

# Physik IV

E. Scheer / M. Fuchs

Sommersemester 2004



# Inhaltsverzeichnis

<b>4</b>	<b>Hydrodynamik</b>	<b>7</b>
4.0	Erinnerung Thermodynamik . . . . .	7
4.1	Elementarbeispiel: Ohmsches Gesetz . . . . .	9
4.2	Wärmeleitung in Festkörpern . . . . .	12
4.2.1	Wärmeleitfähigkeit . . . . .	12
4.2.2	Diskussion der Diffusionsgleichung . . . . .	14
4.3	Teilchendiffusion und Brownsche Bewegung . . . . .	16
4.3.1	Ficksches Gesetz . . . . .	16
4.4	Barometrische Höhenformel und hydrostatischer Druck . . . . .	17
4.5	Stokessche Reibung oder viskose Reibung . . . . .	20
4.5.1	Die Viskosität . . . . .	20
4.6	Konvektion . . . . .	24
4.6.1	Massenerhaltung . . . . .	24
4.6.2	Impulskonvektion . . . . .	25
4.7	Die Navier Stokes Gleichungen . . . . .	25
4.8	Ideale Flüssigkeiten und Bernoulli Gleichung . . . . .	26
4.9	Anwendungen . . . . .	27
4.9.1	Einfache stationäre laminare Strömungen . . . . .	27
4.9.2	Die Reynoldszahl . . . . .	30
4.9.3	Widerstandsbeiwert einer Kugel . . . . .	30
4.10	Lineares elastisches Verhalten isotroper Festkörper . . . . .	32
4.10.1	Verzerrungstensor und Spannungstensor . . . . .	32
4.10.2	Das Hookesche Gesetz . . . . .	38
4.10.3	Elastostatik . . . . .	39
4.10.4	Schallwellen . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Atom- und Quantenphysik</b>	<b>43</b>
5.0	Einführung . . . . .	43
5.1	Das Atom, seine Bausteine und ihre Wechselwirkungen . . . . .	44
5.1.1	Das Atom . . . . .	44
5.1.2	Das Elektron . . . . .	49
5.1.3	Massenspektrometrie . . . . .	51
5.1.4	Isotopie . . . . .	58
5.1.5	Streuexperimente . . . . .	58

5.1.6	Schwarzkörperstrahlung und Plancksches Strahlungsgesetz . . . . .	68
5.1.7	Das Photon, der Photoeffekt . . . . .	75
5.1.8	Der Compton-Effekt . . . . .	79
5.1.9	Elektronenbeugung . . . . .	84
5.2	Welle-Teilchen-Dualismus . . . . .	88
5.2.1	Interferenzexperimente mit Teilchen und Wellen . . . . .	88
5.2.2	Wellenpakete und Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	88
5.3	Die Schrödinger (Wellen-)Gleichung . . . . .	94
5.3.1	Wellenfunktion und ihre Wahrscheinlichkeitsinterpretation . . . . .	94
5.3.2	Schrödinger-Gleichung für freies Teilchen, ebene Wellen und Wellenpakete . . . . .	95
5.3.3	Impulsverteilung, Impulsoperator und Impulserwartungswert . . . . .	98
5.3.4	Observablen, Skalarprodukte und Operatoren . . . . .	103
5.3.5	Korrespondenzprinzip und Schrödingergleichung II . . . . .	107
5.4	Eindimensionale Probleme . . . . .	122
5.4.1	Gebundene Zustände im unendlich hohen Potentialtopf . . . . .	123
5.4.2	Potentialstufe . . . . .	125
5.4.3	Tuneffekt am Potentialwall . . . . .	128
5.4.4	Der harmonische Oszillator . . . . .	141
5.4.5	Zusammenfassung der eindimensionalen Schrödingergleichung . . . . .	149
5.5	Mathematisches Gerüst der Quantenmechanik . . . . .	150
5.5.1	Hilbertraum der Quantenzustände . . . . .	150
5.5.2	Operatoren . . . . .	157
5.5.3	Uneigentliche Elemente des Hilbertraum . . . . .	160
5.5.4	Spektralzerlegung und Observablen . . . . .	161
5.5.5	Darstellung der Schrödinger-Gleichung . . . . .	162
5.5.6	Quantenmechanische Zeitentwicklung und Bilder . . . . .	165
5.5.7	Quantenmechanische Messprozesse und Wahrscheinlichkeitsinterpretation . . . . .	167
5.6	Drehimpuls und Bewegung im Zentralfeld . . . . .	171
5.6.1	Symmetrien und ihre Erzeugenden . . . . .	171
5.6.2	Eigenwerte von $\vec{J}$ . . . . .	174
5.7	Das Wasserstoffatom . . . . .	180
5.7.1	Grundlegende Experimente . . . . .	180
5.7.2	Quantenmechanik des H-Atoms . . . . .	185
5.8	Magnetische Momente . . . . .	192
5.8.1	Magnetisches Moment eines Kreisstroms . . . . .	193
5.8.2	Bahnmoment im äußeren Magnetfeld . . . . .	194
5.8.3	Abstrahlung . . . . .	195
5.8.4	Atome im Magnetfeld (ohne Spin), Zeeman-Effekt . . . . .	198
5.9	Der Elektronenspin . . . . .	200
5.9.1	Das Stern-Gerlach-Experiment (1922) . . . . .	200
5.9.2	Eigenschaften des Spins . . . . .	201
5.9.3	Messung des gyromagnetischen Verhältnisses . . . . .	204

5.9.4	Einfluss des Spins auf Energieniveaus des H-Atoms . . . . .	206
5.10	Weitere Effekte auf Energieniveaus des H-Atoms . . . . .	214
5.10.1	Lambshift, Quantenelektrodynamik . . . . .	214
5.10.2	Die Hyperfeinstruktur . . . . .	214
5.10.3	Weitere Kerneigenschaften . . . . .	215
5.11	Stationäre Störungstheorie . . . . .	216
5.11.1	Motivation . . . . .	216
5.11.2	Störungstheorie für nicht-entartete Niveaus . . . . .	216
5.11.3	Störungstheorie für entartete Niveaus . . . . .	218
5.11.4	Beispiel . . . . .	219
5.12	Mehrelektronensysteme und Periodensystem . . . . .	220
5.12.1	Identische Teilchen, Pauliprinzip . . . . .	220
5.12.2	Das Heliumatom . . . . .	225
5.12.3	Alkaliatome . . . . .	229
5.12.4	Das Schalenmodell . . . . .	231
5.12.5	Periodensystem der Elemente . . . . .	233



# Kapitel 4

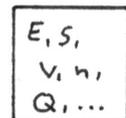
## Hydrodynamik

... und Mechanik deformierbarer Medien.

### 4.0 Erinnerung Thermodynamik

- $E, S, V, n, Q, \dots$

Die Energie  $E$  eines thermodynamischen Systems hängt ab von (wenigen) makroskopischen Mengengrößen:  $V$  (Volumen),  $n_i$  (Teilchenzahl der Species  $i$ ),  $Q$  (Ladung),  $S$  (Entropie),...

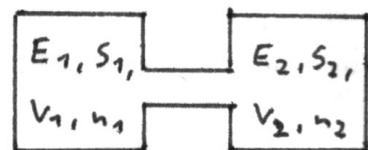


- Gleichgewichtszustände und Dissipation werden im 2. Hauptsatz charakterisiert: „Es gibt eine extensive Funktion, die Entropie  $S = S(E, V, n_i, Q, \dots)$ , die monoton mit  $E$  wächst und bei einem adiabatischen Prozess von Zustand  $A$  nach Zustand  $B$  die Gleichung  $S_B - S_A \geq 0$  erfüllt.“

Bei irreversiblen, dissipativen Prozessen gilt  $S_B - S_A > 0$ ; diese Prozesse sind nicht umkehrbar.

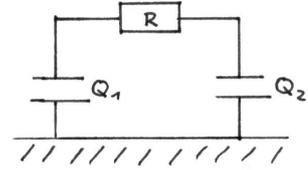
- (Siehe §3.2.4)

Zwei Subsysteme, die eine Mengengröße austauschen können, tun dies solange, bis die zugehörige intensive Variable ( $\xi$ ) (konjugierte Variable) in beiden Subsystemen gleich ist.



**Beispiel 4.0.1 (Elektrischer Stromkreis).**

Zwei Kondensatoren, deren Energien durch  $E_1 = E_1(Q_1)$ ,  $E_2 = E_2(Q_2)$  gegeben sind, werden durch einen Draht mit dem Widerstand  $R$  verbunden, so dass eine Ladung  $Q$  fließt, solange bis das Potential die Gleichung  $U_1 = U_2$  erfüllt.



Das bedeutet formal: Die Gibbsche Fundamentalform (GFF) für den Kondensator lautet

$$dE = T dS + U dQ$$

und der zeitlichen Energieenthaltung entspricht

$$\frac{dE}{dt} = P = U \cdot I = U \cdot \frac{dQ}{dt}$$

( $P$  Leistung,  $I$  elektrischer Strom,  $\frac{dQ}{dt}$  Änderung der extensiven Variablen  $Q$ )  
Die verbundenen Kondensatoren tauschen (nur) Ladung aus. Daher gilt

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$$

und

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \frac{\partial S_1(E_1, Q_1)}{\partial Q_1} \delta Q_1 + \frac{\partial S_2(E_2, Q_2)}{\partial Q_2} (-\delta Q_1) + \mathcal{O}(\delta Q_1^2)$$

mit der GFF:

$$\frac{\partial S_i(E_i, Q_i)}{\partial Q_i} = -\frac{U_i}{T_i}$$

(bei  $T_1 = T_2 = T$  im Gleichgewichtszustand nach §3.2.4)

$$\delta S = -\frac{1}{T}(U_1 - U_2)\delta Q_1 + \mathcal{O}(\delta Q^2)$$

Laut dem zweiten Hauptsatz muss die Entropie im Gleichgewichtszustand maximal sein, also muss  $\delta S < 0$  sein, und da  $\delta Q_1 \leq 0$  ist, muss im Gleichgewicht gelten:  $U_1 = U_2$ .

**Bemerkung 4.0.2.**

Aus dem zweiten Hauptsatz folgen auch Aussagen über Terme mit  $\delta Q^2$ .

- **Ausblick:** Hydrodynamik:

Die „Hydrodynamik“ (im allgemeinen Sinne) beschreibt die zeitabhängigen (dissipativen) Ausgleichsprozesse der thermodynamischen Variablen. (Wenn z.B.  $U_1 \neq U_2$ ). Wie die Thermodynamik arbeitet auch die Hydrodynamik mit wenigen makroskopischen Variablen ( $E, S, n, Q$ ),  $T, p$  (Druck),  $\mu$  (chemisches Potential), die aber räumlich und zeitlich nicht konstant sind, sondern durch reversible und irreversible Prozesse variieren.

## 4.1 Elementarbeispiel: Ohmsches Gesetz

Fortsetzung des Beispiels:

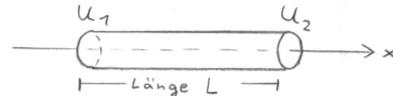
### Beispiel 4.1.1.

Fragen: Wie fließt Strom?

Wie sind  $U$ ,  $I$  und  $Q$  verknüpft?

(Bekannt: Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:  $U = \text{const.}$  und  $I = \frac{dQ}{dt} = 0$ )

Vereinfachte Situation: Betrachte ein Leiterstück mit unterschiedlicher Spannung an beiden Enden.



Strom:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{R} \Delta U$$

mit  $\Delta U = U_2 - U_1 > 0$ ,  $R$  Widerstand.

Diese Gleichung ist ein empirischer Befund für viele Leiter und kann als Taylorentwicklung um  $I = 0$  für  $\Delta U = 0$  verstanden werden.

- Der Zusammenhang zur Thermodynamik wird durch die Entropieproduktionsrate hergestellt (Annahme: Experiment bei  $T = \text{const.}$ )  
Mit  $\delta Q_1 = I dt$  (Erhöhung der Ladung  $Q_1$  durch Strom  $I$  von  $U_2$  nach  $U_1$ ) und

$$\delta S = \frac{dS}{dt} dt$$

aus

$$\delta S = -\frac{1}{T}(U_1 - U_2)\delta Q_1 + \mathcal{O}(\delta Q_1^2)$$

folgt:

$$T \frac{dS}{dt} = -U_1 I + U_2 I = \Delta U \cdot I \quad (\text{Joulesches Gesetz})$$

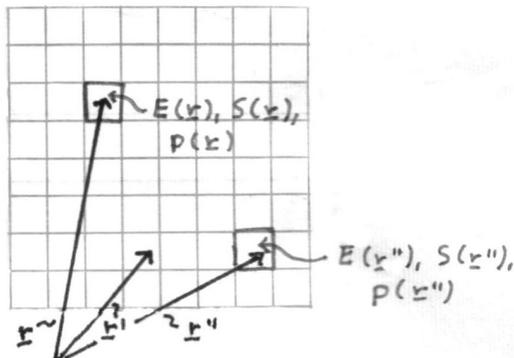
Die bei der Bewegung der Ladungen freiwerdende Energie ( $\sim Q \cdot \Delta U$ ) wird dissipiert (geht also in Entropie „Wärme“ über); dies passiert im Widerstand (also  $R = 0 \Leftrightarrow$  keine Dissipation). Mit dem Ohmschen Gesetz:

$$\boxed{T \frac{dS}{dt} = \frac{(\Delta U)^2}{R}} = R \cdot I^2; \quad (\rightarrow 0 \text{ für } R \rightarrow 0)$$

Aus dem zweiten Hauptsatz folgt also  $\boxed{R \geq 0}$  für alle ohmschen Leiter, da die Entropie sich bei irreversiblen „Relaxationen“ ins Gleichgewicht erhöhen muss.

