{-1}$ von den Vorhersagen ab.

- Alle Spektrallinien, die von a -Niveaus ausgehen, bestehen aus zwei eng benachbarten Komponenten (***Dupletts***), solche zwischen Niveaus mit $l > 0$ sogar aus mehreren.

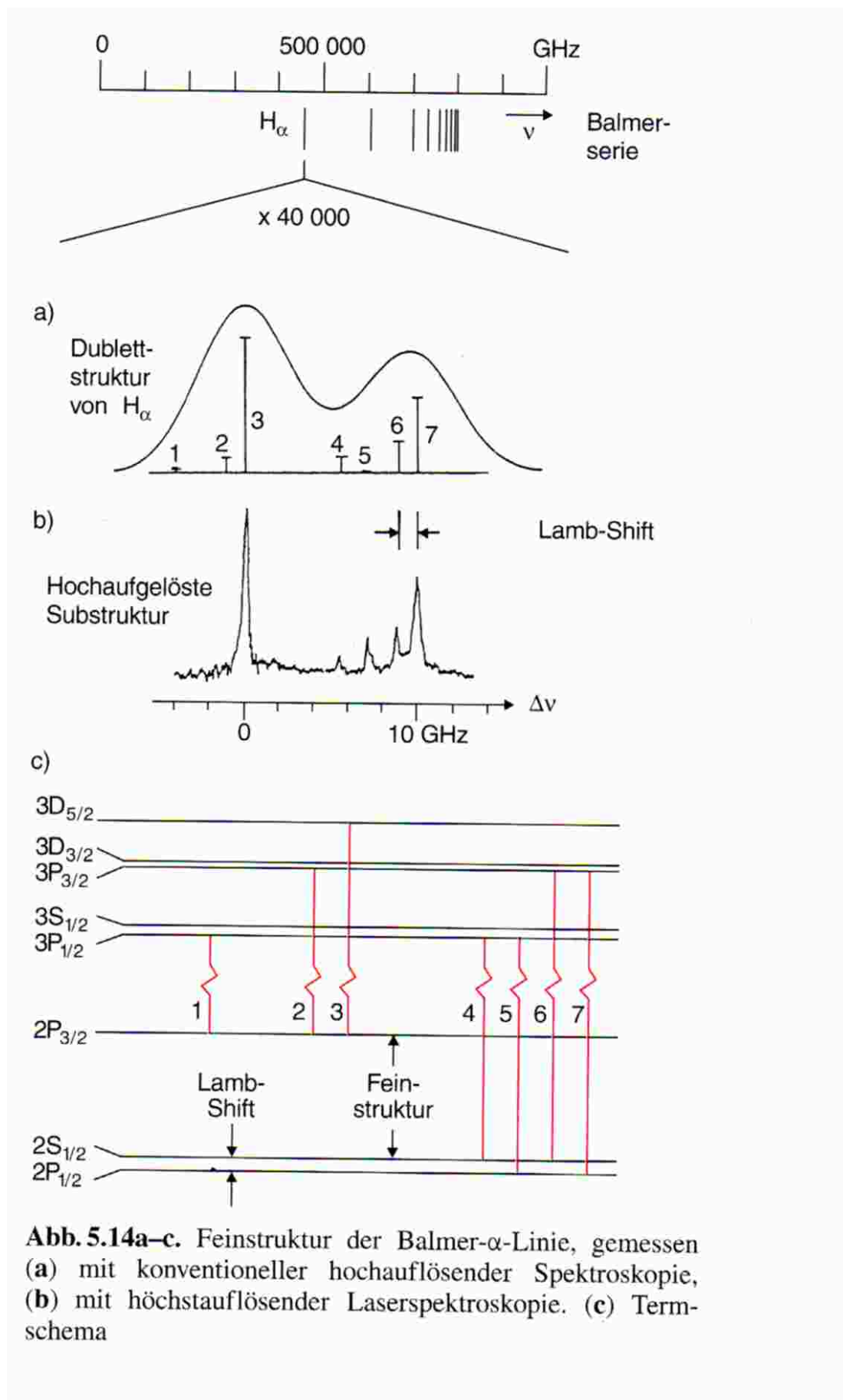


Abb. 5.14a-c. Feinstruktur der Balmer- α -Linie, gemessen (a) mit konventioneller hochauflösender Spektroskopie, (b) mit höchstauflösender Laserspektroskopie. (c) Term-schemata

- Das experimentell beobachtete Aufspaltungsbild der ZEEMAN-Komponenten stimmt nur bei wenigen Atomen mit dem normalen ZEEMAN-Effekt überein. Beispielsweise sieht es beim H-Atom völlig anders aus.
- Der Grundzustand ($n = 1, l = 0$) zeigt eine sehr feine Aufspaltung in zwei Komponenten (Hyperfeinstruktur) beim H-Atom.

3.9.3 Stern-Gerlach-Versuch (1921)

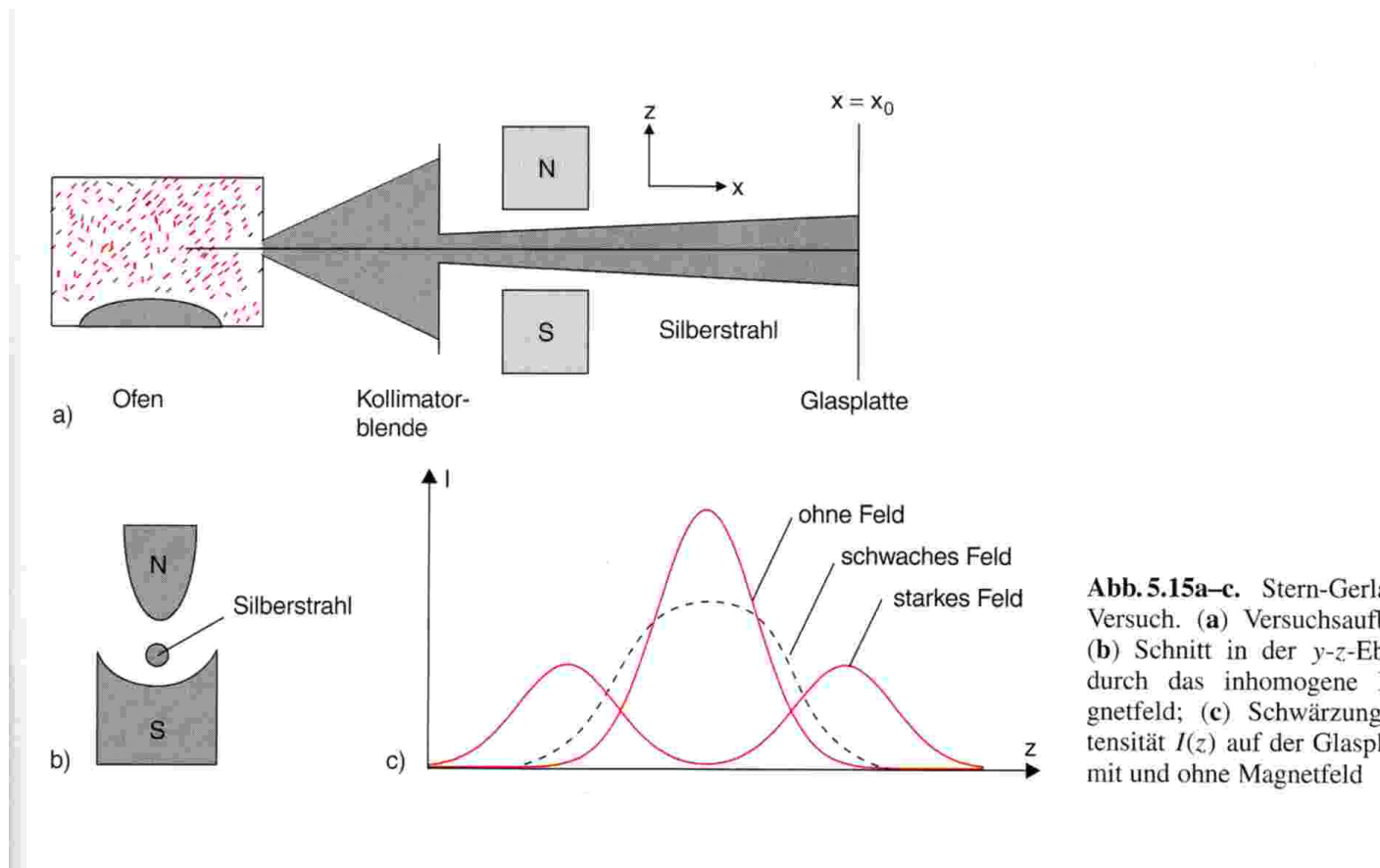


Abbildung 3.59: Stern-Gerlach-Versuch

Der STERN-GERLACH-Versuch ist ein Experiment über die Ablenkung von Silberatomen in einem inhomogenen Magnetfeld:

Es befinden sich Silberatome in einem Ofen, welche dort verdampft werden. Aus einer Öffnung verlassen die verdampften Atome den Ofen und fliegen ins Vakuum. Dort müssen sie durch eine Blende zu einem Atomstrahl kollimiert werden. Nachdem die Atome in x -Richtung durch ein inhomogenes Magnetfeld B_z in z -Richtung geflogen sind, werden sie auf einer Glasplatte in der Ebene $x = x_0$ kondensiert.