**Bemerkung 4.1.2.**

- Das Ohmsche Gesetz ist nur ein einfachster (linearer) Ansatz für den schwierigen Leitertransport in Materialien.
- Die Hydrodynamik verallgemeinert dieses Beispiel, indem nicht makroskopische Objekte betrachtet werden, sondern jedes Material in Untervolumina zerlegt wird.



Ladungsdichte  $\rho = \frac{Q}{V_x}$   
 = Ladung pro Volumen  
 $\rho(\vec{r}, t) \neq \text{const.}$   
 Stromdichte  $\vec{j} \hat{=}$  Strom pro Fläche.  
 Der Widerstand  $R$  variiert für homogene  
 Leiter gemäß

$$R = \frac{L}{A\sigma}$$

mit der Geometrie des Leiters ( $L$  Länge,  $A$  Querschnittsfläche,  $\sigma$  Leitfähigkeit)

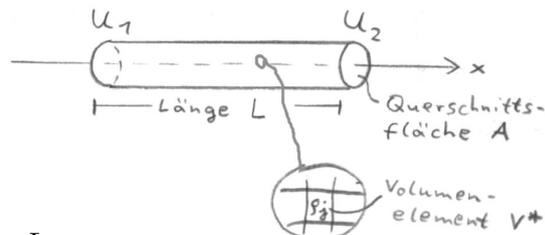
Die Spannung fällt linear ab, so dass die Feldstärke  $E(x)$  konstant ist entlang des Drahts.  $E(x) = E = \frac{\Delta U}{L}$ .  
 Der Strom  $I$  ergibt sich aus der Stromdichte  $I = j \cdot A$  und damit folgt:

$$j \cdot A = I = \frac{\Delta U}{R} = \frac{A\sigma}{L} \cdot \Delta U$$

$$\Rightarrow \vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$$

Die Materialgleichung eines ohmschen Leiters (vektoriell verallgemeinert)  
 Dieser Zusammenhang ist ebenfalls nur empirisch begründet.

Diese Subsysteme sind jedes einzeln betrachtet im Gleichgewicht. Ihre Positionen sind mit Ortsvektoren bezeichnet; die thermodynamischen Variablen sind innerhalb eines Subvolumens konstant. Die Hydrodynamik beschreibt die zeitliche und räumliche Variation zwischen den Subvolumina.



Die Rate der Entropieproduktion pro Volumen

$$s = \frac{S}{V} \text{ (Entropiedichte)}$$

ergibt sich damit analog

$$T \frac{dS}{dt} = T \int_{V_{\text{Leiter}}} d^3r \frac{ds}{dt} = \int_V d^3r \vec{j} \cdot \vec{E}$$

(mit dem Jouleschen Gesetz)

$$\stackrel{\text{ohm}}{=} \int_V d^3r \sigma E^2 \stackrel{2. \text{HS}}{\implies} \sigma \geq 0$$

Damit ist die Dissipation im Beispiel diskutiert.

Wir brauchen noch weitere Gleichungen mit  $\vec{j}$ ,  $\vec{E}$ .

Mit den Maxwell-Gleichungen und dem Ohmschen Gesetz ist eine hydrodynamische Beschreibung des Ladungstransports möglich.

Da:

Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \cdot \vec{E} \stackrel{(C)}{=} \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

$$\nabla \times \vec{B} \stackrel{(M)}{=} \mu_0 \cdot \vec{j} + \frac{1}{c^2} \dot{\vec{E}}$$

Damit

$$\begin{aligned} \nabla(M) \quad 0 &= \mu_0 \nabla \cdot \vec{j} + \frac{1}{c^2} \nabla \cdot \dot{\vec{E}} \stackrel{(C)}{=} \mu_0 \nabla \cdot \vec{j} + \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \dot{\rho} \\ &\Rightarrow \boxed{\dot{\rho} + \nabla \cdot \vec{j} = 0} \end{aligned} \quad (4.1)$$

(differentielle) Ladungserhaltungsgleichung.

(4.1) zeigt die Ladungserhaltung, da das Integral über ein konstantes Volumen  $\bar{V}$  ergibt ( $\partial\bar{V}$  die Oberfläche von  $\bar{V}$ ):

$$\frac{d}{dt} \int_{\bar{V}} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \int_{\bar{V}} d^3r \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t)$$



(ohne Konvektion)

$$\stackrel{(4.1)}{=} - \int_{\bar{V}} d^3r \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \stackrel{\text{Gauss}}{=} - \oint_{\partial\bar{V}} d\vec{\sigma} \cdot \vec{j}$$

Diese Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Gesamtladung in  $\bar{V}$ ; sie ist gegeben durch den Ladungsfluss durch die Oberfläche des Volumens  $\bar{V}$ . In diesem Sinn ist die Ladung eine Erhaltungsgröße.

Ohm und (C):

$$\rho = \varepsilon_0 \nabla \cdot \vec{E}$$

$$\stackrel{\text{ohm}}{\Rightarrow} \sigma \rho = \varepsilon_0 \nabla \cdot \vec{j}$$

(4.1) addieren ergibt:

$$\boxed{\varepsilon_0 \dot{\rho} + \sigma \rho = 0} \quad (4.2)$$

Also: Ladungserhaltung und ohmsche Gleichung („konstituierende Gleichung“) zusammen mit Coulombgesetz ergeben ein geschlossenes Gleichungssystem.

„Das ist eine erste Hydrodynamik.“

Die Gleichung (4.2) beschreibt die Relaxation der freien Ladungen im Ohmschen Leiter mit exponentiellem Zerfall, weil

$$\rho(t) \sim \exp\left(-\frac{\sigma}{\varepsilon_0} t\right) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$$

Damit also

$$E(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \text{ und } j(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$$

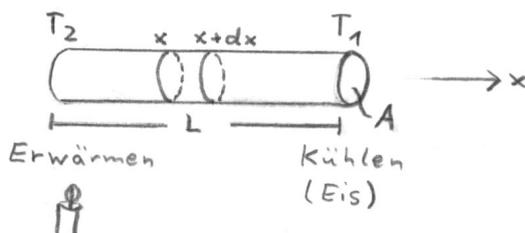
das System ins Thermodynamische Gleichgewicht kommt.

„Lange Zeit“ bedeutet hier  $t \gg \frac{\varepsilon_0}{\sigma} \approx 10^{-19} \text{ s}$  für ein typisches Metall.

## 4.2 Wärmeleitung in Festkörpern

### 4.2.1 Wärmeleitfähigkeit

In einem Festkörper ist im thermodynamischen Gleichgewicht die Temperatur konstant.



Wenn eine Stange bei  $x = 0$  auf  $T_2$  erhitzt und bei  $x = L$  auf  $T_1$  ( $T_1 < T_2$ ) abgekühlt wird, tritt ein Energiestrom auf, der (zusammen mit Entropie) vom heißen zum kälteren Bereich fließt, um den Temperaturunterschied auszugleichen.

Durch dünne Scheibe zwischen  $x$  und  $x+dx$  fließt Energiestrom proportional zum Temperaturunterschied.

$$\boxed{j_E = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}} = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{T(x+dx) - T(x)}{dx} (-\lambda)$$

( $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit)

In Vektorschreibweise:

$$\boxed{\vec{j}_E(\vec{r}, t) = -\lambda \nabla T(\vec{r}, t)} \quad (4.3)$$

(Fouriersches Gesetz)

(Oft steht statt  $\vec{j}_E$   $\vec{j}_Q$ : „Wärmestrom“  $\delta Q = T dS$ .)

Der lineare Ansatz ist ein empirischer Befund und entspricht dem Ohmschen Gesetz. Taylor-Entwicklung um thermodynamisches Gleichgewicht ( $T = \text{const.}$  und  $\vec{j}_E = 0$ ) Negatives Vorzeichen weil Energie vom wärmeren Bereich zum kälteren fließt.

Das Fouriersche Gesetz beschreibt die dissipative Kopplung (d.h. Strom einer Mengengröße verknüpft mit Gradient der zugehörigen intensiven Größe) und muss mit den „reversiblen“ Kopplungen der thermodynamischen Variablen (genauer: Dichten) vervollständigt werden.

Gibbssche Fundamentalform:

$$dE = T dS$$

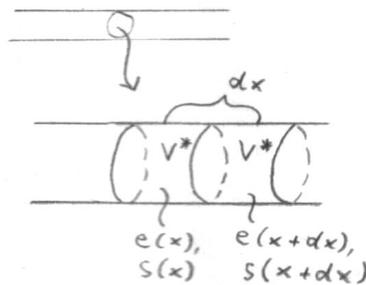
( $V, n, p$  etc. sei vernachlässigt...)

Zu den extensiven Variablen gehören die Dichten

$$e = \frac{E}{V} \text{ Energiedichte}$$

$$s = \frac{S}{V} \text{ Entropiedichte}$$

Ausschnitt des Wärmeleiters:



$e$  und  $s$  sind in kleinen Volumina  $V_*$  konstant, variieren aber von  $V_*$  zu  $V_*$ . Daher wird in  $V_*$  Thermodynamik angenommen, im großen Volumen aber nicht.

#### Beispiel 4.2.1 (Ein Würfel Luft).

mit Kantenlänge  $L \approx 10^{-3} \text{ mm}$ , so dass  $V_* = L^3$  enthält ca.  $3 \cdot 10^7$  Moleküle. Diese große Teilchenzahl rechtfertigt einen thermodynamischen Ansatz.

Wobei:

$$e(\vec{r}, t) \text{ und } s(\vec{r}, t) \text{ und } T(\vec{r}, t)$$

Also:

$$\boxed{de = T ds} \quad (4.4)$$

Beobachtung: Energie ist auch hier eine Erhaltungsgröße und deshalb gilt:

$$\boxed{\partial_t e + \nabla \cdot \vec{j}_E = 0} \quad (4.5)$$

Die Argumentation ist dieselbe wie bei der Ladung in §4.1,  $\vec{j}_E$  bezeichnet die Energiestromdichte, den Fluss von Energie.

Aus (4.5):

$$\frac{\partial e}{\partial t} \stackrel{(4.4)}{=} T \frac{\partial s}{\partial t} \stackrel{\text{Thermod.}}{=} L \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

mit  $L = \rho c$  molare Wärmekapazität.

$$\Rightarrow T \frac{\partial s}{\partial t} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \stackrel{(4.5)}{=} -\nabla \cdot \vec{j}_E \stackrel{(4.3)}{=} \lambda \nabla^2 T$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\partial_t T - D_T \nabla^2 T = 0}$$

wobei  $D_T = \frac{\lambda}{\rho c}$  der Wärmediffusionskoeffizient. Dies ist die **Fouriersche** oder **Wärmediffusionsgleichung**.

Zweiter Hauptsatz:

$$\frac{\partial s}{\partial t} \stackrel{(4.5),(4.3)}{=} -\frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{j}_E = -\nabla \cdot \left( \frac{1}{T} \vec{j}_E \right) - \frac{1}{T^2} \vec{j}_E \cdot \nabla T$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_s = -\frac{1}{T^2} \vec{j}_E \cdot \nabla T}$$

$\frac{\partial s}{\partial t}$ : zeitliche Entropieänderung,  $\vec{j}_s = \frac{1}{T} \vec{j}_E$  die Entropiestromdichte.

$$\partial_t s + \nabla \cdot \vec{j}_s = 0$$

würde gelten, genau wenn die Entropie erhalten wäre (z.B. in einem reversiblen, dissipationslosen Prozess). Der Term auf der rechten Seite beschreibt also die Entropieproduktionsrate  $\Sigma = \frac{\lambda}{T^2} (\nabla T)^2$  für  $\lambda > 0$  nach Fourier und erfüllt den zweiten Hauptsatz, dass bei einem dissipativen Prozess die Entropie zunimmt.

## 4.2.2 Diskussion der Diffusionsgleichung

$$\partial_t a(\vec{r}, t) = D \nabla^2 a(\vec{r}, t)$$

( $t > 0$ ),  $a$  Dichte,  $D$  Diffusionskoeffizient.

Sie beschreibt die Veränderung einer Dichte  $a$  einer Größe, die erhalten ist ( $\partial_t a + \nabla \cdot \vec{j}_a = 0$ ) und deren Strom zu einem Ausgleich von Unterschieden in  $a$  führt,  $\vec{j}_a \sim -\nabla a$  (typischerweise).

Eine wichtige Lösung ist:

$$\boxed{a_*(\vec{r}, t) = (4\pi Dt)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}}$$

Diese „Gaußglocke“ erfüllt:

$$\int d^3r a(\vec{r}, t) \equiv 1$$

für  $t \rightarrow 0$  wird sie immer höher in einem immer kleiner werdenden Bereich um  $r = 0$ .

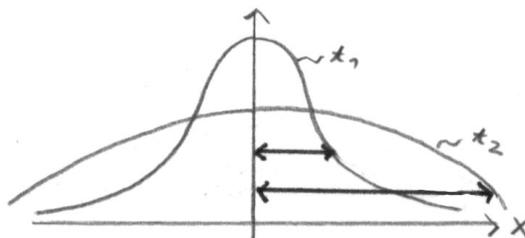
$a_*$  beschreibt das „diffusive“ Auseinanderlaufen einer bei  $t = 0$  auf  $\vec{r} = 0$  konzentrierten

Menge von Stoff  $A$  ( $A = \int d^3r a \equiv 1$  (hier),  $A$  ist erhalten.)

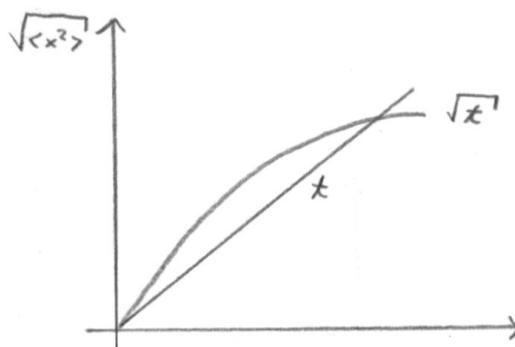
Die Ausdehnung des diffundierenden Stoffes wächst mit der Zeit an.

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \int d^3r r^2 a_*(\vec{r}, t) \stackrel{\text{Isotropie}}{=} 3\langle x^2 \rangle = 6Dt$$

Mittleres Verschiebungsquadrat.



Diffusion (siehe Signaltransport beschrieben mit Wellengleichung, d'Alembert.)



Bei kurzen Zeiten ist die Diffusion schneller als der Wellentransport, bei langen Zeiten ist die Diffusion ineffektiv.

Nachweis, dass  $a_*$  eine Lösung ist.

$$a_*(\vec{r}, t) = a_*^{(1)}(x, t) \cdot a_*^{(1)}(y, t) \cdot a_*^{(1)}(z, t)$$

wobei  $a_*^{(1)} = (4\pi Dt)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$

Weil  $(\partial_x^2 + \partial_y^2) a_*^{(1)}(z, t) = 0$ , ist wichtig:  $\partial_z^2 a_*^{(1)}(z, t)$  (analog für  $x$  und  $y$ )

$$\partial_z^2 a_*^{(1)}(z, t) = -\frac{(4\pi Dt)^{-\frac{1}{2}}}{2Dt} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} + (4\pi Dt)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{z}{2Dt}\right)^2 e^{-\frac{z^2}{4Dt}}$$

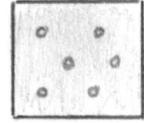
Analog  $x, y$ :

$$\Rightarrow \nabla^2 a_*(\vec{r}, t) = -\frac{3}{Dt} a_*(\vec{r}, t) + \frac{r^2}{(2Dt)^2} a_*(\vec{r}, t) = \frac{1}{D} \partial_t a_*(\vec{r}, t)$$

## 4.3 Teilchendiffusion und Brownsche Bewegung

### 4.3.1 Ficksches Gesetz

Behälter mit Fluid (Flüssigkeit oder Gas), in dem Teilchen gelöst seien (sub- $\mu\text{m}$  große Teilchen) (dispergiert).



(Siehe §3.3.1.3 gelöste Stoffe)

$c(\vec{r}, t)$  Konzentrationsdichte (entspricht der Anzahl gelöster „Brownscher“ Teilchen pro Volumen)

Also

$$C = \int d^3r c(\vec{r}, t)$$

Gesamtzahl der Brownschen Teilchen.

In §3.3.1.3 wurde gezeigt, dass das chemische Potential  $\mu$  konstant ist im Gleichgewicht

$$\mu(\vec{r}, t) = \text{const.}$$

und hängt von  $c$  ab.

Durch semipermeable Membranen kann  $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 \neq 0$  entstehen.

Diffusion beschreibt dann den Abbau von  $\Delta\mu$ , wenn die Membran entfernt wird.

Weil die Gesamtzahl von  $C$  erhalten ist, gilt eine Erhaltungsgleichung

$$\partial_t c(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{j}_c(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.6)$$

Erinnerung: für ein festes Volumen  $V$  gilt also

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3r c(r, t) = \int d^3r \partial_t c(r, t) = - \oint_{\partial V} d\vec{o} \cdot \vec{j}_c(\vec{r}, t)$$



Und empirisch formulieren wir analog zum Ohmschen Gesetz:

$$\boxed{\vec{j}_c = -\sigma_c \nabla \mu} \quad (4.7)$$

$\vec{j}_c$  bezeichnet den Konzentrationsstrom. Analog zur Thermodynamik §3.3.1.3 beschreibt man Teilchen als ideale Gase

$$\nabla \mu = \frac{\partial \mu}{\partial c} \nabla c \stackrel{\text{id. Gas}}{=} \frac{RT}{c} \nabla c$$

Mit (4.7) folgt

$$\boxed{\vec{j}_c = -D \nabla c} \quad (4.8)$$

mit  $D = \frac{\sigma_c RT}{c}$  Diffusionskoeffizient.

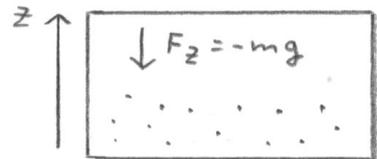
Aus den Gleichungen (4.8) und (4.6) folgt die Diffusionsgleichung:

$$\partial_t c - D \nabla^2 c = 0.$$

Für den Ausgleichsprozess eines gelösten Stoffes in einer (ruhenden) Flüssigkeit gilt wiederum eine Diffusionsgleichung (wie bei der Wärmeleitung §4.2.2)

## 4.4 Barometrische Höhenformel und hydrostatischer Druck

Bei Angreifen einer äußeren Kraft  $F$  an die Brownschen Teilchen sind auch im Gleichgewicht die Konzentrationsverteilung  $c(\vec{r})$  und das chemische Potential  $\mu(\vec{r})$  nicht räumlich konstant.



Betrachte die Gibbsche Fundamentalform

$$dE = TdS + \zeta dC - pdV$$

mit  $C = cV$  Teilchenzahl und  $\zeta(z) = \mu_0 + U(z) = \mu_0 + (M)gz$ , wobei  $[(M) = \frac{m}{n}]$  und  $\zeta$  das "gravitochemische Potential,, ist

Begründung: Energie ändert sich bei Hinzufügen eines Teilchens in Höhe  $z$  um  $\zeta(z)$ . Dabei ist  $\mu_0(z)$  das bekannte chemische Potential, das von der Dichte abhängt.

Nach dem zweiten Hauptsatz gilt:

$\zeta(z) = \zeta = \text{const.}$  im Gleichgewicht.

$$\mu_0 = \text{const.} - (M)gz = \mu_0(T, p) \text{ (Gibbs-Duhem-Relation)}$$

$$\frac{\partial \mu_0(z, T, p)}{\partial z} = \frac{\partial \mu_0(T, p)}{\partial p} \frac{\partial p(z)}{\partial z} \hookrightarrow \frac{\partial p(z)}{\partial z}$$

$$\frac{\partial p(z)}{\partial z} = \frac{\partial \mu_0(z, T)}{\partial z} / \frac{\partial \mu_0(T, p)}{\partial p} = \frac{1}{\partial \mu_0(T, p) / \partial p} (- (M)g) \quad (4.9)$$

### Beispiel 4.4.1 ((A) Gase (Übungsaufgabe 6, Blatt13 IK III)).

Annahme: konstante Temperatur in der Atmosphäre (falsch für  $h > 10 \text{ km}$ )

$$\frac{\partial \mu_0(T, p)}{\partial p} \stackrel{\text{Mx.-Bez.}}{=} \frac{\partial V(T, p, n)}{\partial n} \stackrel{\text{id. Gas}}{=} \frac{RT}{p}$$

in (4.9)

$$\frac{\partial p(z, T)}{\partial z} + \frac{1}{H} p = 0$$

mit

$$H = \frac{RT}{(M)g}$$

$$\Rightarrow p(z) = p_0 e^{-\frac{z}{H}}$$

Barometrische Höhenformel für die Erdatmosphäre mit  $H = 8000 \text{ m}$  bei  $T = 0^\circ$ .

### Beispiel 4.4.2 ((B) Flüssigkeiten).

$$\frac{\partial \mu_0(T, p)}{\partial p} \stackrel{\text{Mx.---Bez.}}{=} \frac{\partial V(T, p, n)}{\partial n} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Teilchen}} = \frac{V}{n} = \frac{1}{\hat{\rho}} = \text{const.}$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -mg\hat{\rho} = -\rho g \text{ mit } \rho = m\hat{\rho} \text{ (Massendichte)}$$

vektorielle Verallgemeinerung

$$\boxed{\nabla p = \vec{f}} \quad (4.10)$$

$\vec{f}$  externe Kraftdichte (Kraft pro Volumen)

Diese Gleichung heißt Grundgleichung der Hydrostatik für inkompressible Flüssigkeiten.

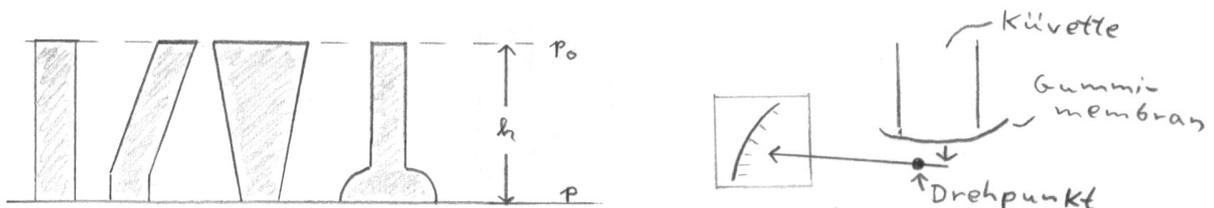
### Einige Anwendungen

#### a) Hydrostatisches Paradoxon

Druck in einer Flüssigkeitssäule der Höhe  $h$  mit unterschiedlicher Form ist unabhängig von der Form stets  $p = p_0 + \rho \cdot g \cdot h$ . ( $p_0$  Luftdruck,  $p$  Druck unter der Flüssigkeitssäule).

Für Wasser ist  $\rho \cdot g \cdot h$  bei  $h = 10 \text{ m}$   $p = 1 \text{ bar}$ .

**Versuch.** Hohlkörper aus Glas verschiedener Geometrie werden bis zur selben Höhe gefüllt. Der Druck am Boden wird gemessen durch die Verformung einer Gummimembran, die auf einen Zeiger übertragen wird.

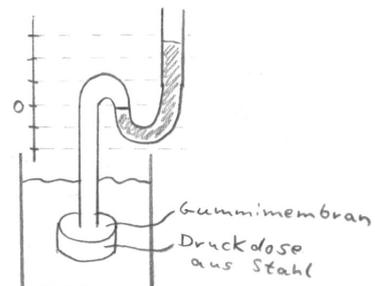


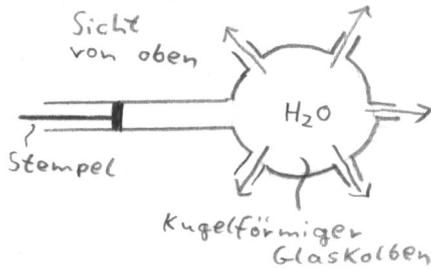
#### b) Grundgleichung der Hydrostatik und Isotropie des Drucks $\nabla p = \vec{f}$ : Wenn $\vec{f} \parallel \hat{z}$ hängt der Druck nur von der Tiefe ab.

**Versuch.** Beobachtungen:

a) Bei verschiedenen Orientierungen der Druckdose bleibt der Druck gleich.

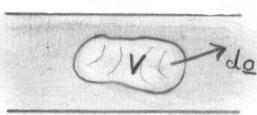
b) Der Druck nimmt linear mit der Eintauchtiefe zu (nicht quantitativ gezeigt).