Ohne Magnetfeld ergibt sich eine Dichteverteilung auf der Glasplatte, die genau der Intensitätsverteilung des unabgelenkten Atomstrahls entspricht. Nach dem Einschalten des Feldes spaltet sich der Atomstrahl durch den Feldgradienten in zwei Strahlen auf (zwei Maxima mit einem Minimum auf der x -Achse).

Im inhomogenen Magnetfeld wirkt also eine ablenkende Kraft auf die Silberatome in $\pm z$ -Richtung. Daher müssen die Silberatome ein magnetisches Moment \underline{p}_m besitzen, so dass gilt:

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

1925 brachte GOLDSMIT & UHLENBECK die Interpretation zu diesem Experiment:

- Die Elektronen haben einen Eigendrehimpuls, den man **Spin** S nennt.
- Dadurch haben sie ein magnetisches Moment, das proportional zum Spin sein soll:

$$\underline{\mu}_s = \gamma_s \underline{s}$$

wobei γ_s das **gyromagnetische Verhältnis** des Spins ist.

Mit der Spin magnetischen Quantenzahl m_s gilt weiter:

$$|\underline{s}| = \sqrt{s(s+1)}$$

$$s_z = m_s \hbar$$

Da man im Experiment nur die Aufspaltung in zwei Strahlen beobachtet kann es lediglich zwei Orientierungen des Spins im Magnetfeld geben.

Abbildung 3.60: Orientierungen des Elektronenspins

Auf die genauen Werte von s kommt man durch die Betrachtung:

$$-s \leq m_s \leq s$$

$$\Delta m_s = 1$$

Da es nur zwei mögliche Zustände gibt, muss $-s + \Delta m_s = s$ sein, d.h.:

$$s = \pm \frac{1}{2} \quad (3.543)$$

Oben haben wir bereits erwähnt, dass für das **magnetische Spinmoment** gilt:

$$\underline{\mu}_s = \gamma_s \cdot \underline{s}$$

Im folgenden Kapitel werden wir sehen, dass $\gamma_s = 2 \cdot \gamma_l = \frac{e}{m_e} = 2 \cdot \frac{\mu_B}{\hbar}$ ist. Eine theoretische Erklärung für:

$$\underline{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \underline{s}$$

$$g_s = 2,0023$$

lieferte 1928 DIRAC. Diese wird allerdings erst in der Vorlesung QM II behandelt.

$$\mu_{sz} = -g_s m_s \mu_B = \pm 1,00116$$

3.9.4 Einstein-deHaas-Effekt (1915)

Abbildung 3.61: Einstein-de-Haas-Effekt

Durch ein Experiment, welches von EINSTEIN vorgeschlagen wurde und 1915 von de-HAAS durchgeführt wurde, lässt sich das Verhältnis von magnetischem Moment des Elektrons zum Elektronenspin bestimmen. An einem Torsionsfaden hängt ein Eisenzylinder (Masse m , Radius R) in einem Magnetfeld $\underline{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}$, welches durch eine stromdurchflossene Spule erzeugt wird. Auf Grund der Hysteresekurve (Magnetisierungskurve) muss das Magnetfeld so stark sein, dass die Magnetisierung $M_s = N \cdot \mu_{sz}$ des Zylinders ihren Sättigungswert erreicht hat. Dies bedeutet, dass alle durch die Spins der N freien Leitungselektronen im Eisenzylinder bewirkten magnetischen Momente stehen parallel zur Feldrichtung.

Bemerkungen:

- Hierbei wurde die Näherung verwendet, dass jedes Eisenatom mit einem Elektronenspin zum Gesamtmoment beiträgt. Tatsächlich wird aber ein kleiner Teil der Magnetisierung auch durch den Bahndrehimpuls der gebundenen Elektronen erzeugt. Der überwiegende Teil kommt jedoch von den Spins der Leitungselektronen. Eine genauere Beschreibung füllt für sich alleine allerdings ganze Bücher.
- Der Spin ist nicht parallel bzw. antiparallel zum Magnetfeld, sondern nur dessen z -Komponente.

Durch Umpolung des Magnetfeldes klappen alle Magnetischen Spinnmomente $\underline{\mu}_s$ der N Elektronen im Zylinder um, dies ergibt eine Änderung der Magnetisierung der Probe:

$$\Delta M = 2M = 2N \cdot \mu_{sz} \quad (3.544)$$

Diese Änderung der Magnetisierung ist messbar und somit lässt sich das Produkt $N \cdot \mu_{sz}$ aus dieser Messung bestimmen. Es ändert sich außerdem der Spin, bzw. der makroskopische Drehimpuls (weil auch alle Elektronenspins umklappen) der Probe zu:

$$\Delta S = 2N s_z = N\hbar \quad (3.545)$$

Auf Grund der Drehimpulserhaltung muss der zusätzliche Drehimpuls auf Grund der Spinänderung durch einen mechanischen entgegengesetzten Drehimpuls $-L$ des Zylinders kompensiert werden. Mit dem Trägheitsmoment des Zylinders $J = \frac{1}{2}mR^2$ gilt:

$$\begin{aligned} L &= -\Delta S = J\omega \\ \frac{1}{2}mR^2 &= N\hbar \end{aligned} \quad (3.546)$$

Dadurch erhält der Zylinder die Rotationsenergie:

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2J} = \frac{N^2\hbar^2}{2J} = \frac{N^2\hbar^2}{mR^2} \quad (3.547)$$

die zu einer Ablenkung um den Winkel φ führt, bei der die potentielle Energie $\frac{1}{2}D_r\varphi^2$ des verdrehten Fadens mit dem rücktreibenden Torsionsrichtmoment D_r gleich E_{rot} wird. Diese Winkelauslenkung kann mit einem Lichtzeiger über den am Faden befestigten Spiegel gemessen werden:

$$E_{rot} = \frac{1}{2}D_r\varphi^2$$

$$\frac{N^2\hbar^2}{mR^2} = \frac{1}{2}D_r\varphi^2$$

Damit erhält man für die Spinänderung:

$$\Delta S = R\varphi \cdot \sqrt{\frac{mD_r}{2}} \quad (3.548)$$

und kann somit das gyromagnetische Verhältnis experimentell bestimmen:

$$\frac{\Delta M}{\Delta S} = \frac{\mu_{sz}}{s_z} = \gamma_s$$

Während beim Bahndrehimpuls l des Elektrons das gyromagnetische Verhältnis:

$$\gamma_l = \frac{\mu_l}{l} = \frac{e}{2 \cdot m_e} = \mu_B/\hbar$$

ist, brachte der EINSTEIN-de-HAAS-Versuch das überraschende Ergebnis:

$$\gamma_s \approx \frac{e}{m_e} = \gamma_l \quad (3.549)$$

3.9.5 Feinstrukturafspaltung der Atomspektren

Die Feinstruktur (FS) beruht auf der Existenz des Spins einerseits als auch des Bahndrehimpulses andererseits. Wir haben eine Kopplung von l und s . Betrachten wir es im halbklassischen Modell:

Abbildung 3.62: Elektron auf Kreisbahn, Bezugssystemwechsel

Der Kreisstrom des umlaufenden Elektrons erzeugt ein magnetisches Moment. Wichtig ist nun, was am Ort des Elektrons passiert, welches Feld das magnetische Moment des Spins spürt. Der Kreisstrom am Ort des Elektrons ist also

$$Zev = I \quad (3.550)$$

und dieser ist nach Biot-Savart:

$$d\underline{B} = \frac{\mu_0 I}{4\pi r^3} \cdot d\underline{s} \times \underline{r} \quad (3.551)$$

Mit der Geschwindigkeit

$$v = 2\pi r \cdot \nu \quad (3.552)$$

erhalten wir das Magnetfeld

$$\underline{B}_l = \frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3} \cdot (\underline{v} \times (-\underline{r})) = -\frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3} \cdot \frac{\underline{l}}{m_e} \quad (3.553)$$

Da sich das magnetische Moment des Spin nun im Magnetfeld befindet, haben wir die Energiedifferenz:

$$\Delta E = -\underline{\mu}_s \cdot \underline{B}_l = g_s \mu_B \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3 m_e} \underline{l} \cdot \underline{s} \quad (3.554)$$

Rücktransformation in das alte Koordinatensystem ergibt uns:

$$E_{nls} = E_n - \mu_s \cdot B_l' = E_n + \frac{\mu_0 Z e}{8\pi r^3 m_e^2} \cdot (\underline{l} \cdot \underline{s}) \quad (3.555)$$

Der Gesamtdrehimpuls \underline{j} gilt: $\underline{j} = \underline{s} + \underline{l}$. Über dieses wissen wir:

$$\begin{aligned} |\underline{j}| &= \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar \\ \underline{j}^2 &= (\underline{l} + \underline{s})^2 \\ \underline{j} \cdot \underline{s} &= \frac{1}{2} (|\underline{j}|^2 - |\underline{s}|^2 - |\underline{l}|^2) = \frac{1}{2} \hbar^2 \cdot (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \end{aligned} \quad (3.556)$$