**Versuch.** Die Skizze zeigt einen mit Wasser gefüllten Glaskolben mit Ausströmöffnungen in Äquatorebene. Wird er so gehalten, dass der Äquator waagrecht ist und der Stempel hineingeschoben, so strömt das Wasser durch alle Öffnungen aus - und zwar in alle Richtungen gleich weit. → Der Druck im Innern ist isotrop.

c) Auftrieb, Archimedisches Prinzip

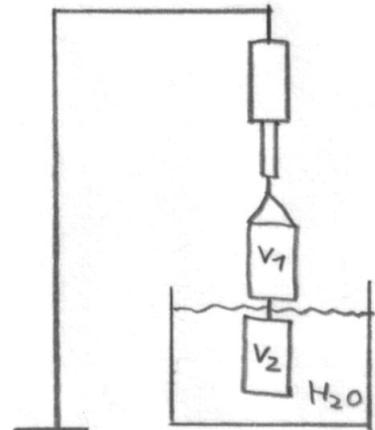


Welche Kraft übt eine ruhende Flüssigkeit auf einen Körper aus?  $\vec{F}_a = \oint_{\partial V} (-p) d\vec{\sigma}$  (Minuszeichen, da Druck auf  $d\vec{\sigma}$  entlang Normalenvektor nach innen gerichtet)

$$\vec{F}_a \stackrel{\text{Gauß}}{=} \int_V \nabla p d^3r \stackrel{\text{hydrost. Grundgl.}}{=} \rho g V \hat{z}$$

Die Auftriebskraft ist (nach Archimedes) gleich der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit (unabhängig von der Form des Körpers).

**Versuch.**  $V_1$  ist ein Hohlzylinder, der unten geschlossen ist,  $V_2 = V_1$ , aber gefüllt mit Material konstanter Dichte. Zunächst wird außerhalb der Flüssigkeit die gesamte Gewichtskraft von Körper 1 und Körper 2 gemessen:  $G = G_{1+2}$ . Nach dem Eintauchen von Körper 2 wird erneut die Kraft gemessen:  $G = G_{1+2'}$ . Schließlich wird Körper 2 eingetaucht und Körper 1 mit der Flüssigkeit ( $H_2O$ ) gefüllt; in diesem Fall wird für die Kraft wieder  $G = G_{1+2}$  gemessen.



Verallgemeinerung des Gaußschen Satzes für Tensoren



Standard:  $a(\vec{r}) = \nabla \cdot \vec{v}(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \int_V a(\vec{r}) d^3r &= \int_V \nabla \cdot \vec{v}(\vec{r}) d^3r \\ &= \int_V \sum_{i=x,y,z} \nabla_i v_i(\vec{r}) = \oint_{\partial V} \vec{v} d\vec{\sigma} = \oint_{\partial V} \sum_i n_i v_i(\vec{r}) do \end{aligned}$$

Verallgemeinerung von  $a$  auf drei Größen  $b_j$  :

$$b_j = \sum_i \nabla_i t_{ij} \quad (j = x, y, z)$$

$$\Rightarrow \int_V b_j d^3r = \int_V \sum_i \nabla_i t_{ij}(\vec{r}) d^3r \stackrel{\text{Gauss}}{=} \oint_{\partial V} \underbrace{\sum_i n_i t_{ij}(\vec{r})}_{\vec{n} \cdot \underline{t}} d\vec{o}$$

Tensor zweiter Stufe  $\underline{t}$  mit Komponenten

$$t_{ij} = \begin{pmatrix} t_{xx} & t_{xy} & t_{xz} \\ t_{yx} & t_{yy} & t_{yz} \\ t_{zx} & t_{zy} & t_{zz} \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\int_V \nabla \cdot \underline{t} d^3r = \oint_{\partial V} \underline{t} d\vec{o}}$$

Anwendung auf  $t_{ij} = p\delta_{ij} \Leftrightarrow \underline{t} = p \cdot \mathbb{1}$

$$\underline{t} = p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \int_V \sum_i \nabla_i p \delta_{ij} d^3r = \int_V \nabla_j p d^3r$$

$$\stackrel{\text{Gauss}}{=} \oint_{\partial V} \sum_i n_i p \delta_{ij} d\vec{o} = \oint_{\partial V} n_j p d\vec{o}$$

$$\Rightarrow \boxed{\int_V \vec{\nabla} p d^3r = \oint_{\partial V} p d\vec{o}}$$

## 4.5 Stokessche Reibung oder viskose Reibung

### 4.5.1 Die Viskosität

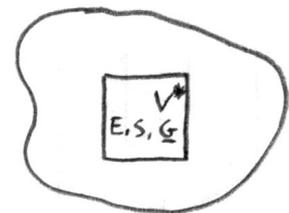
Ein Sub-Volumen eines Fluides in Bewegung besitzt neben den bekannten Mengengrößen ( $E, S, V, n, \dots$ ) zusätzlich die extensive Größe  $\vec{G}$  (Impuls) [Mengengröße]. Die zugehörige Impulsdichte  $\vec{g}$ :  $\vec{g} = \frac{\vec{G}}{V}$

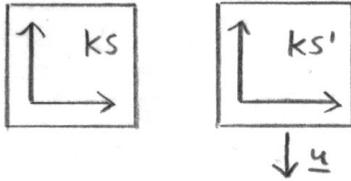
Gibbsche Fundamentalform:

$$dE = T dS + \dots + \vec{v} d\vec{G}$$

mit  $\vec{v} = \frac{\partial E(s, \vec{g}, \dots)}{\partial \vec{G}}$  Strömungsgeschwindigkeit (noch zu zeigen).

Zur Identifikation von  $\vec{v}$ ,  $\vec{g}$ :





Wie unterscheidet die sich Energie eines mit  $\vec{u}$  bewegten Systems von der eines ruhenden?

Hypothese: Klassische Mechanik und Galilei-Transformation: im bewegten Koordinatensystem  $KS'$ , das mit  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{u} \cdot t$  mitläuft

(i) Energie  $E'$  (in  $KS'$ ):

$$E' = E - \frac{M}{2}u^2n$$

(im bewegten System, daher ohne  $E_{\text{kin}}$ : kinetische Energie aller Teilchen) zugehörige Energiedichten:

$$e' = \frac{E'}{V} = e - \frac{1}{2}\rho u^2, \quad \rho = \frac{mn}{V} \text{ Massendichte}$$

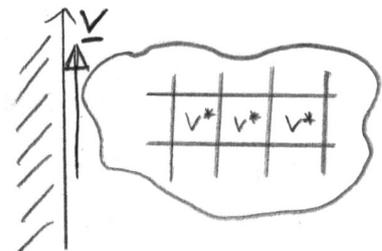
(ii) Impuls  $\vec{G}' = \vec{G} - mn\vec{u} \stackrel{!}{=} 0$  zugehörige Dichte:  $\vec{g}' = \vec{g} - \rho\vec{u} \stackrel{!}{=} 0$  da das System in  $KS'$  ruhend ist.

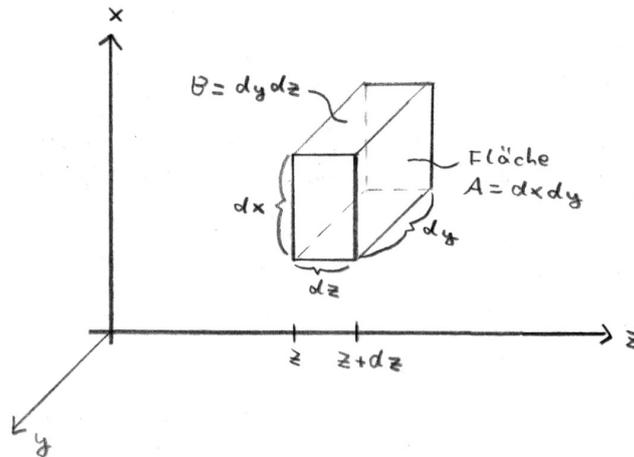
**Fazit 4.5.1.** Es gilt klassisch  $\vec{g} = \rho \cdot \vec{v}$  ( $\vec{u} \rightarrow \vec{v}$ ) und  $\vec{v} = \frac{\partial e}{\partial \vec{g}}$ . Die thermodynamischen Eigenschaften sind hiermit abgeglichen.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt also, dass  $\vec{v}(\vec{r}, t) = \text{const}$  im thermodynamischen Gleichgewicht. Dissipation tritt also auf, wenn  $v(\vec{r}, t) \neq \text{const}$ .

Zum Bild: Thermodynamik im Sub-Volumen, aber verschieden  $v(\vec{r}, t)$  in verschiedenen Sub-Volumina.

Wird nun in einer inkompressiblen (genaue Definition folgt) Flüssigkeit (z.B. durch Bewegung einer Wand) ein Bereich bewegt, fordert der zweite Hauptsatz, dass der Variation in  $\vec{v}(\vec{r}, t) \neq \text{const}$  ein Dissipationsprozess (viskose Reibungskraft) entgegenwirkt.





Beschleunigung des infinitesimalen Volumenelements

$$\rho A dz \frac{\partial v_x}{\partial t} = -\eta \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} A + \eta \frac{\partial v_x(z+dz)}{\partial z} A \stackrel{\text{Taylor}}{=} \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} dz A;$$

innere oder stokesche Reibung mit Reibungskraft

$$F_x = -\eta A \frac{\partial v_x}{\partial z},$$

die beschreibt, wie Flüssigkeitsschichten von benachbarten mitgerissen werden. Sie entspricht dem ohmschen Ansatz.

Also:

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \quad \boxed{\partial_t v_x = \nu \partial_z^2 v_x}$$

**Diffusionsgleichung** mit  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$  (kinematische Viskosität)

Dimension:

Linke Seite:

$$\left[ \rho \frac{\partial v_x}{\partial t} \right] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}^2}$$

Rechte Seite:

$$\left[ \partial_z^2 v_x \right] = \frac{1}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = \frac{1}{\text{m} \text{s}^2}$$

$$\Rightarrow [\eta] = \frac{\text{kg}}{\text{m} \text{s}} = 1 \text{ Poise (nach Poisseuille)}$$

$$\Rightarrow [\nu] = \left[ \frac{\eta}{\rho} \right] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad \text{„}\nu \text{ ist Diffusionskoeffizient“}$$

Typische Werte

Wasser	$T = 20^\circ\text{C} :$	$\eta \approx 1.03 \cdot 10^{-3}$	Poise
	$0^\circ\text{C} :$	$\eta \approx 1.8 \cdot 10^{-3}$	Poise
	$100^\circ\text{C} :$	$\eta \approx 1.9 \cdot 10^{-4}$	Poise
Alkohol	$T = 20^\circ\text{C} :$	$\eta \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$	Poise
Glyzerin	$T = 10^\circ\text{C} :$	$\eta \approx 1.5$	Poise

Der Diffusionsgleichung ( $\partial_t v_x = \nu \partial_z^2 v_x$ ) liegen zugrunde:

(i) Erhaltungssatz:

$$\frac{d}{dt} \int_V g_x(\vec{r}, t) d^3 r = \int_V \partial_t g_x(\vec{r}, t) d^3 r = - \oint_{\partial V} \vec{J}_{g_x}(\vec{r}, t) d\vec{\sigma} = - \int_V \nabla \cdot \vec{J}_{g_x}(\vec{r}, t) d^3 r$$

(mit Gauss I)

also:

$$\boxed{\partial_t \underbrace{g_x(\vec{r}, t)}_{\text{Impulsdichte in } X\text{-Richtung}} + \nabla \cdot \underbrace{\vec{J}_{g_x}(\vec{r}, t)}_{\text{Impulsstromdichte}} = 0}$$

(ii) Lineare konstituierende Gleichung für dissipativen Anteil der Impulsstromdichte für eine (ruhende) Flüssigkeit

$$\vec{J}_{g_x}(\vec{r}, t) = -\eta \nabla v_x(\vec{r}, t)$$

(iii) Wegen Hydrostatik wissen wir, dass auf ein Volumen  $V$  in einer ruhenden Flüssigkeit der Druck  $p$  wirkt, was bedeutet, dass es einen „reversiblen“ Anteil zu  $\vec{J}_{\vec{g}}$  gibt:

$$\vec{J}_{\vec{g}_x}^{\text{rev}}(\vec{r}, t) = \hat{x} p(\vec{r}, t)$$

also zusammengefasst:

$$\boxed{\rho \frac{\partial}{\partial t} v_x = \eta \nabla^2 v_x - \partial_x p}$$

oder vektoriell verallgemeinert:

$$\boxed{\rho \partial_t \vec{v} = \eta \nabla^2 \vec{v} - \nabla p}$$

Erinnerung an Hydrostatik:  $\nabla p = 0$ .

Hier behandelt: Stokessche Reibung, die inkompressible Flüssigkeit ohne „Konvektion“ beschreibt. Eine Strömung, die durch innere Reibung bestimmt wird, heißt laminar. Sie ist glatt, da innere Reibung Geschwindigkeitsunterschiede ausgleicht.

Kraft-Bilanz

$$\underbrace{\rho A dz}_{\text{Impulsänderung}} \frac{\partial v_x}{\partial t} = \underbrace{-\eta \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} A + \eta \frac{\partial v_x(z+dz)}{\partial z} A}_{\text{viskose Reibung}} - \underbrace{(p(x+dx)B - p(x)B)}_{\text{hydrostat. Druck}} + \underbrace{f_x A dz}_{\text{ext. Vol.-Kraft}}$$

Inkompressibel ( $\rho = \text{const.}$  und  $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ )

$$\partial_t \rho v_j = \sum_i \nabla_i (\eta (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i) - p)$$

Also

$$\boxed{\partial_t g_j + \sum_i \nabla_i t_{ij} = 0}$$

eine Erhaltungsgleichung für die Impulsdichte mit dem verallgemeinerten Gaussschen Satz,

$$t_{ij} = p \delta_{ij} - \eta (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i)$$

## 4.6 Konvektion

In einer strömenden Flüssigkeit transportiert die Strömung auch Teilchen, Energie und Impuls.

In den Erhaltungssätzen

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \vec{j}_m = 0 \quad (\text{Massenerhaltung})$$

$$\partial_t \vec{g} + \nabla \cdot \underline{\underline{t}} = 0 \quad (\text{Impulserhaltung})$$

$$\left( \partial_t e + \nabla \cdot \vec{j}_E = 0 \quad (\text{Energieerhaltung}) \right)$$

treten also sogenannte reversible Beiträge zu den Stromdichten auf.

### 4.6.1 Massenerhaltung

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3r \rho = - \oint_{\partial V} d\vec{\sigma} \vec{j}_m$$

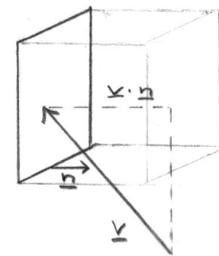


Aber Massenstrom ist einfach  $\rho \cdot \vec{v}$ .

$$\rho \vec{v} \cdot \vec{n} \, d\sigma \, dt$$

ist die Zahl der Teilchen (mal Masse), die pro  $dt$  durch die Oberfläche  $d\sigma$  mit  $\vec{v}$  fließen.

$$\Leftrightarrow \vec{j}_m = \rho \cdot \vec{v} \quad (\text{Massendichte} \cdot \text{Strömungsgeschwindigkeit})$$



$$\Rightarrow \partial_t \rho(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \rho(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t) = 0$$

gibt die Massenerhaltung.

$$\Rightarrow \partial_t \rho + \underbrace{\vec{v} \cdot \nabla \rho}_{\text{konvektiver Transport}} = -\rho \nabla \cdot \vec{v}$$

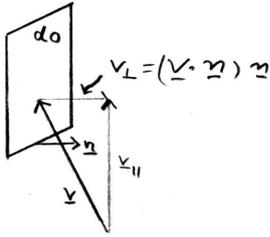
dieser Term beschreibt „konvektiven“ Transport.

In einer inkompressiblen Flüssigkeit, d.h.  $\rho(\vec{r}, t) = \text{const.}$  folgt also

$$\boxed{\nabla \cdot \vec{v}(\vec{r}, t) = 0}$$

Die Strömung ist divergenzfrei.

### 4.6.2 Impulskonvektion



Wieviel Impulsdichte  $\vec{g}$  transportiert  $\vec{v}$  durch  $do$  pro  $dt$ ?  
 Das ist:  $(\rho\vec{v})\vec{v} \cdot \vec{n} dt do$   
 ( $\rho\vec{v}$  Impulsdichte,  $\vec{v} \cdot \vec{n}$  Strömungsgeschwindigkeit durch  $do$ .  
 Erhaltungsgleichung:

$$\int_V d^3r \frac{\partial}{\partial t} \rho\vec{v} = - \oint_{\partial V} d\vec{\sigma} \cdot \vec{v} \rho\vec{v} - \text{weitere Anteile}$$

$$\Leftrightarrow \int^V d^3r \partial_t \rho v_j = - \oint_{\partial V} do \sum_i \underbrace{v_i \rho v_r}_{t_{ij}^{\text{reversibel}}}$$

Also ist ein reversibler Anteil von  $t_{ij}$  gefunden.

$$\underline{t} = \rho\vec{v}\vec{v} + \text{weitere Terme}$$

( $\rho\vec{v}\vec{v}$  ist der konvektive Anteil der Impulsstromdichte)

Impulserhaltung bedeutet, dass der Impuls in einem Volumen  $V$  sich ändert durch Integration über die Oberfläche von  $V$ ; Nach Newton muss  $\vec{n}\underline{t}$  also eine Kraft auf das Oberflächenelement  $do$  in Richtung  $-\vec{n}$  sein.

Aus Hydrostatik bekannt, weiterer Beitrag:

$$p\delta_{ij} \text{ (hydrostatischer Druck)}$$

Aus Stokesscher Reibung, weiterer Beitrag:

$$-\eta(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i)$$

Also

$$\Rightarrow \boxed{t_{ij} = \rho v_i v_j + p\delta_{ij} - \eta(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i)}$$

Häufig wird  $\sigma_{ij} \equiv (p\delta_{ij} - \eta(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i))$  als Spannungstensor eingeführt.

## 4.7 Die Navier Stokes Gleichungen

Für inkompressible Flüssigkeiten ( $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ ) folgen aus Impulserhaltung, Konvektion, Hydrostatischem Druck, viskoser Reibung.

$$\Rightarrow \rho \partial_t \vec{v} + \sum_i \nabla_i \rho v_i v_j = -\nabla p + \eta \nabla^2 v_j$$

$$\boxed{\rho \partial_t \vec{v} + \rho(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v}}$$

Eine externe Volumenskraft  $\vec{f}$  kann dazugeschrieben werden.

Grundgleichung der Hydrodynamik für inkompressible Flüssigkeiten ( $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ ), seit ca. 1860 bekannt. Die Eigenschaften der Lösung sind bis auf Spezialfälle nicht verstanden.

## 4.8 Ideale Flüssigkeiten und Bernoulli Gleichung

Die Eulersche Gleichung beschreibt ideale Flüssigkeiten, d.h.  $\eta \equiv 0$  ohne innere Reibung:

$$\rho \partial_t \vec{v} + \rho (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\nabla p$$

Sie beschreibt reale Strömung, wenn die Impulsdiffusion vernachlässigbar ist. (Erinnerung: Diffusion ist wichtig für kleine Abstände/Zeiten.)

Die wichtigste Folgerung aus der Eulergleichung ist eine Erhaltungsgleichung für die kinetische Energie der Strömung.

Formal:  $\vec{v} \cdot$  (Eulergleichung)

$$\rho \vec{v} \partial_t \vec{v} + \rho \vec{v} \cdot (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} + \vec{v} \nabla p$$

inkompressibel, divergenzfrei  $\Rightarrow$

$$= \partial_t \frac{\rho}{2} v^2 + \vec{v} \cdot \nabla \left( \frac{\rho}{2} v^2 + p \right) = 0$$

in Komponenten:

$$\boxed{= \partial_t \left( \frac{\rho}{2} v^2 \right) + \nabla \cdot \left[ \vec{v} \left( \frac{\rho}{2} v^2 + p \right) \right] = 0}$$

$\frac{\rho}{2} v^2$  ist die kinetische Energie der Strömung,  $\vec{v} \left( \frac{\rho}{2} v^2 + p \right)$  der zugehörige Strom.

Daher ist diese Gleichung eine Erhaltungsgleichung für die kinetische Energie.

Für stationäre Strömungen ( $\partial_t \dots = 0$ )

$$\vec{v} \cdot \nabla \left( \frac{\rho}{2} v^2 + p \right) = 0$$

Also: der Gradient von  $X = \frac{\rho}{2} v^2 + p$  steht immer senkrecht auf  $\vec{v}(\vec{r}, t)$ .

„Stromlinien“ sind Kurven, deren Tangenten im Berührungspunkt parallel zu  $\vec{v}(\vec{r}, t)$  sind.

Also:

$$\boxed{\frac{\rho}{2} v^2 + p = \text{const. entlang einer Stromlinie}}$$

(Bernoulli-Gleichung)

Ohne Reibung wird Druckarbeit in kinetische Energie der Strömung umgewandelt.

## 4.9 Anwendungen

### 4.9.1 Einfache stationäre laminare Strömungen

#### 4.9.1.1 Rohrströmung

Kreisförmiges Rohr mit Radius  $R$  und Länge  $L$  mit Druckunterschied  $\Delta p = p_2 - p_1 \neq 0$ .

Laminare Strömung:

„ $\Rightarrow$ “  $\boxed{\vec{v} = \hat{z}v_z(x, y)}$  (damit  $\nabla \vec{v} = 0$ )

$\Rightarrow \partial_x p = \partial_y p = 0$  also  $p = p(z)$

Konvektion

$$\left( v_z \frac{\partial}{\partial z} \right) v_z(x, y) = 0$$

(exakt!)

$\Rightarrow$  stationär ( $\partial_t v_z = 0$ ) gilt:

$$\boxed{\eta \nabla^2 v_z(x, y) = \partial_z p(z)}$$

deswegen muss

$$\partial_z p(z) = \frac{\Delta p}{L} = \text{const.}$$

(da die linke Seite keine Funktion von  $z$  ist).

Nun Zylinderkoordinaten.  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$

Wegen der Rotationssymmetrie um die  $\hat{z}$ -Achse gilt:  $v_z(x, y) = v_z(\rho)$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{\rho} \partial_\rho \rho \frac{\partial v_z}{\partial \rho} = \frac{\Delta p}{\eta L}} \quad (4.11)$$

Ansatz:  $v \sim \rho^n$  (Potenzen)

$$\stackrel{(4.11)}{\Rightarrow} \eta^2 \rho^{n-2} = \begin{cases} 0 & \text{homog. DiffGl.} \quad \curvearrowright \quad \rho^0 \& \ln \rho \text{ mgl.} \\ \text{konst} & \text{inh. DiffGl.} \quad \curvearrowright \quad \rho^2 \end{cases}$$

$\ln \rho$  unphysikalisch, da  $\rho \rightarrow 0 \rightarrow \infty$

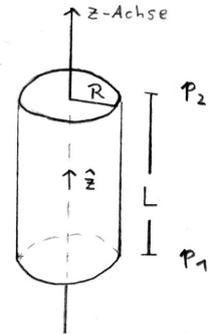
Randbedingung:  $v_z(R = \rho) = 0$  haftende Flüssigkeit an der Wand

$$\Rightarrow \boxed{v_z(\rho) = \frac{\Delta p}{4\eta L} (R^2 - \rho^2)}$$

Flüssigkeitsmenge, die pro Zeit durch das Rohr strömt:

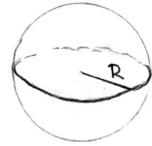
$$\boxed{Q = \int_0^R \underbrace{d\varphi 2\pi \rho}_{\text{Kreisringfl.}} v_z(\rho) = \frac{\pi R^4}{8 \eta L} \Delta p}$$

Gesetz von Hagen–Poiseuille, das z.B. für Strömung in Blutgefäßen gilt. Auffällig ist die starke Abhängigkeit von  $R$ :  $Q \sim R^4 \sim (\text{Fläche})^2$ , weil  $v_z(\rho = R) = 0$  (nicht konstant über das ganze Rohr).



### 4.9.1.2 Stömung um eine Kugel

Eine Kugel mit Radius  $R$  wird langsam mit der Geschwindigkeit  $\vec{V}$  durch die Flüssigkeit bewegt und erfährt dabei viskose Reibung, da  $\frac{\partial v}{\partial z} \neq 0$ , da das Strömungsfeld nicht räumlich konstant ist.



$$\Rightarrow \text{Reibung } F = -\eta \frac{\partial v}{\partial z} \text{ Fläche} = -\eta \frac{V}{R} 4\pi R^2$$

exakt:

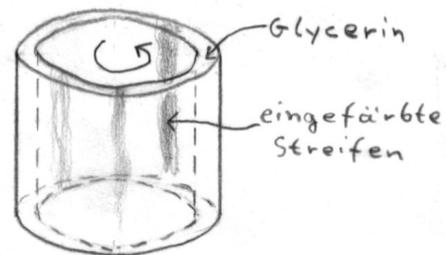
$$\vec{F} = -6\pi\eta\vec{V}R$$

(Stokessche Reibung)

### Versuche zur Hydrodynamik

1. Zu §4.3 und Blatt 1 Aufgabe 8

Der Spalt zwischen den beiden Zylindern ist mit Glycerin gefüllt. Der innere Zylinder ist gegen den äußeren drehbar. Mit eingefärbtem Glycerin werden Farbstriche gezogen, dann werden die Zylinder gegeneinander verdreht. Dabei verschmieren die Farbstriche.



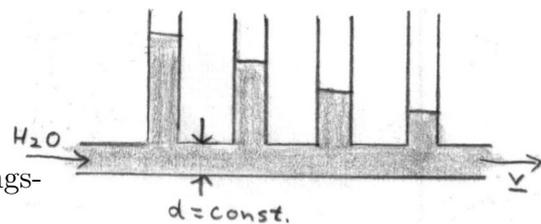
Dreht man die Drehrichtung um, so laufen die Farbstriche wieder in ihren Urzustand zurück.