Mit diesen Überlegungen gilt:

$$E_{nls} = E_n + \frac{1}{2} \hbar^2 \cdot (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \quad (3.557)$$

Führen wir nun die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ein:

$$a = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3} \quad (3.558)$$

Wir haben eine Aufspaltung in die zwei Niveaus:

$$\begin{aligned} j &= l + \frac{1}{2} \\ j &= l - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (3.559)$$

Macht man eine quantenmechanische Rechnung, so muss man das a durch den Erwartungswert $\langle a \rangle$ ersetzen:

$$\langle a \rangle = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2} \cdot \int \Psi^* \frac{1}{r^3} \Psi \, d^3 r \quad (3.560)$$

Das a , bzw. der Erwartungswert ist keine Konstante, sondern muss eine Abhängigkeit von n , l und m aufweisen.

$$\langle a(n, l, m) \rangle = -E_n \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{nl(l+1)(l + \frac{1}{2})} \quad (3.561)$$

mit

$$\alpha = \frac{\mu_0 c e^2}{4\pi \hbar} \approx \frac{1}{137} \quad (3.562)$$

der sogenannten SOMMERFELD'schen Feinstrukturkonstanten. Wir erhalten damit die Energiedifferenzen:

$$\Delta E_{ls} = \langle a \rangle \cdot (l + \frac{1}{2}) = E_n \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{nl(l+1)} \approx 5,3 \cdot 10^{-5} E_n \cdot \frac{Z^2}{nl(l+1)} \quad (3.563)$$

Wir haben also lediglich eine recht kleine Aufspaltung der ansonsten unveränderten Niveaus E_n

3.9.6 Anomaler Zeeman-Effekt

Beim H-Atom ist der Spin $s \neq 0$, daher ist eine Korrektur zum normalen Zeeman-Effekt notwendig.

Im Nullmagnetfeld gibt es keinen Grund, warum der Drehimpuls nicht erhalten bleiben sollte. Also \underline{s} und \underline{l} können sich beliebig ändern, solange nur $\underline{j} = \underline{s} + \underline{l}$ erhalten bleibt.

Legen wir nun ein kleines Magnetfeld (so klein, dass wir \underline{j} noch zusammengesetzt betrachten können) an mit der Stärke B in z-Richtung. Wir beobachten nun, dass \underline{j} um \underline{B} präzediert.

Abbildung 3.63: Präzession im Magnetfeld, Beträge von \underline{j}

$$\begin{aligned} j_z &= m_j \cdot \hbar \\ -j &\leq m_z \leq j \\ \Delta m_j &= 1 \end{aligned} \quad (3.564)$$

Wie man sieht, ist j_z immer halbzahlig. Was man auch beachten muss ist, dass aufgrund dem g -Faktor das magnetische Moment des Spinanteils doppelt so lang ist wie das Moment

des l -Anteils. Deshalb ist die Richtung des resultierenden Momentes nicht parallel zur j -Richtung.

Ist das äußere Magnetfeld \underline{B} schwach genug, so dass die ZEEMAN-Aufspaltung kleiner als die Feinstrukturaufspaltung ist - was genau dann der Fall ist, wenn das äußere Feld schwächer als das durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugte atomare Feld ist - bleibt die Spin-Bahn-Kopplung erhalten.

Der Gesamtdrehimpuls $\underline{j} = \underline{l} + \underline{s}$ bleibt also im äußeren Magnetfeld dem Betrage nach erhalten:

$$\begin{aligned} |\underline{j}| &= \sqrt{j(j+1)}\hbar \\ |\underline{j}|^2 &= |\underline{l}|^2 + |\underline{s}|^2 + 2\underline{l} \cdot \underline{s} \quad * \end{aligned}$$

Abbildung 3.64: magnetisches Moment des Gesamtdrehimpulses

Das mit \underline{j} verknüpfte magnetische Moment $\underline{\mu}_j$ setzt sich zusammen aus den beiden mit \underline{s} bzw. mit \underline{l} verknüpften magnetischen Momenten:

$$\underline{\mu}_j = \underline{\mu}_s + \underline{\mu}_l = g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \underline{l} + g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \underline{s} \quad (3.565)$$

Und weil $g_s \neq g_l$, ist das magnetische Moment $\underline{\mu}_j$ nicht parallel zu \underline{j} .

Mit $g_l = 1$ und $g_s \approx 2$ folgt:

$$\underline{\mu}_j = -\frac{e}{2m} (\underline{l} + \underline{s}) \quad (3.566)$$

Wie oben schon erwähnt, ist der Gesamtdrehimpuls \underline{j} ohne äußeres Feld nach Betrag und Richtung zeitlich konstant. Der Spin \underline{s} präzediert in dem durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten atomaren Magnetfeld, weshalb $\underline{\mu}_j$ um die Raumfeste Richtung von \underline{j} präzedieren muss. Den zeitlichen Mittelwert dieses magnetischen Moments ist also gerade seine Projektion auf die \underline{j} -Richtung:

$$\begin{aligned} \langle \underline{\mu}_j \rangle &= (\underline{\mu}_j)_j = \frac{\underline{\mu}_j \cdot \underline{j}}{|\underline{j}|} \\ &= -\frac{e}{2m_e} \left(\frac{\underline{l} \cdot \underline{j}}{|\underline{j}|} + 2 \cdot \frac{\underline{s} \cdot \underline{j}}{|\underline{j}|} \right) \end{aligned}$$

wobei $g_s \approx 2$ gesetzt wurde.

Aus $\underline{j} = \underline{l} + \underline{s}$ folgt:

$$\underline{l} \cdot \underline{j} = \underline{l}^2 + \underline{l} \cdot \underline{s}$$

und durch Vergleich mit * folgt dann weiter:

$$\underline{l} \cdot \underline{j} = \frac{1}{2} [\underline{j}^2 + \underline{l}^2 - \underline{s}^2] \quad (3.567)$$

$$= \frac{1}{2} [j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)] \hbar^2 \quad (3.568)$$

Analog erhält man:

$$\underline{s} \cdot \underline{l} = \frac{1}{2} [\underline{j}^2 - \underline{l}^2 + \underline{s}^2] \quad (3.569)$$

$$= \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)] \hbar^2 \quad (3.570)$$

Damit kann der zeitliche Mittelwert des gesamten magnetischen Moments geschrieben werden als:

$$\langle \underline{\mu}_j \rangle_j = - \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2\sqrt{j(j+1)}} \mu_B \quad (3.571)$$

Andererseits gilt aber:

$$\begin{aligned} \langle \mu_j \rangle_j &= g_j \mu_B \cdot |\underline{j}|/\hbar \\ &= g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B \end{aligned}$$

woraus der LANDÉ-Faktor g_j folgt:

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2\sqrt{j(j+1)}} \quad (3.572)$$

Für $s = 0$, d.h. den reinen Bahndrehimpuls, ist $\underline{j} = \underline{l}$, und man erhält auch aus obiger Formel $g_j = 1$. Für $l = 0$ liegt reiner Spinmagnetismus vor und man erhält $g_j = 2$ (dies kann man durch einsetzen verifizieren). Tragen Bahndrehimpuls und Spin beide zum magnetischen Moment bei, so berechnet sich der g-Faktor wie oben gezeigt.

Bewegt sich nun \underline{j} in einem äußeren Magnetfeld $\underline{B} = B_z \underline{e}_z$ (welches so schwach ist, dass der PASCHEN-BACK-Effekt nicht auftritt), so kann der Gesamtdrehimpuls die Projektoren:

$$j_z = m_j \hbar$$

mit $-j \leq m_j \leq j$ haben. Deshalb ist die Komponente des mittleren magnetischen Moments in Magnetfeldrichtung:

$$\langle \underline{\mu}_j \rangle_z = -m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \quad (3.573)$$

und die zusätzliche Energie im Magnetfeld ergibt sich zu:

$$E_{m_j} = - \langle \underline{\mu}_j \rangle_z \cdot B = m_j g_j \mu_B \cdot B$$

Die Abspaltung zwischen zwei benachbarten ZEEMAN-Komponenten m_j und $m_j - 1$ ist damit:

$$\Delta E_{m_j, m_j-1} = g_j \cdot \mu_B B \quad (3.574)$$

3.9.7 Paschen-Back-Effekt

Bisher haben wir nur den Fall kleiner Magnetfelder betrachtet, wobei hier wegen der Spin-Bahn Kopplung und der *guten Quantenzahl* j war $\Delta E_{l_s} \sim \underline{l} \cdot \underline{s}$, beim ZEEMAN-Effekt

hatten wir eine Energieaufspaltung von $\Delta E_z = g_j \mu_B B$ gefunden. So lange die ZEEMAN-Aufspaltung kleiner als die Aufspaltung durch die Feinstruktur (ΔE_{ls}) ist, gieng hier alles gut.

Für den Fall, dass das Verhältnis nun gerade anders herum ist, d.h. $\Delta E_z > \Delta E_{ls}$ kommt es zum PASCHEN-BACK-Effekt.

Bei solch hohen Magnetfeldern wird die l-s-Kopplung aufgebrochen, es gibt also keinen Elektronen-Gesamtdrehimpuls \underline{j} mehr, sondern \underline{l} und \underline{s} präzedieren getrennt im Magnetfeld. D.h. statt $\langle \mu_j \rangle_z$ sind nun $\langle \mu_l \rangle_z$ und $\langle \mu_s \rangle_z$ die relevanten Magnetisierungen. Die zusätzliche Verschiebung der Niveaus im Magnetfeld ist also:

$$V_{m_l m_s} = (m_l + 2m_s) \mu_B \cdot B$$

Hier haben wir somit wieder den normalen ZEEMAN-Effekt für unabhängige l und s . Die richtige Auswahlregel ist $\Delta m_l = \pm 1, 0$ und $\Delta l = \pm 1$. Da wir nicht die richtigen Energien haben, kann sich der Spin in der Regel nicht ändern, also ist $\Delta m_s = 0$.

3.10 Hyperfeinstruktur-Aufspaltung

Die Hyperfeinstruktur-Aufspaltung ist erheblich kleiner als die Feinstrukturaufspaltung, weshalb sie auch nur bei einer sehr guten spektralen Auflösung experimentell beobachtet werden kann. Sie beruht darauf, dass auch der Kern einen Spin hat (einen sogenannten *Kernspin* \underline{I}), welcher die Werte $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ annehmen kann. Der Kernspin ist der mechanische Drehimpuls des Kerns:

$$\begin{aligned} |\underline{I}| &= \sqrt{I(I+1)} \hbar \\ I_z &= m_z \hbar \\ -I &\leq m_I \leq I \end{aligned}$$

wobei I die Kernspinquantenzahl ist, also alles völlig analog zum Elektronendrehimpuls. Natürlich ist auch mit dem Kernspin ein magnetisches Kernmoment verknüpft:

$$\underline{\mu}_I = \gamma_k \cdot \underline{I}$$

Analog zum BOHR'schen Magnetron wird das *Kernmagnetron* eingeführt, um als Einget für das Kernmoment zu dienen:

$$\begin{aligned} \mu_k &= \frac{e}{2m_p} \hbar = \frac{m_e}{m_p} \cdot \mu_B \\ &= \frac{\mu_B}{1836} = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}. \end{aligned}$$

Experimentell findet man, dass für das Kernmoment gilt:

$$\mu_I(p) = 2,79 \mu_k$$

Um die Analogie zum Elektron zu bewahren definiert man:

$$\underline{\mu}_I = \gamma_k \cdot \underline{I} := g_I \cdot \frac{\mu_k}{\hbar} \underline{I} \quad (3.575)$$

wobei man den dimensionslosen Faktor $g_I = \gamma_k \cdot \frac{\hbar}{\mu_k}$ als *Kern-g-Faktor* definiert. Das magnetische Kernmoment liefert nun zwei Beiträge zur Aufspaltung und Verschiebung von Energieniveaus der Elektronenhülle:

- Die Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit dem Magnetfeld, das von den Elektronen am Kernort erzeugt wird (d.h. ZEEMAN-Effekt des Kernmoments mit dem atomaren Magnetfeld).
- Die Wechselwirkung des elektronischen magnetischen Moments mit dem vom Kernmoment erzeugten Magnetfeld

$$E_{Ij} = -|\underline{\mu}_I| \cdot |\underline{B}_j| \cdot \cos \alpha = g_I \mu_k \cdot I \sqrt{I+1} \cdot B_j \cdot \cos \alpha \quad (3.576)$$

ohne äußeres B -Feld haben wir Kopplung von \underline{I} und \underline{j} zum Gesamtdrehimpuls:

$$\underline{F} = \underline{I} + \underline{j} \quad (3.577)$$

Es gilt:

$$\underline{j} \cdot \underline{I} = \frac{1}{2} \cdot (F^2 - j^2 - I^2) \quad (3.578)$$

Der Winkel zwischen beiden Vektoren ist definiert über:

$$\cos \alpha = \frac{\underline{j} \cdot \underline{I}}{|\underline{j}| \cdot |\underline{I}|} = \frac{1}{2} \cdot \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{\sqrt{j(j+1) - I(I+1)}} \quad (3.579)$$

was uns auf die Beziehung

$$\frac{A}{2} \cdot [F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)] = \Delta E_{HF} \quad (3.580)$$

führt, wobei A gegeben ist über

$$A = \frac{g_I \cdot \mu_k \cdot B_j}{\sqrt{j(j+1)}} \quad (3.581)$$

Aus der Spin-Bahn-Kopplung erhalten wir für das Magnetfeld:

$$\underline{B}_j = \frac{\mu_B Z e^2}{4\pi r^3 \cdot e} \cdot \underline{l} \quad (3.582)$$

Bemerkung: ΔE_{HF} hängt auch noch von l ab! Für Protonen gelten die Daten:

$$I = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad g_I = 5,58 \quad (3.583)$$

was zu dem Ergebnis

$$\mu_{Iz} = 2,79 \mu_k \quad (3.584)$$

führt. Für den Grundzustand des H-Atoms ($g = \frac{1}{2}$ und $I = \frac{1}{2}$) haben wir

$$\begin{aligned} F = 0 &\Rightarrow E_{HF} = E_{1,0,\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}A \\ F = 1 &\Rightarrow E_{HF} = E_{1,0,\frac{1}{2}} + \frac{1}{4}A \end{aligned} \quad (3.585)$$

Wichtig ist, dabei die Dipolwechselwirkung zu beachten.

- Kern-Zeeman-Effekt im äußeren Feld mit $F = 1$ und $m_{\mp} = 0, 1, -1$
- Kern-anomaler-Zeeman-Effekt
- Kern-Paschen-Back-Effekt

3.11 Spinresonanz

3.11.1 Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)

Betrachten wir ein Elektron mit $s = \frac{1}{2}$ und $\Delta m_s = \pm 1$:

$$\mu_s = g_s \sqrt{s(s+1)} \cdot \mu_B \quad (3.586)$$

Setzen wir die eingestrahelte Energie mit der Niveaudifferenz gleich:

$$\Delta E = g_s \mu_B B_0 = h\nu \quad (3.587)$$

erhalten wir die zum Umlappen des Spins nötige Frequenz:

$$\Delta\nu = \frac{g_s}{h} \mu_B \cdot B_0 = 2,8026 \cdot 10^{10} \frac{\text{Hz}}{\text{T}} \cdot B_0 \quad (3.588)$$

Betrachten wir die **Elektronen-paramagnetische Resonanz (EPR)**:

Hierzu benötigen wir $\underline{j} = \underline{l} + \underline{s}$ und die Auswahlregel $\Delta m_j = \pm 1$:

$$\mu_j = g_j \sqrt{j(j+1)} \cdot \mu_B \quad (3.589)$$

Damit erhalten wir die Frequenz

$$\Delta\nu = g_j \mu_B \cdot \frac{B_0}{h} \quad (3.590)$$

bei der Resonanz auftritt.

Mechanisches Modell zur Illustration von ESR, EPR, NMR:

Ein Kreisel mit dem Drehimpuls \underline{l} und dem magnetischen Moment $\underline{\mu}$ hat die Präzessionsfrequenz

$$\omega = \frac{D}{l \cdot \sin \alpha} \quad (3.591)$$

wobei D der Betrag des Drehmomentes auf $\underline{\mu}$ in \underline{B}_0 darstellt:

$$\underline{D} = \underline{\mu} \times \underline{B}_0 \quad (3.592)$$

dann erhält man die sogenannte Larmorfrequenz über

$$\omega_L = \frac{\mu \cdot B_0 \cdot \sin \alpha}{l \cdot \sin \alpha} = \frac{\mu}{l} \cdot B_0 = \gamma \cdot B_0 \quad (3.593)$$

Wie man sieht, ist diese unabhängig von der Spinorientierung.

Legt man nun ein Feld B_1 so an, dass die drei Vektoren immer in einer Ebene bleiben, bewegt man B_1 also mit μ mit, so erhält man ebenfalls eine Präzession um B_1 :

Abbildung 3.65: Geometrie der ESR

$$\omega_1 = \frac{\mu B_1 \cdot \sin \alpha}{l} \quad (3.594)$$

Im Experiment übernimmt eine zirkular polarisierte elektromagnetische Welle die Rolle des Magnetfeldes B_1 . Dazu muss ihr k -Vektor parallel zu B_0 ausgerichtet sein. Für Elektronen in einem Feld von 0,3 T ist $\Delta\nu \approx 10$ GHz, da sie $g \approx 2$ und $s = \frac{1}{2}$ besitzen. Dies nennt man X-Band-ESR, da die typischen Frequenzen im X-Band um $\lambda = 3$ cm liegen. Anwendungen finden sich unter Anderem bei

- Bestimmung der g -Faktoren
- ermittlung der magnetischen Momente bei paramagnetischen Materialien
- Chemie der Radikale

3.11.2 Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie (NMR); Kernspinresonanz

$$E = -\underline{\mu}_I \cdot \underline{B}_0 = -g_I \mu_k B_0 m_I$$

$$\Delta m_I = \pm 1 \quad \Delta E_{NMR} = g_I \mu_k \cdot B_0$$

mit der magnetischen Quantenzahl m_I und dem Kern-g-Faktor g_I .