**Fazit:** Die Diffusion ist ineffektiv zum durchmischen ohne Umrühren (ohne Konvektion).

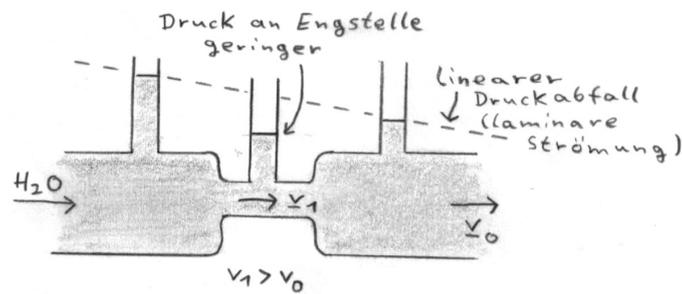
2. Linearer Druckabfall bei laminarer Strömung (zu §4.9.1.1)

Das Röhrrchen hat überall die gleiche Querschnittsfläche.

Strömt Wasser mit einer Geschwindigkeit  $v$  durch das Röhrrchen, so fällt der Druck bei laminarer Strömung entlang der Strömungsrichtung linear ab. (Bernoulli hätte erwartet:  $p = \text{const.}$ )

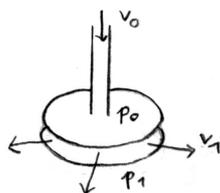


## 3. Bernoulli-Gleichung und Venturi-Effekt (zu §4.8)



**Beobachtung:** Linearer Druckabfall wegen der laminaren Strömung. An der Engstelle, wo  $v_1 > v_0$ , ist der Druck geringer.

## 4. Hydrodynamisches Paradoxon (zu §4.8)

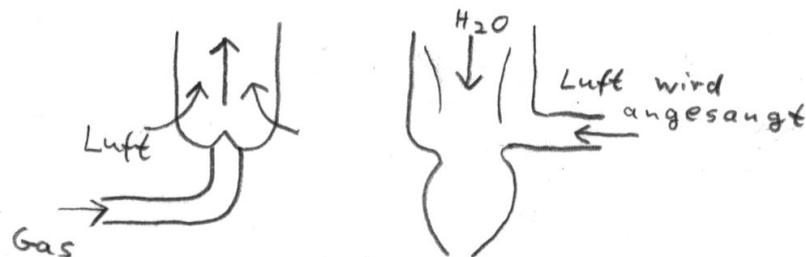


Die Platte wird angesaugt.

$$v_0 \gg v_1 \Rightarrow p_0 \ll p_1$$

Anwendungen des Venturi-Effekt

- Bunsenbrenner (Skizze links)
- Wasserstrahlpumpe (Skizze rechts)



- Beim Sturm werden Dächer abgedeckt
- Duschvorhang
- Flugzeugflügel, Tragflächen
- Segeln „gegen den Wind“ (Kreuzen)

## 5. Gesetz von Hagen–Poiseuille



Die Kapillaren haben unterschiedliche Durchmesser  $d_1 = 2,4 \text{ mm}$ ,  $d_2 = 1,2 \text{ mm}$ . Wir messen:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{61 \text{ ml}}{4 \text{ ml}} = 15,25 \approx 16$$

## 4.9.2 Die Reynoldszahl

Erzwingt man eine Strömung (z.B. mi Druckgradient  $\frac{\Delta p}{L}$  in §4.9.1.1) gibt innere Reibung eine laminare Strömung nur solange konvektiver Impulstransport vernachlässigbar ist im Vergleich zur viskosen Reibung.

Konvektiv

$$\rho(\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v} \approx \rho \frac{v^2}{l}$$

( $v$  Maß der Strömgeschwindigkeit,  $l$  typische Länge)

Viskos

$$\eta \nabla^2 \vec{v} \approx \eta \frac{v}{l^2}$$

Das Verhältnis dieser Abschätzungen  $Re = \frac{\rho v^2 / l}{\eta v / l^2} = \frac{\rho v l}{\eta}$  heißt Reynoldszahl.

Sobald  $Re \ll 1$  nicht mehr gilt, ist die Strömung nicht mehr laminar, sondern es treten sogenannte hydrodynamische Instabilitäten (d.h. Strömung mit geringerer Symmetrie als erwartet) auf.

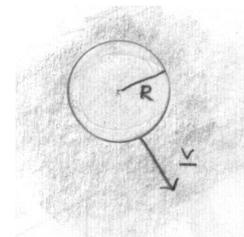
Rohrströmung:  $v_z(\rho) \rightarrow v_z(\rho, \varphi, z)$  und letztlich tritt Turbulenz auf, wenn die Reynoldszahl sehr groß wird.

## 4.9.3 Widerstandsbeiwert einer Kugel

Frage: Reibungskraft

- Eine langsame Kugel spürt Stokessche Reibung  $F \sim \eta R v$ .
- Eine sehr schnelle Kugel gibt kinetische Energie an ein Fluid ab:

$$dE_{\text{kin}} = - \underbrace{\frac{1}{2} \rho v^2}_{\text{kinet. Energiedichte}} \cdot A ds$$



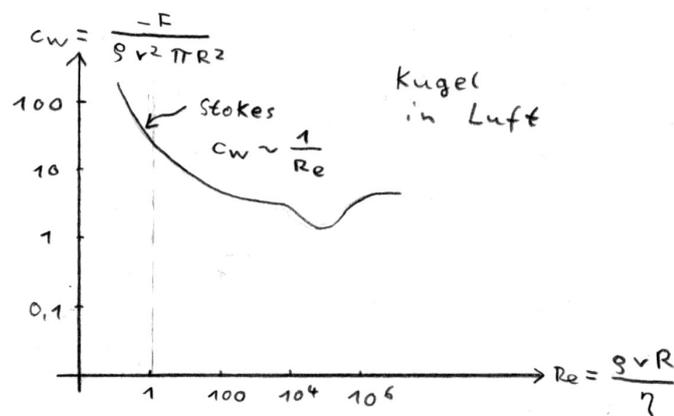
(A Querschnittsfläche der Kugel  $= \pi r^2$ ,  $ds$  Weginkrement). Die Kugel muss das verdrängte Fluid auf  $v$  beschleunigen, verliert also auf dem Weg  $ds$  die Energie  $dE_{\text{kin}}$ . Also wirkt eine Reibungskraft

$$F = -\frac{1}{2}c_w A \rho v^2$$

auf eine schnelle Kugel.

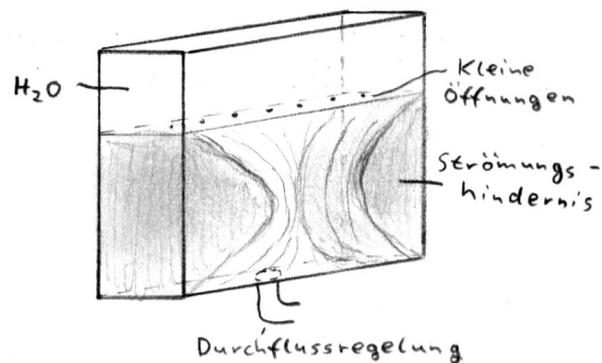
$c_w$  wird als **Widerstandsbeiwert** bezeichnet.

(inkompressibel!)



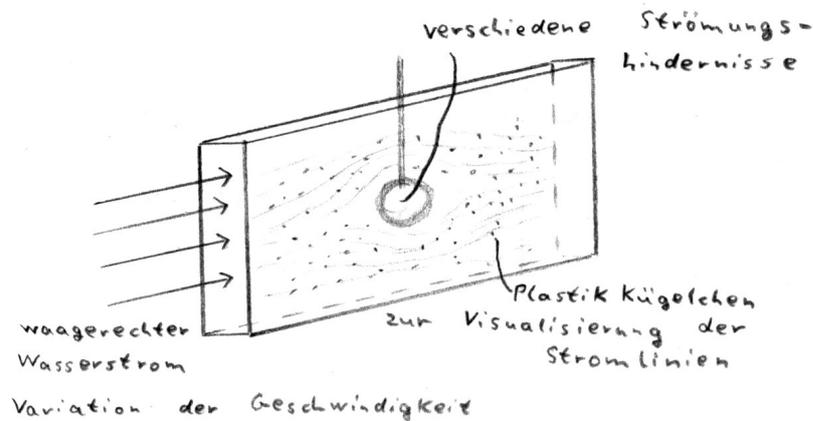
## Experimente zum Übergang laminarer/turbulenter Strömung

### 1. Sichtbarmachung von Stromlinien



### 2. Strömung mit Hindernis

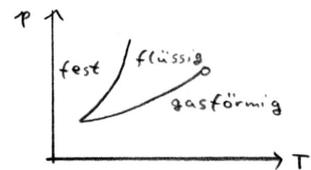
Verschiedene Hindernisse, Variation der Geschwindigkeit.



## 4.10 Lineares elastisches Verhalten isotroper Festkörper

### 4.10.1 Verzerrungstensor und Spannungstensor

Während im gasförmigen und flüssigen Zustand die Energie  $E = E(S, V, n)$  für eine Substanz genügt, hängt im festen Zustand die Energie noch von einer weiteren Größe, der sogenannten **Verformung**, ab.



#### 4.10.1.1 Verformungen eines Festkörpers

##### Beispiel 4.10.1.

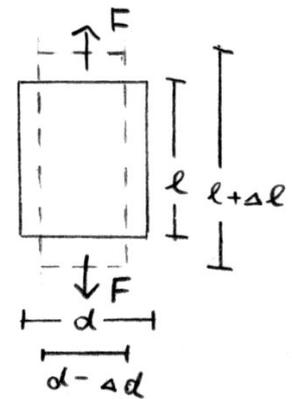
Dehnung eines Drahtes durch eine Kraft  $F$ ; man findet für kleine (wegen linear)  $F$ :

Längenänderung:  $\Delta l$ , Breitenänderung:  $\Delta d$ .

Die relative Dehnung

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{E} \frac{F}{A} \quad (\text{Hookesches Gesetz})$$

( $A$  Fläche).  $\frac{F}{A}$  heißt (Dehn-)Spannung  $\sigma$  ( $\hat{=}$   $p$  Druck).  
mit  $E$  Dehnungs- oder Elastizitätsmodul.



- Gleichzeitig wird der Draht dünner um  $\Delta d$ .  
Das Verhältnis

$$\frac{\Delta d}{d} \cdot \frac{l}{\Delta l} = \mu$$

heißt **Poisson-Zahl**.

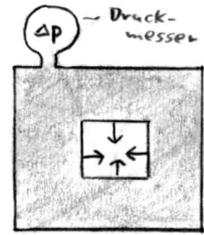
Dieses „Dünnerwerden“ führt zur Volumenänderung ( $V = \pi d^2 l$ )

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l}{l} - 2 \frac{\Delta d}{d} = (1 - 2\mu) \frac{\Delta l}{l} = (1 - 2\mu) \frac{\sigma}{E}$$

- Beispiel: Bei allseitiger Kompression infolge  $\Delta p$  beobachtet man

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2\mu) \frac{-3\Delta p}{E}$$

(Spannung  $\sigma \hat{=} -\Delta p$ ) wirkt in alle 3 Raumrichtungen.



Also ist die Kompressibilität

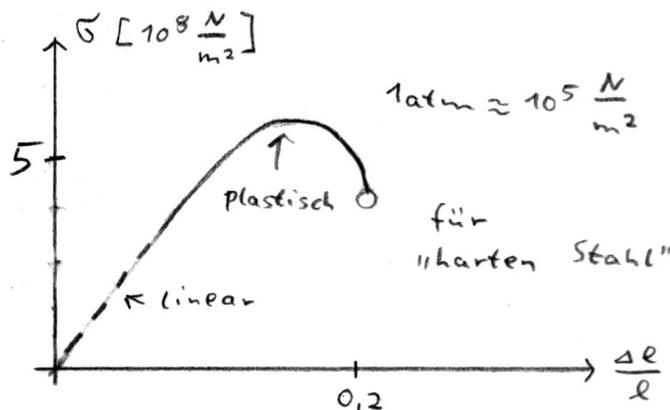
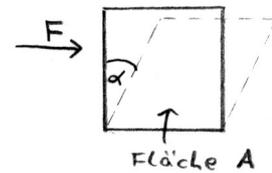
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(p, T)}{\partial p} = \frac{3(1 - 2\mu)}{E}$$

(Da  $\kappa_T > 0$ , siehe Aufgabe IK III), also  $\mu < \frac{1}{2}$ .

- Beispiel: Scherung eines Quaders durch kleine Kraft, die tangential an die Fläche  $A$  angreift. Winkel

$$\alpha = \frac{1}{G} \cdot \frac{F}{A} \quad (G \text{ Schub- oder Schermodul})$$

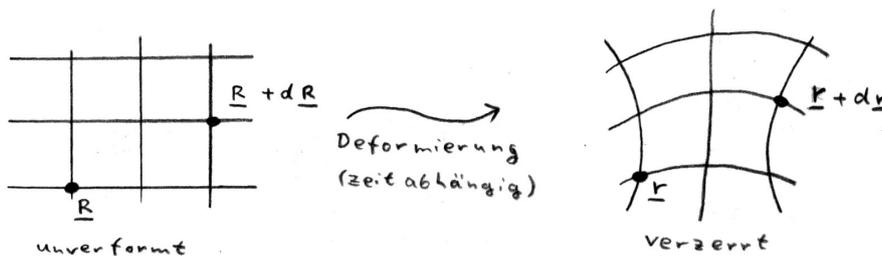
$\frac{F}{A}$  heißt hier Schubspannung.



### 4.10.1.2 Kontinuumsmechanik

Wiederum (wie §4.1.9) Zerlegung des Körpers in kleine Subvolumina, die thermodynamisch beschreibbar sind, aber deren thermodynamische Variablen  $T(\vec{r}, t)$ ,  $p(\vec{r}, t)$  etc. glatt variieren.

Ausschnitt eines Festkörpers



Ein Massenpunkt, der bei  $t_0$  bei  $\vec{R}$  war, wird durch die Verzerrung nach  $\vec{r}$  verschoben:

$$\vec{r}(\vec{R}, t) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}, t)$$

$\vec{u}$  Verschiebungsvektor

(Der Vektor  $\vec{R}$ , der mit dem Massenpunkt mitwandert, wird im sogenannten Lagrange-Bild verwendet.)

Genauso kann man  $\vec{r}$  im festen Laborsystem als Koordinaten verwenden (sog. Eulerbild, das in §4.1–4.9 auch verwendet wurde).

D.h.

$$\vec{R} = \vec{r} - \vec{u}(\vec{R}(\vec{r}, t), t) = \vec{r} - \vec{u}(\vec{r}, t)$$

Die Verzerrung des Materials wird durch Veränderungen von Längenelementen gemessen.

$$\Delta^2 = d\vec{r}^2 - d\vec{R}^2$$

(Erinnerung Bahnlänge  $l = \int \sqrt{v^2} dt$ ,  $v = \frac{d\vec{r}}{dt}$ )

Also im Eulerbild:

$$\Delta^2 = dr^2 - \sum_{ijk} \left( \frac{\partial R_i}{\partial r_j} dr_j \right) \left( \frac{\partial R_i}{\partial r_k} dr_k \right)$$

$$\left( \frac{\partial R_i}{\partial r_j} = \delta_{ij} - \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \right)$$

$$\begin{aligned} &= dr^2 - \sum_{ij} \left( dr_i \delta_{ij} - \frac{\partial u_i}{\partial r_j} dr_j \right) dr_i + \dots \\ &=: 2 \sum_{ij} u_{ij} dr_i dr_j \end{aligned}$$

mit Verzerrungstensor  $u_{ij}$

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) - \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial u_k}{\partial r_j}$$

Im folgenden: Lineare Elastizitätstheorie mit  $\left| \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \right| \ll 1$ , so dass

$$u_{ij} \doteq \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right)$$

#### 4.10.1.3 Bedeutung von $\frac{\partial u_i}{\partial r_j}$

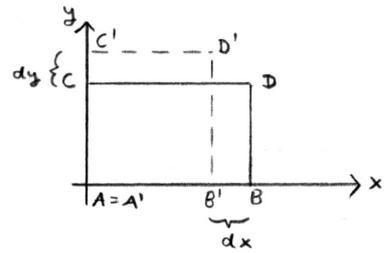
$$\frac{\partial u_i}{\partial r_j} = \frac{1}{2} \underbrace{\left( \frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right)}_{\underline{\underline{u}}} + \frac{1}{2} \underbrace{\left( \frac{\partial u_i}{\partial r_j} - \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right)}_{\underline{\underline{\omega}}}$$

$\underline{\underline{u}}$  ist symmetrisch ( $u_{ij} = u_{ji}$ ),  $\underline{\underline{\omega}}$  ist antisymmetrisch ( $\omega_{ij} = -\omega_{ji}$ )

(A)

$$\sum_i u_{ii} = \text{Spur } \underline{\underline{u}} = \text{Sp } \underline{\underline{u}} = \text{Sp } \frac{\partial u_i}{\partial r_j} = \nabla \cdot \vec{u} = \text{div } \vec{u}$$

Behauptung:  $\text{Sp } \underline{u}$  beschreibt die Volumensänderungen:  
 Betrachte hierzu ein infinitesimales Rechteck  $(A, B, C, D)$   
 in der Ebene und eine Verformung, die erfüllt:



$$\frac{\partial u_i}{\partial r_j} = \frac{\partial u_i}{\partial r_i} \delta_{ij}$$

$$\begin{aligned} A &= (0, 0) \longrightarrow (0, 0) \longrightarrow \text{ist in Ruhe} \\ B &= (dx, 0) \longrightarrow (dx + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx, 0) \longrightarrow B' = \dots \\ C &= (0, dy) \longrightarrow (0, dy + \frac{\partial u_y}{\partial y} dy) \longrightarrow C' = \dots \\ D &= (dx, dy) \longrightarrow (dx + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx, dy + \frac{\partial u_y}{\partial y} dy) \longrightarrow D' = \dots \end{aligned}$$

Also ergibt sich eine Änderung der Fläche  $O \longrightarrow O'$ .

$$\frac{\partial O}{O} = \frac{O' \cdot O}{O} = \frac{dx(1 + \frac{\partial u_x}{\partial x})(1 + \frac{\partial u_y}{\partial y})dy - dx dy}{dx dy} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y}$$

(in linearer Näherung).

Analog in  $D = 3$

$$\frac{\Delta V}{V} = \text{Sp } \underline{u} = \sum_i \frac{\partial u_i}{\partial r_i}$$

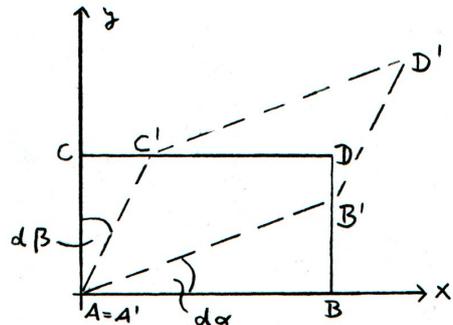
**(B)** Verzerrung eines (infinitesimalen) Rechtecks, falls nur  $u_{ij} \neq 0$  für  $i \neq j$  (also  $u_{ii} = 0, \omega_{ij} = 0$ )

Ebene:  $u_{xy} = u_{yx} \neq 0, u_{ij} = 0$  sonst.

$$\begin{aligned} A &= (0, 0) \longrightarrow (0, 0) \\ B &= (dx, 0) \longrightarrow (dx, dx \frac{\partial u_y}{\partial x}) \\ C &= (0, dy) \longrightarrow (\frac{\partial u_x}{\partial y} dy, dy) \\ D &= (dx, dy) \longrightarrow (dx + \frac{\partial u_x}{\partial y} dy, dy + dx \frac{\partial u_y}{\partial x}) \end{aligned}$$

Damit also:

- Flächenänderung:



$$\frac{\Delta O}{O} = \frac{(dx \frac{\partial u_y}{\partial x})(dy \frac{\partial u_x}{\partial y})}{dx dy} = \left(\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)^2 \ll 1$$

Die Fläche bleibt konstant,  $\Delta O = 0$  in linearer Ordnung.

$$\text{Aber } d\alpha \doteq \tan d\alpha = \frac{\partial u_y}{\partial x},$$

$$d\beta \doteq \tan d\beta = -\frac{\partial u_x}{\partial y}.$$

$$\Rightarrow d\gamma = -(d\alpha - d\beta) = -\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right) = -2\frac{\partial u_x}{\partial y}$$

Die Außerdiagonalelemente von  $u_{ij}$  beschreiben die Winkeländerungen (Scherungen).

(C) Falls  $\frac{\partial u_i}{\partial r_j} = \omega_{ij}$  antisymmetrisch ist (d.h. hier:  $\frac{\partial u_x}{\partial y} = -\frac{\partial u_y}{\partial x}$ ):

Es gilt die Rechnung unter (B), aber

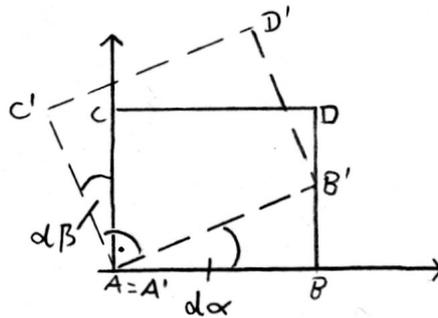
$$d\beta = \frac{\partial u_x}{\partial y}$$

also

$$d\gamma = -(d\alpha - d\beta) = 0,$$

es tritt also keine Verformung auf (auch  $dO \hat{=} 0$ ), sondern nur eine starre Rotation um den Winkel

$$d\alpha = d\beta = \frac{\partial u_y}{\partial x} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) = \omega_{yx}$$



#### Fazit 4.10.2.

$$\frac{\partial u_i}{\partial r_j} = \frac{1}{3}(\nabla \cdot \vec{u})\delta_{ij} + (u_{ij} - \frac{1}{3}(\nabla \cdot \vec{u})\delta_{ij}) + \omega_{ij}$$

$\frac{1}{3}(\nabla \cdot \vec{u})\delta_{ij}$  ist die Spur und ergibt eine Volumensänderung.

$u_{ij} - \frac{1}{3}(\nabla \cdot \vec{u})\delta_{ij}$  ist symmetrisch und spurfrei. Er ergibt eine Scherung.

$\omega_{ij}$  ist antisymmetrisch und beschreibt die Rotation eines starren Körpers.

#### 4.10.1.4 Die Elastische Energie

Die Grundhypothese der Kontinuums-Festkörper-Mechanik ist die Annahme, dass die innere Energie pro Volumen nur von  $u_{ij}$  abhängt, also

$$e = e(u_{ij})$$

D.h. die innere Energie hängt nur von Abstandsänderungen ab. ( $dr^2 - dR^2 \sim u_{ij}$ )

(aber zum Beispiel nicht von  $\omega_{ij}$ )

Temperatur, chemisches Potential, viskose Reibung und weitere seien hierbei vernachlässigt.

Zugehörige intensive Größe  $\sigma_{ij}$ : Spannungstensor

$$\sigma_{ij}(u_{kl}) = \frac{\partial e}{\partial u_{ij}}$$

$\sigma_{ij}$  ist ebenfalls symmetrisch:  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ .

4.10.1.5 Bedeutung von  $\sigma_{ij}$

Dies bedeutet:

$$\sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} = F_i$$

kann als Dichte der inneren Kräfte verwendet werden und

- a) Kräfte auf ein Volumen  $V$  wirken immer nur über die Oberfläche (Gauß).

$$\int_V d^3r F_i = \int_V d^3r \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} = \oint_{\partial V} d\sigma \sum_j n_j \sigma_{ij}$$

- b) Die Arbeit der inneren Kräfte bei einer Verschiebung  $\delta \vec{u}$

$$\int_{\text{ges. Volumen}} d^3r \underbrace{\vec{F} \cdot \delta \vec{u}}_{\text{Kraft} \cdot \text{Weg}} + \mathcal{O}(\delta u^2)$$

$\mathcal{O}(\delta u^2)$  entsteht aus einer Verformung und weil  $F = F(\delta u)$  im nichtlinearen Bereich wichtig ist.

$$\begin{aligned} &= \int d^3r \sum_{ij} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} \delta u_i \\ &= \text{Randterme} - \int d^3r \sum_{ij} \sigma_{ij} \delta \left( \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \right) \end{aligned}$$

Die Randterme verschwinden, weil  $\sigma(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ .

$$\begin{aligned} &= - \int d^3r \sum_{ij} \left[ \frac{1}{2} (\sigma_{ij} + \sigma_{ji}) \delta u_{ij} + \frac{1}{2} (\sigma_{ij} - \sigma_{ji}) \omega_{ij} \right] \\ &= - \int d^3r \sum_{i,j} \sigma_{ij} \delta u_{ij} \end{aligned}$$

also für reversiblen Prozess.

Wirklich gilt:

$$de = - \left( - \sum_{i,j} \sigma_{ij} du_{ij} \right) = \sum_{i,j} \sigma_{ij} du_{ij}$$

(das  $-$  Zeichen, da innere Kräfte Arbeit leisten). Dies ist die behauptete Gibbssche Fundamentalform.

- c) für Impulserhaltung folgt nach Newton:



$\Rightarrow$  Gauß.

$$\int_V \rho_0 \partial_t \vec{v} d^3r \stackrel{(a)}{=} \oint_{\partial V} d\sigma \sum_{\partial} \sigma_{ij} n_j$$

$$\boxed{\rho_0 \partial_t v_i = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} + f_i^{\text{extern}}} \quad (4.12)$$

Wobei um  $\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 = \text{const.}$  linearisiert und Konvektion vernachlässigt wurde.

**Bemerkung 4.10.3.**

$\vec{v}$  folgt aus der Bewegung des Massenpunktes

$$\begin{aligned} (\vec{R}(t) &= \vec{R}(t_0) + \vec{u}(\vec{R}, t)) \\ \Rightarrow \vec{v}(\vec{r}, t) &= \frac{d}{dt} \vec{R}(t) = \frac{d}{dt} u(\vec{R}, t) \Big|_{\vec{R}=\vec{r}-\vec{u}} \hat{=} \frac{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)}{\partial t} \end{aligned}$$

kompliziert im nichtlinearen Fall.