Misst man die magnetische Feldstärke in Gauss (1 Gauss = $10^{-4} T$), so erhält man die Frequenz damit durch:

$$\nu = \frac{g_I \mu_k}{h} B_0 = 766,3 \frac{\mu_I}{I} B_0$$

und die LAMOR-Frequenz des Kernspins:

$$\omega_L = \frac{g_I \mu_k}{\hbar} B_0$$

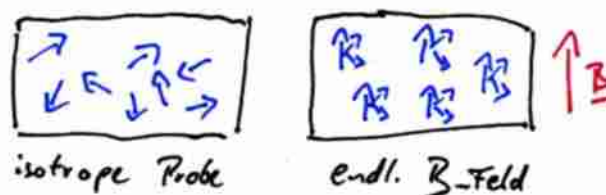
Bei Protonen ($I = \frac{1}{2}$ und $g_I = 5,58$) erhält man beispielsweise die Zahlenwerte:

$$\nu = 42,576 \text{ Mhz/T} B_0$$

Abbildung 3.66: Kernspinresonanz

gepulste NMR:

Zunächst betrachten wir analog zur Elektronenspinresonanz die Kernspins. Die Kernspins seien weit genug auseinander, damit sie nicht miteinander wechselwirken (das Moment ist ja auch klein genug), was bei ferromagnetischen Materialien nicht mehr stimmt, dort wäre die Betrachtung weitaus komplizierter.



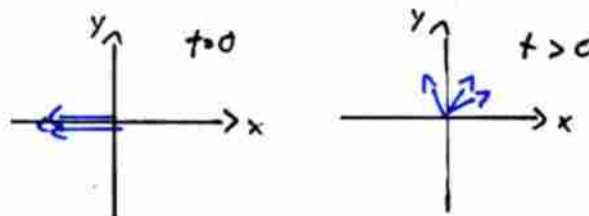
Wir betrachten eine isotrope Probe ($B \approx 0$), deren Magnetisierung (im Limes sehr schwacher Felder) Null ist. Im Nullfeld sind die beiden Niveaus gleich besetzt. Erst durch Ansteigen des Magnetfelds erhält man in z -Richtung eine Magnetisierung:

$$\langle M_z \rangle = e^{-\frac{\mu_{Iz} \cdot B_0}{k_B T}} \quad (3.595)$$

Dadurch ist eine magnetisierte Probe hergestellt, wohingegen durch die Präzession des Kernspins in der $x - y$ -Ebene, die Magnetisierungen in x und y Richtung immer noch bei 0 bleibt:

$$\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0 \quad (3.596)$$

Da M_z entlang des Magnetfelds \underline{B} kann eigentlich die Magnetisierung in der z -Richtung nicht präzedieren (nicht flippen), legt man nun aber ein Magnetfeld senkrecht zu B_0 an, so kann man einen Teil der Magnetisierung M_z in der $x - y$ -Ebene flippen lassen. Die Magnetisierung beschreibt eine Art Spirale, und so lange das Magnetfeld \underline{B}_1 angelegen wird, oszilliert die Magnetisierung mit der Frequenz $\omega_1 = 2\pi\dot{\alpha} = \gamma \cdot B_{10}$ um das Magnetfeld B_1 (erst runter dann wieder hoch etc.). Falls das rotierende \underline{B}_1 allerdings nur für die Zeit $\tau = \frac{2\pi}{\omega_1} \cdot \frac{1}{4}$ angelegt wird (dies wird $\frac{\pi}{2}$ -Puls genannt), liegt die Magnetisierung in der $x - y$ -Ebene, d.h. M_x bzw. M_y oszillieren nach dem Puls in der Ebene mit ω_L . Diese Magnetisierung wäre für sich gesehen ein ziemlich langweiliger Effekt, wenn wir einzelne Kernspins hätten, die alle dasselbe machen würden und nicht mit der Umgebung wechselwirken würden. Das nützliche an der LMR kommt erst dadurch zustande, dass die Spins mit der Umgebung Wechselwirkungen zeigen. Durch diese verschiedenen Wechselwirkungen bekommt man eine große Menge an Informationen über die Umgebung und die LMR kann als Sonde verwendet werden.



Legt man den Zeitpunkt $t = 0$ fest als den Zeitpunkt zu dem der Flip stattgefunden hat so laufen die Kernspins (sofern sie die selbe Magnetisierung haben) alle parallel mit der LAMOR-Frequenz. (homogenes Feld)

Im inhomogenen Feld sehen dagegen nicht alle Kernspins die selbe Magnetfeldstärke, dadurch laufen die verschiedenen Kernspins immer weiter auseinander. Diesen Effekt kann man allerdings nicht in wenigen Millisekunden beobachten, sondern benötigt eine Zeitskala die im Stundenbereich liegt, damit können die Phasenwinkel zwischen den Frequenzen gemessen werden. Über diesem "Umweg" der Frequenzmessung, können auch sehr kleine Inhomogenitäten in der Magnetisierung sehr präzise und sensibel gemessen werden. Diese Messung ist deutlich besser als direkt das Feld zu messen.

An Beispielen erkennt man die transversale Relaxationszeit T_2 .

Wir betrachten nun den Idealfall, dass überhaupt keine chemischen Gegebenheiten (keine Inhomogenitäten) vorliegen, dann würde die Magnetisierung ungestört weiter laufen, außer es kommt zu verschiedenen Mechanismen, wie zum Beispiel "andere" Störungen, Stöße etc. die trotzdem die Magnetisierung verschwinden lassen. Selbst wenn wir die Magnetisierung nicht umflippen, wird M durch diese Störungen verkleinert und verschwindet nach der charakteristischen Relaxationszeit T_1 (longitudinale Relaxationszeit).

Free Induction Decay (FID):

Jedes Atom hat Elektronen, die kleine lokale Magnetfelder erzeugen (induziert durch das äußere Magnetfeld), welche sich in der Größenordnung 10^{-6} von dem äußeren Feld unterscheiden. Aus diesem Grund erhält man bei Molekülen, die aus verschiedenen Atomen bestehen (Beispiel Ethylalkohol) verschiedene Magnetfelder, da die Protonen unterschiedlich zueinander angeordnet sind. Man spricht vom sogenannten *chemical shift*.

3.11.2.1 Spin-Echo-Technik

Zunächst gibt man dem System einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls und dann nach einer Zeit T einen erneuten Puls (allerdings einen π -Puls), wodurch die kleinen Magnetisierungen ihr Vorzeichen wechseln. Ab diesem Zeitpunkt laufen die Spins so, als hätte man ihre Bewegung zwischen dem ersten und dem zweiten Puls aufgezeichnet und liese diesen Film rückwärts laufen, d.h. nach erneutem Verstreichen der Zeit T treffen alle Spins wieder an der selben Stelle zusammen, wie sie nach dem $\frac{\pi}{2}$ -Puls gestartet waren. Dieser Effekt wird *Spin-Echo* genannt. Dieser Effekt funktioniert nur so lange, wie es keine longitudinalen Absorptionsprozesse gibt. Liegen dennoch solche Prozesse vor, zeigt sich die Stärke dieser Messmethode, wartet man nämlich nur lange genug mit dem π -Puls, so kann man auch noch so kleine Störungsprozesse messen, da der Endzustand nach der Zeit $t = 2T$ nicht exakt mit dem Anfangszustand bei $t = 0$ übereinstimmt.

Mittlerweile kann man mit sehr hohen (supraleitenden) Magneten Frequenzen von bis zu 800Mhz erzeugen, dazu sind Magnetfelder im Bereich 15 – 18T notwendig, trotzdem müssen diese Magnetfelder homogen sein!

3.12 Spektren von Atomen mit mehreren Elektronen

3.12.1 Helium-Atom

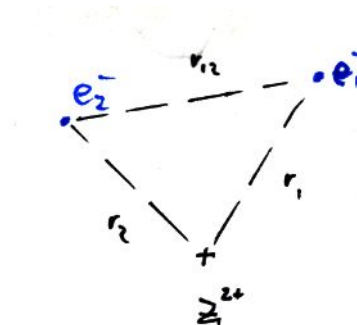


Abbildung 3.67: Helium-Atom

Beim Helium Atom ist die Kernladungszahl $Z = 2$ und die Massenzahl $m_k \approx 4m_p$. Es gilt (wie man graphisch entnimmt):

$$|r_{12}|^2 = |r_1 - r_2|^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \alpha$$

Da auch die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander berücksichtigt werden müssen ist die potentielle Energie:

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (3.597)$$

Daran erkennen wir, dass dieses Problem nicht mehr kugelsymmetrisch ist. Mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_e \cdot m_k}{m_e + m_k}$, wobei bei diesem Problem $\mu \approx m_e$ ist, erhält man die kinetische Energie zu:

$$E_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1(r_1) + \Delta_2(r_2)) \quad (3.598)$$

Damit lautet die SCHRÖDINGER-Gleichung :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 \psi(r_1, r_2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 \psi(r_1, r_2) + E_{\text{pot}} \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2) \quad (3.599)$$

Um dieses Problem zu lösen, stehen verschiedene Näherungsverfahren zur Verfügung:

Eine erste (jedoch schlechte) Näherung setzt: $r_{12} \gg r_1 \approx r_2$, womit das Problem kugelsymmetrisch gemacht wird, und man die SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem Separationsansatz lösen kann:

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \quad (3.600)$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung wird also in zwei Teile aufgeteilt:

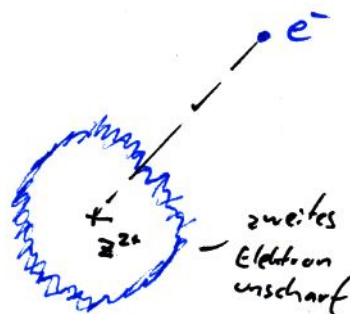
$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 \psi_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \psi_1 &= E_1 \psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 \psi_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \psi_2 &= E_2 \psi_2 \end{aligned}$$

Wir erhalten also ähnliche Lösungen wie bei zwei Wasserstoffatomen, welche zusammen ebenfalls die Kernladungszahl $Z = 2$ haben:

$$E_{He} = -2Z^2 \cdot E_H \approx -108,8 \text{ eV} \quad (3.601)$$

bei $n = 1$. Als Problem stellt sich allerdings heraus, dass man experimentell bei $n = 1$ den Wert $E_{He} = -78,93 \text{ eV}$ findet.

Deshalb führt man eine zweite (bessere) Näherung durch:



Bei dieser Näherung wird das zweite Elektron als nicht genau lokalisierbare Abschirmung betrachtet, wodurch mit der Abschirmkonstante die effektive Kernladungszahl zu:

$$Z_{\text{eff}} = (Z - S) \cdot e \quad (3.602)$$

wird. Nehmen wir nun einmal an, dass die Abschirmkonstante $S = 1$ sei, dann folgt weiter:

$$E_{He} = -E_H - 4E_H = -5E_H \approx -67,5\text{eV} \quad (3.603)$$

In der Realität muss man die Abschirmung des Kerns durch das Elektron etwas geringer als $S = 1$ ansetzen:

$$E_{He} = -4E_H - (Z - S)^2 E_H \quad (3.604)$$

Will man nun S genau so wählen, dass das theoretische Ergebnis mit dem experimentellen Befund übereinstimmt, so muss $S = 0,65$ gewählt werden.

3.12.2 Symmetrie der Wellenfunktion

Wir verwenden bei zwei Elektronen e_1 und e_2 den Separationsansatz:

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) = \psi_1(m_1, l_1, m_1) \cdot \psi_2(m_2, l_2, m_2)$$

Bezeichnet nun a den Zustand mit den Indizes 1 und b den Zustand mit den Indizes 2, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass das erste Elektron e_1 im Zustand a ist und gleichzeitig das zweite e_2 im Zustand b :

$$W_{ab} = |\psi_1(a) \cdot \psi_2(b)|^2 = |\psi_{ab}^I|^2 \quad (3.605)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass beide Elektronen vertauscht sind (also e_1 nicht im Zustand a und e_2 nicht im Zustand b ist), ist:

$$\bar{W}_{ab} = |\psi_2(a) \cdot \psi_1(b)|^2 = |\psi_{ab}^{II}|^2 \quad (3.606)$$

Allerdings kann man die beiden Elektronen nicht von einander unterscheiden, deshalb fordern wir: $W_{ab} \stackrel{!}{=} \bar{W}_{ab}$, woraus unmittelbar die Bedingung an das Quadrat der Wellenfunktionen gestellt ist:

$$|\psi_{ab}^I|^2 = |\psi_{ab}^{II}|^2$$

womit sich die beiden Wellenfunktionen nur um eine Phase $\phi = 0$ oder $\phi = \pi$ unterscheiden dürfen:

$$\psi_{ab}^I = e^{i\phi} \cdot \psi_{ab}^{II} \quad (3.607)$$

mit $\phi = 0, \pi$

Dies liegt daran, dass im allgemeinen Fall:

$$\psi_1(a) \cdot \psi_2(b) \neq \psi_2(a) \cdot \psi_1(b)$$

Alternativ kann man auch folgendermaßen ansetzen:

$$\psi_1(a) \cdot \psi_2(b) + \psi_2(a) \cdot \psi_1(b) = \psi^b \quad (3.608)$$

$$\psi_1(a) \cdot \psi_2(b) - \psi_2(a) \cdot \psi_1(b) = \psi^a \quad (3.609)$$

wobei dann die erste Gleichung den symmetrischen und die zweite den antisymmetrischen Zustand wiedergibt. Also gilt:

$\psi^b \rightarrow \psi^b$ und $\psi^a \rightarrow -\psi^a$ was zur Folge hat, dass bei $a = b$ $\psi^a = 0$ sein muss.

3.12.3 Effekt des Elektronenspins

Wir betrachten die *Spinwellenfunktion des Helium-Atoms* χ^+ zu $m_s = +\frac{1}{2}$ und χ^- zu $m_s = -\frac{1}{2}$. Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \chi^+ \cdot \chi^+ && \text{also } \uparrow\uparrow \quad M_s = 1 \\ \chi_2 &= \chi^- \cdot \chi^- && \text{damit } \downarrow\downarrow \quad M_s = -1\end{aligned}$$

wenn $M_s = m_{s1} + m_{s2}$, dann erhält man:

$$\chi^b = \chi^+(1) \cdot \chi^-(2) + \chi^+(2)\chi^-(1) \quad (3.610)$$

Auf Grund der Ununterscheidbarkeit müssen wir $\chi^a = 0$ und $M_s = 0$ fordern. Beim Helium ist $S = 1 = s_1 + s_2$ mit $m_S = 1, 0, -1$ (also ein Triplett) oder $S = 0 = s_1 + s_2$ mit $m_S = 0$ (also ein Singulett).

Damit folgt:

$$\psi = \psi_{ab}(n_1, l_1, m_1, n_2, l_2, m_2) \chi(S, M_S) \quad (3.611)$$

Das Pauli-Prinzip

- Es gibt nur Atomzustände, die antisymmetrisch gegen das Vertauschen der Elektronen sind.
- Die Gesamtwellenfunktion ψ muss gegenüber der Vertauschung antisymmetrisch sein.
- Zwei Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl n, m, l unterscheiden.
- *Ein Zustand lässt sich nur von einem Elektron besetzen.*

Für den Aufbau größerer Atome ist zu beachten:

- Es gilt das PAULI-Prinzip
- Die Energie im Grundzustand ist minimal
- Die Gesamtzahl der Elektronen ist gegeben durch $2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$
- $p = e|\psi_n|^2 = e \sum_l \sum_m |\psi_{nlm}|^2$

Hund'sche Regel:

Im Grundzustand hat S einen Maximalwert, solange dies sich mit dem PAULI-Prinzip vereinbaren lässt.

3.13 Störungstheorie

3.13.1 stationäre Störungstheorie für gebundene (diskrete) Zustände

3.13.1.1 Motivation

Bei einem quantenmechanischen Problem, für welches $H = H_0 + \lambda V$ nicht exakt lösbar ist, aber das "ungestörte Problem" H_0 gelöst und λV eine "kleine" (s. bei PASCHEM-BACK-Effekt Kriterium) Störung ist, kann man versuchen, die Eigenwerte und Eigenzustände von H in Potenzen von λ zu entwickeln und die Entwicklungskoeffizienten mit H_0 sowie der Eigenbasis von H_0 zu finden.

Sei also $H_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle$ mit der Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$, dann ist gesucht:

$$H |N\rangle = E_n |N\rangle \quad \text{mit der Orthonormalbasis } \{|N\rangle\} \quad (3.612)$$

3.13.1.2 Nicht-entartete Niveaus

Zunächst betrachten wir den Fall, dass die Niveaus $E_n^{(0)}$ nicht entartet seien, dann postuliert die Entwicklung für die Energie-Eigenwerte:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (3.613)$$

$$|N\rangle = |n\rangle + \lambda |N^{(1)}\rangle + \lambda^2 |N^{(2)}\rangle + \dots \quad (3.614)$$

Die Analogie zur bisher bekannten Störungsrechnung (s. Thermodynamik im IK III) erhält man durch Ersetzen von λ durch ε .

Die obige Entwicklung setzen wir nun in die SCHRÖDINGER-Gleichung ein und sortieren nach den Ordnungen von λ :

Aus

$$H |N\rangle = E |N\rangle$$

erhalten wir also in den einzelnen Ordnungen:

$$\lambda^0 : \quad H_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle \quad (3.615)$$

$$\lambda^1 : \quad (H_0 - E_n^{(0)}) |N^{(1)}\rangle + (V - E_n^{(1)}) |n\rangle = 0 \quad (3.616)$$

$$\lambda^2 : \quad (H_0 - E_n^{(0)}) |N^{(2)}\rangle + (V - E_n^{(1)}) |N^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |n\rangle = 0 \quad (3.617)$$

⋮

und schließlich gilt allgemein:

$$\lambda^k : (H_0 - E_n^{(0)}) |N^{(k)}\rangle + (V - E_n^{(1)}) |N^{(k-1)}\rangle - \sum_{i=2}^{k-1} E_n^{(i)} |N^{(k-i)}\rangle - E_n^{(k)} |n\rangle = 0 \quad (3.618)$$

Hieraus lassen sich algebraische Gleichungen gewinnen, wenn man von links $\langle m|$ dazu multipliziert (also Skalarprodukte bildet):

$$\lambda^0 : \quad \langle m|H_0|n\rangle = \langle m|E_n^{(0)}\rangle$$

$$\lambda^1 : \quad \langle m| \{ (H_0 - E_n^{(1)}) |N^{(1)}\rangle + (V - E_n^{(1)}) |n\rangle \} = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \langle m|H_0 - E_n^{(0)}|N^{(1)}\rangle = -\langle m|V - E_n^{(1)}|n\rangle$$

Dies sind Gleichungen mit nur Matrixelementen und da $\langle m |$ & $|n\rangle$ bekannt aus dem ungestörten Problem sind, gilt weiter:

$$\lambda^0 : \quad \langle m | H_0 | n \rangle = E_n^{(0)} \delta_{nm} \quad (3.619)$$

$$\lambda^1 : \quad (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle m | N^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle m | V | n \rangle \quad (3.620)$$

a) Zunächst wählen wir $\langle m | = \langle n |$, dann ist nämlich $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} = 0$ woraus wir aus der ersten Ordnung in λ ablesen:

$$0 = E_n^{(1)} - \langle n | V | n \rangle \quad (3.621)$$

Dies bedeutet also, dass die Verschiebung des Energieeigenwerts linear in λ dem Erwartungswert der Störung V im ungestörten Zustand entspricht, damit erhalten wir in erster Ordnung für die Energieeigenwerte:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n | V | n \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (3.622)$$

b) Allgemein für $\langle m | \neq \langle n |$ gilt:

$$\langle m | N^{(1)} \rangle = \frac{\langle m | V | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (3.623)$$

Wobei dies nur so lange gut geht, wie die Energieeigenwerte zweier Zustände voneinander verschieden sind.

Wegen $\sum_{m \neq n} \langle m | N^{(1)} | m \rangle = |N^{(1)}\rangle$ gilt für den gestörten Zustand (mit $\langle m' | m \rangle = \delta_{mm'}$):

$$|N\rangle = |n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \underbrace{\frac{\langle m | V | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}_{*} |m\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (3.624)$$

* ist die Projektion des unbekanntes Zustands auf den Zustand $|m\rangle$.

Der Zustand ist normiert, wegen $\langle N | N \rangle = \langle n | n \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) = 1$.

Damit betrachten wir nun die Energie in zweiter Ordnung (λ^2):

Durch linksseitiges Multiplizieren mit $\langle n |$ (Skalarprodukt bilden) erhält man zunächst:

$$\underbrace{\langle n | H_0 - E_n^{(0)} | N^{(2)} \rangle}_{=(E_n^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle n | N^{(2)} \rangle = 0} + \langle n | V - E_n^{(1)} | N^{(1)} \rangle - \langle n | E_n^{(2)} | n \rangle = 0$$

Woraus man über $\langle n | E_n^{(0)} | N^{(1)} \rangle = 0$ erhält:

$$E_n^{(2)} = \langle n | V | N^{(1)} \rangle \quad (3.625)$$

Setzt man nun $|N^{(1)}\rangle$ so wie oben berechnet ein, dann ergibt sich für die Verschiebung der Energie in zweiter Ordnung (in λ):

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda \langle n | V | n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | V | m \rangle \langle m | V | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda \langle n | V | n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | V | m \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned} \quad (3.626)$$

Bemerkungen:

- Ein Kriterium der Anwendbarkeit der Störungstheorie ist, dass die auftauchenden Verhältnisse der Matrixelemente klein sind, damit $|N\rangle \approx |n\rangle$ ist:

$$\left| \frac{\lambda \langle m|V|n\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1$$

- Das Verfahren funktioniert nur für diskrete und nicht-entartete Zustände (Niveaus), weil ansonsten der Nenner Null werden würde, da $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \approx 0$ möglich wäre.
- Die Summe $\sum_{m \neq n}$ enthält auch die Zustände zu kontinuierlichen Energieeigenwerten, d.h. weil wir verwendet haben, dass wir ein vollständiges System (ONB) aus Zuständen haben, müssen wir übergehen zu:

$$\sum_{m \neq n} \rightarrow \sum_{m \neq n} + \int d\nu \dots$$

- Der Grundzustand $|0\rangle$ führt zu der zweiten Ordnung:

$$\lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|V|0\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} < 0$$

3.13.1.3 Entartete Niveaus

Sei das Niveau $E_n^{(0)}$ ν -fach entartet, dann hebt die Störung λV häufig die Entartung auf und das Niveau $E_n^{(0)}$ spaltet in bis zu ν Unterniveaus auf. (Man spricht von *Feinstruktur*).

Die Entwicklung liefert:

$$E_{n,k} = E_n^{(0)} + \lambda_{n,k}^{(1)} + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

Seien $\{|nk\rangle\} = \{|n1\rangle, \dots, |n\nu\rangle\}$ orthogonale entartete Energiezustände, d.h.:

$$H_0 |nk\rangle = E_n^{(0)} |nk\rangle$$

für $k = 1, \dots, \nu$.

Dann setzen wir mit unbekanntem Koeffizienten c_{nk} für $|N\rangle$ folgendermaßen an:

$$|N\rangle = \sum_{k=1}^{\nu} c_{nk} |nk\rangle + \lambda |N^{(1)}\rangle + \dots \quad (3.627)$$

Durch einsetzen in $H|nk\rangle = E|nk\rangle$ ergibt für die lineare Ordnung (λ^1):

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |N^{(1)}\rangle = \sum_{k=1}^{\nu} (E_{nk}^{(1)} - V) c_{nk} |nk\rangle \quad (3.628)$$

Wieder muss man mit allen Zuständen $\langle ni|$ von links das Skalarprodukt bilden und erhält dann:

$$\langle ni|H_0 - E_n^{(0)}|N^{(1)}\rangle = \sum_{k=1}^{\nu} \langle ni|E_{nk}^{(1)} - V|nk\rangle c_{nk}$$

Für die linke Seite gilt:

$$0 = (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle ni | N^{(1)} \rangle \quad (3.629)$$

Und für die rechte Seite haben wir:

$$= \sum_{k=1}^{\nu} \left(E_{nk}^{(1)} \delta_{ik} - \langle ni | V | nk \rangle \right) \cdot c_{nk} = 0 \quad (3.630)$$

Dies ist ein homogenes ν -dimensionales lineares algebraisches Gleichungssystem für c_{nk} mit $k = 1 \dots \nu$. In Matrixelementen:

$$(\mathcal{V} - E_n^{(1)} \cdot \mathcal{I}) \cdot \underline{c}_n = 0 \quad (3.631)$$

hat dann nur nichttriviale Lösungen $c_n \neq 0$, falls Die Determinante 0 ergibt. Dies ist die Bestimmungsgleichung der Eigenwerte der Matrix $\mathcal{V} = \langle ni | V | nk \rangle$ mit $1 \leq i, k \leq \nu$. Die Eigenwerte sind die $E_{nk}^{(1)}$, Verschiebungen der Energie linear in λ . Da gilt:

$$\lambda \cdot (\mathcal{V} - E_n^{(1)} \cdot \mathcal{I}) \cdot \underline{c}_n \quad (3.632)$$

was nichts anderes ist als

$$(\mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{V} - (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)})) \cdot \mathcal{I} \cdot \underline{c}_n = 0 \quad (3.633)$$

Wegen $\mathcal{H} = \langle ni | H_0 | nk \rangle = E_n^{(0)} \langle ni | nk \rangle$ ergeben sich die E_{nk} durch Diagonalisieren von $H_0 + \lambda V$ im entarteten Unterraum, der zum Beispiel durch die $|nk\rangle$ aufgespannt wird.

3.13.1.4 Beispiele

[A] Zwei-Niveau-System

Am Zwei-Niveau-System sei

$$H_0 = \varepsilon_0 |0\rangle\langle 0| + \varepsilon_1 |1\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \quad (3.634)$$

und

$$V = F |0\rangle\langle 1| + F^* |1\rangle\langle 0| = \begin{pmatrix} 0 & F \\ F^* & 0 \end{pmatrix} \quad (3.635)$$

mit den exakten Eigenwerten von $H = H_0 + V$:

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}{2} \pm \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2} \sqrt{1 + \frac{4 \cdot |F|^2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2}} \quad (3.636)$$

welches man entwickeln kann zu:

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}{2} \pm \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2} \cdot \left(1 + 2 \cdot \frac{|F|^2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2} + \dots \right) \quad (3.637)$$

Nun unterscheiden wir zwei Fälle:

I. $|F| \ll \varepsilon_1 - \varepsilon_0$, es gilt die nicht-entartete Störungstheorie:

$$E_0 = \varepsilon_0 + E_0^{(1)} + \dots = \varepsilon_0 \quad (3.638)$$

ebenso ergibt sich

$$\varepsilon_1 + \langle 1|V|1\rangle = \varepsilon_1 + \mathcal{O}(|F|^2) \quad (3.639)$$

und

$$E_0^{(2)} = \frac{|\langle 1|V|0\rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} = \frac{|F|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} < 0 \quad (3.640)$$

sowie

$$E_1^{(1)} = \frac{|\langle 0|V|1\rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} = -\frac{|F|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} > 0 \quad (3.641)$$

II. Für $|F| \gg \varepsilon_1 - \varepsilon_0$, das heißt, dass also etwa $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_0$, Entartung gilt.

$$H' = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & F \\ F^* & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \quad (3.642)$$

mit den Eigenwerten

$$E_{\pm} = \varepsilon_0 \pm |F| \quad (3.643)$$

Diese Betrachtung hier ist exakt, da wir nur ein Zwei-Niveau-System berücksichtigt haben.

[B] Feinstruktur des H-Atoms

Die Korrektur $V_{ls} = f(r) \underline{L} \cdot \underline{S}$, die sogenannte Spin-Bahn-Kopplung folgt aus den relativistischen Dirac-Gleichungen (Pauli-Gleichungen) für den sogenannten Spinor des Elektrons:

$$\Psi_{\uparrow}(r) = \langle rs | \Psi_{m_s = \frac{1}{2}} \rangle$$

$$\Psi_{\downarrow}(r) = \langle rs | \Psi_{m_s = -\frac{1}{2}} \rangle \quad (3.644)$$

$$(3.645)$$

Die Niveaus $E_n^{(0)} = \frac{E_{Ry}}{n^2}$ des H-Atoms nach Schrödinger sind zweifach entartet. Eine Eigenbasis von H_0 ist

$$\{|n l m_l m_s\rangle\} \quad (3.646)$$

in der jedoch $H = H_0 + V_{ls}$ nicht diagonal ist, weil L_z und $\underline{L} \cdot \underline{S}$ nicht kommutieren. Eine Aufspaltung des $E_n^{(0)}$ -Niveaus unter Störung V_{ls} ist linear gegeben durch Diagonalisierung von $H = H_0 + V_{ls}$ im $2n^2$ -dimensionalen Unterraum, der durch $\{|n l m_l m_s\rangle\}$ aufgespannt wird.

Die Symmetrie legt Erhaltungssätze nahe für $\underline{J} = \underline{L} + \underline{S}$, den Gesamtdrehimpuls. Und explizite Rechnung zeigt auch, dass H diagonal ist in der Basis

$$\{|n j j_z l\rangle\} \quad (3.647)$$

3.13.2 Die zeitabhängige Störungstheorie

3.13.2.1 Schrödingerleichung im Diracschen Wechselwirkungsbild

Wenn eine externe Störung zeitabhängig ist:

$$H = H_0 + \lambda \cdot V(t) \quad (3.648)$$

und die Lösung der zeitabhängigen Schrödingerleichung zu H_0 bekannt sind, d.h.

$$|\Psi_n^{(0)}(t)\rangle = e^{-\frac{iE_n^{(0)}t}{\hbar}} |n\rangle \quad (3.649)$$

mit $H_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle$, welches nicht entartet ist und die $\{|n\rangle\}$ eine ONB bilden, kann für die Lösung zu $H(t)$ geschrieben werden:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Psi_n^{(0)}(t)\rangle \quad (3.650)$$

Einsetzen in die zeitabhängige Schrödingerleichung:

$$i\hbar\partial_t |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle \quad (3.651)$$

welches uns auf folgendes führt:

$$\sum_n \left[c_n i\hbar \dot{|\Psi_n^{(0)}(t)\rangle} + i\hbar \dot{c}_n |\Psi_n^{(0)}(t)\rangle - c_n H_0 |\Psi_n^{(0)}(t)\rangle - c_n \lambda V |\Psi_n^{(0)}(t)\rangle \right] = 0 \quad (3.652)$$

wegen der Schrödingerleichung zu H_0 . Somit erhalten wir:

$$\sum_n i\hbar \dot{c}_n |\Psi_n^{(0)}(t)\rangle = \sum_n \lambda V c_n |\Psi_n^{(0)}(t)\rangle \quad (3.653)$$

Von links bilden wir das Skalarprodukt mit $\langle \Psi(t)_m^{(0)} |$:

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \lambda \sum_n \langle \Psi_m^{(0)}(t) | V | \Psi_n^{(0)}(t) \rangle \cdot \dot{c}_n(t) = V_{mn}(t) \quad (3.654)$$

Diese Koeffizienten sind:

$$V_{mn}(t) = \langle m | e^{\frac{iE_m t}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} | n \rangle = e^{\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar}} \cdot \langle m | V(t) | n \rangle \quad (3.655)$$

Also haben wir:

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \sum_n \lambda V_{mn}(t) c_n(t) \quad (3.656)$$

und dieses gibt mit den Startwerten $c_n(0)$ die exakte Lösung der t-abhängigen Schrödingergleichung.

3.13.2.2 Störungsentwicklung

Die gekoppelten Differentialgleichungen werden näherungsweise gelöst durch den Ansatz:

$$c_n(t) = c_n^{(0)} + \lambda c_n^{(1)}(t) + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (3.657)$$

und somit haben wir:

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \sum V_{mn} c_n^{(0)} + \mathcal{O}(\lambda) \quad (3.658)$$

Es folgt, was man mit der speziellen Wahl $c_n^{(0)} = \delta_{ni}$ für initial und $c_m^{(0)} = \delta_{mf}$ für final:

$$c_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt V_{fi}(t) \quad (3.659)$$

Dabei ist $|c_f(t)|^2$ die Übergangswahrscheinlichkeit das System im Zustand f zum Zeitpunkt t zu beobachten, wenn es im Zustand i bei 0 vorlag.

Beispiel: Spinresonanz (siehe Aufgabe 40)

$$H_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \lambda V(t) = \frac{\hbar\omega_1}{2} \cdot \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.660)$$

ergibt

$$c_-^{(1)}(t) = -\frac{i\omega_1}{2} \int_0^t dt' e^{i(\omega_0 + \omega)t'} \quad (3.661)$$

Dies führt auf

$$|c_-^{(1)}(t)|^2 = \left(\frac{\omega_1}{\omega + \omega_0} \right)^2 \cdot \sin^2 \left(\frac{\omega + \omega_0}{2} t \right) \quad (3.662)$$

was wie das richtige Ergebnis periodisch ist.

3.13.2.3 Fermis goldene Regel

Ein im ungestörten System stationären gebundenen Zustand $|i\rangle$ kann man durch Störung $\lambda V(t)$ nur dann entleeren (d.h. $|c_i(t \rightarrow \infty)|^2 \rightarrow 0$), wenn $\lambda V(t)$ Übergänge in ungebundene Zustände des kontinuierlichen Energiebereiches macht, wie beim Zerfall eines metastabilen Zustandes.

Wir betrachten also den Zerfall des auf Grund von $\lambda V(t)$ instabilen Niveaus $|i\rangle$. Mit:

$$V(t) = V_0 e^{-i\omega_0 t} + V_0^+ e^{i\omega_0 t}$$

(hermitesch) folgt:

$$|c_f(t)|^2 \approx \frac{|\langle f|V_0|i\rangle|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{(\omega - \omega_{fi})t}{2}}{(\omega - \omega_{fi})^2/4} \quad (3.663)$$

für $\omega \approx \frac{E_f^{(0)} - E_i^{(0)}}{\hbar} = \omega_{fi}$.

Für lange Zeiten $t \rightarrow \infty$ ist dies die Darstellung der DIRAC- δ -Funktion. Dann gibt es nur einen Übergang, wenn $\omega = \omega_{fi}$ und wenn zusätzlich gilt:

$$|c_f(t)|^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{|\langle f|V_0|i\rangle|^2}{\hbar^2} 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi}) \quad (3.664)$$

Mit der Zustandsdichte $\varrho(E)$ (d.h. $\varrho(E) dE$ ist die Zahl der Zustände im Energiebereich E bis $E + dE$) folgt also für die Übergangsrates (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit):

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{t} \sum_f |c_f(t \rightarrow \infty)|^2 \\ R &= \frac{1}{t} \sum_f \frac{|\langle f|V_0|i\rangle|^2}{\hbar^2} 2\pi t \hbar \delta(\hbar\omega - (E_f^{(0)} - E_i^{(0)})) \\ &= \int dE_f \varrho(E_f) \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V_0|i\rangle|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega) \end{aligned}$$

Und schließlich erhält man die Formel:

$$R = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V_0|i\rangle|^2 \delta(E_i^{(0)} + \hbar\omega) \quad (3.665)$$

Dies ist FERMI's goldene Regel für die Rate für die Übergänge aus dem diskreten gebundenen Niveau $|i\rangle$ in ungebundene Zustände bei $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} + \hbar\omega$ durch Absorption der Energie $\hbar\omega$.