**Bemerkung 4.10.4.**

$\rho(\vec{r}, t) - \rho_0 \ll \rho_0$  folgt aus Massenerhaltung:

$$\partial_t \rho = -\nabla \rho \vec{v} \hat{=} -\rho_0 \nabla \frac{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

$$\boxed{\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -\nabla \vec{u}}$$

in linearer Ordnung.

## 4.10.2 Das Hookesche Gesetz

$\left| \frac{\partial u}{\partial r} \right| \ll 1 \Leftrightarrow |\underline{u}| \ll 1$  ist eine gute Näherung im gesamten elastischen Bereich von Festkörpern (außer Polymeren).

$\Rightarrow$  Taylorentwicklung von  $e(\underline{u})$

$$e(\underline{u}) = A + \sum_{i,j} B_{ij} u_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} u_{ij} c_{ijkl} u_{kl} + \dots$$

( $e(0) \hat{=}$  unwichtige Konstante)

$$\text{Es gilt: } \sigma_{ij} \Big|_{\underline{u}=0} = 0$$

weil im thermodynamischen Gleichgewicht  $\sigma \equiv 0$  für  $\underline{u}$  gefordert ist.

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk} = c_{jilk} \text{ wegen } \underline{u} \text{ symmetrisch}$$

$$c_{ijkl} = c_{klij} \text{ weil die 2. Ordnung symmetrisch ist.}$$

Weiteres nach Kristallsymmetrie.

Für isotrope Materialien muss  $c$  aus  $\delta_{kl} = \underline{1}$  aufgebaut sein mit Konstanten  $K$  und  $G$

$$c_{ijkl} = \delta_{ij} \delta_{kl} \left( K - \frac{2}{3} G \right) + (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) G$$

$$\Rightarrow \sigma_{ij} = \frac{\partial e}{\partial u_{ij}} = \sum_{kl} c_{ijkl} u_{kl}$$

$$\boxed{\sigma_{ij} = K \operatorname{Sp} \underline{u} \delta_{ij} + 2G(u_{ij} - \frac{1}{3} \operatorname{Sp} \underline{u} \delta_{ij})} \quad (4.13)$$

Das ist das Hooksche Gesetz (im linearen Zusammenhang).

Der erste Term beschreibt die Spannung verknüpft mit der Volumensänderung, der zweite beschreibt die Spannung verknüpft mit der Scherung.

Kompressionsmodul  $K = \frac{1}{\kappa_T}$  und Scherungsmodul  $G$  wurden in §4.10.1 bereits diskutiert. Damit ist  $E = 3K(1 - 2\mu)$  Stabilität von  $e$  (zweiter Hauptsatz, siehe §3.2.5) verlangt  $K^0$  und  $G^0$ .

### 4.10.3 Elastostatik

$\partial_t u \stackrel{!}{=} 0$  ergibt aus (4.12) und (4.13)

$$\boxed{\vec{f} + (K + \frac{G}{3}) \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) + G \nabla^2 \vec{u} = 0}$$

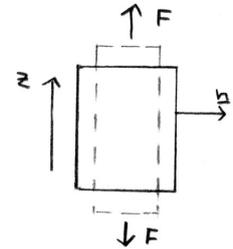
$$f_i = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} = (K + \frac{G}{3}) \nabla_i \cdot \nabla \cdot \vec{u} + G \nabla^2 u_i$$

**Beispiel 4.10.5 (Dehnung eines Drahtes).** (siehe §4.10.1)

Auf der Oberfläche gilt:

$$\sum_j \sigma_{ij} n_j = F_i^{\text{ext}} \neq 0 \text{ nur für } \vec{n} \parallel \hat{y}, \vec{F} \parallel \hat{z}$$

$\Rightarrow \sigma_{ij} = \sigma$  für  $i = j = z$  ( $\sigma_{zz} = \sigma = \frac{F}{\text{Fläche}}$  Dehnspannung); damit (4.13)



$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \sigma \end{pmatrix} = (K - \frac{2}{3}G) \nabla \cdot \vec{u} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 2G \underline{u}$$

(mit dem Hookeschen Gesetz)

$\Rightarrow u_{ij} = 0$  für  $i \neq j$ .

für  $x \hat{=} y$  folgt:

$$(K - \frac{2}{3}G) \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} + 2 \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) + 2G \frac{\partial u_x}{\partial x} = 0$$

$$(K - \frac{2}{3}G) \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} + 2 \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) + 2G \frac{\partial u_z}{\partial z} = \sigma$$

$$\Rightarrow \frac{\partial u_x}{\partial x} = -\frac{\Delta d}{d} = -\left( \frac{1}{6G} - \frac{1}{9K} \right) \sigma$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{\Delta l}{l} = \frac{G + 3K}{9GK} \sigma = \frac{\sigma}{E}$$

$$E = \frac{9KG}{G + 3K} \text{ und } \mu = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E}{3K} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{3K - G}{3K + G} \right)$$

also können  $E, \mu$  (Poissonzahl) durch  $K$  und  $G$  ausgedrückt werden.

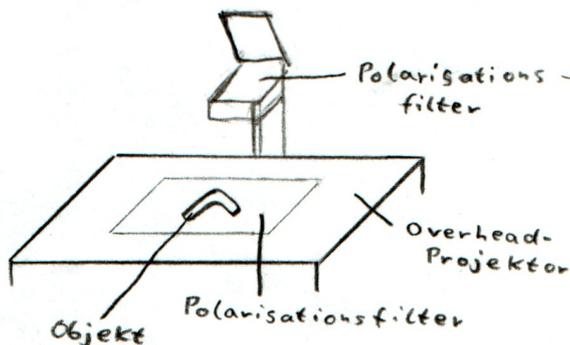
### Versuch (Spannungsoptik, Visualisierung von $\frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i}$ ).

geometrische Objekte aus optisch aktivem Material, d.h. z.B. doppelbrechend unter mechanischer Belastung

Geometrien:

- Winkel
- Winkel mit Spannungsfreibohrung
- Kranhaken
- Balken, einseitig eingespannt

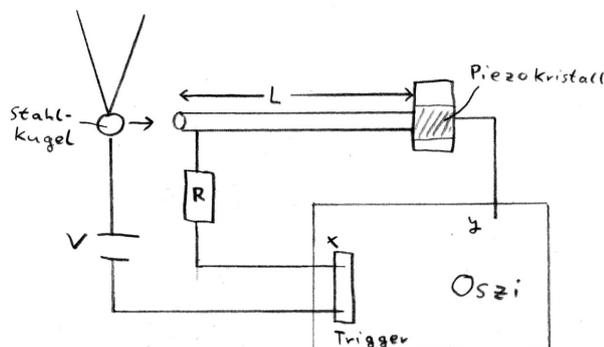
Aufbau:



Durchführung: Polfilter so drehen, dass mittlerer Kontrast

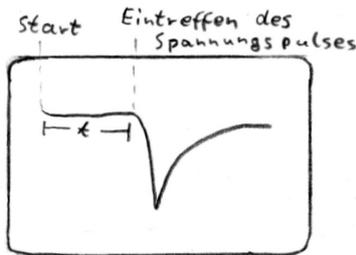
Beobachtung: bei mechanischer Belastung der Objekte sind Verfärbungen sichtbar, dichter Farbwechsel an Stellen mit Spannungsüberhöhung (z.B. im Winkel)

### Versuch (Schallgeschwindigkeit in Festkörpern).



$L = 0,5\text{m}$ ,  $\rho = 7,7 \cdot 10^3\text{kg/m}^3$ ,  $K' \approx 200 \cdot 10^9\text{N/m}^2$

Aufbau: Stahlstab der Länge  $L$  mit Piezokristall an einem Enden, der bei Stauchung Spannungssignal angibt (Y-Kanal), Triggerschaltung für Zeitablenkung des Oszilloskops



Durchführung: Bei Kontakt der Stahlkugel mit dem Stab wird Triggerschaltkreis geschlossen: Startsignal der Langzeitmessung. Wenn Schallimpuls am anderen Ende ankommt, wird Piezokristall (Seignette-Kristall) gestaucht: Spannungspuls auf Oszi

Ergebnis:  $t \approx 110 \mu\text{s}$   $v = \frac{0,5\text{m}}{11 \cdot 10^{-4}\text{s}} = 43 \cdot 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Literaturwert:  $5,1 \cdot 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

### 4.10.4 Schallwellen

Impulserhaltung und Hookesches Gesetz gelten auch hier. Sie ergeben lineare Bewegungsgleichungen isotroper Festkörper.

$$\rho_0 \partial_t^2 u_i(\vec{r}, t) = \sum_j \left[ \left( K + \frac{G}{3} \right) \nabla_i \nabla_j u_j(\vec{r}, t) + G \nabla_j^2 u_i(\vec{r}, t) \right] \quad (f^{\text{ext}} = 0)$$

Dies sind Wellengleichungen, die mit dem Ansatz linearer Ausbreitung

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} u_x(z, t) \\ u_y(z, t) \\ u_z(z, t) \end{pmatrix}$$

(Propagation in  $\hat{z}$ -Richtung)

entkoppeln zu

*Kompressionswellen* (für  $\vec{u} \parallel \hat{z}$ ,  $\vec{u} \parallel$  Ausbreitungsrichtung)

$$\rho_0 \partial_t^2 u_z = \left( K + \frac{4}{3}G \right) \partial_z^2 u_z$$

und *Scherwellen* (für  $\vec{u} \perp \hat{z}$  Ausbreitungsrichtung)

$$\rho_0 \partial_t^2 u_x = G \partial_z^2 u_x$$

(analog für  $u_y$ )

mit den Schallgeschwindigkeiten

$$c_l = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho_0}} \text{ longitudinale}$$

$$c_t = \sqrt{\frac{G}{\rho_0}} \text{ transversale}$$



# Kapitel 5

## Atom- und Quantenphysik

### 5.0 Einführung

Thema:

- Aufbau und Eigenschaften der Atome, ihre Wechselwirkungen untereinander und mit elektrischen und magnetischen Feldern.
- Nicht: Wechselwirkungen im Atomkern.

Typisches Problem	Größenskala	Fachgebiet
Vielfalt der Materialien (Luft, Wasser, Stahl, Beton,...)	cm bis m	Festkörperphysik, statistische Physik.
Periodensystem der Elemente	$10^{-10}\text{m} = 1 \text{ Angström}$	Atomphysik
Protonen und Neutronen im Kern, starke WW	$10^{-15} \text{ m}$	Kernphysik
Quarks	$< 10^{-15} \text{ m}$	Elementarteilchenphysik

**Ziel 5.0.1.** Mikroskopisches Verständnis der Eigenschaften von Atomen.

Beschreibung durch wenige fundamentale Naturkonstanten:  $e, c, m_0$  (Ruhemasse des Elektrons),  $h$

Experimentelle Beobachtung: Viele neue Phänomene können nicht mit der klassischen Physik verstanden werden. (Daraus: Quantenphysik, Signatur:  $h$ )

Beispiel: Spektren der Atome, Flammenfarben der Alkalimetalle (Na, K, Li)

Erklärung: Übergänge zwischen Zuständen, erklärt aus dem Aufbau der Atome.

## 5.1 Das Atom, seine Bausteine und ihre Wechselwirkungen

### 5.1.1 Das Atom

#### 5.1.1.1 Größe des Atoms

ca  $10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$

Der Radius ist schlecht definiert (Wellencharakter der Elektronen). Die Bindungsabstände eines Atoms im Festkörper sind unterschiedlich in unterschiedlichen Festkörpern.

Z.B. Mg in g:  $1,6 \text{ \AA}$

Mg in MgO:  $0,7 \text{ \AA}$

Wasserstoffatom:  $0,5 \text{ \AA}$  (klein)

Magnesiumatom:  $\sim 1,5 \text{ \AA}$  (mittel)

Cäsiumatom  $\sim 2,5 \text{ \AA}$  (groß)

Experimentelle Größenbestimmung

- a) Grobe Abschätzung aus makroskopischen Größen  
Betrachte einen Würfel, bestimme die Oberflächenenergie.

Zerschneide den Würfel in alle drei Raumrichtungen in  $S$  Scheiben der Dicke einer Atomlage, also  $3S$  Schnitte,  $s^3$  kleine Würfelchen.

Der Energieaufwand dafür entspricht der Verdampfungenergie  $E_v$ .

Bei jedem Schnitt wird die Fläche  $2 \text{ cm}^2$  erzeugt, der Energieaufwand ist also  $2E_0$  ( $E_0$  die Oberflächenenergie für  $1 \text{ cm}^2$ )

$$3S \cdot 2E_0 = E_v$$

$$S = \frac{l}{d} = \frac{E_v}{6E_0}$$

( $l$  Kantenlänge,  $d$  Dicke der Atomlagen)

Anzahl der Atome:  $N = S^3$

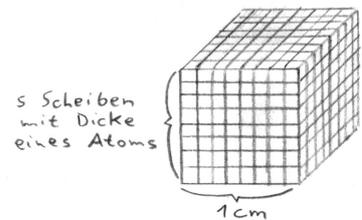
Zahlenwerte für Wasser:

$$E_0 = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$$

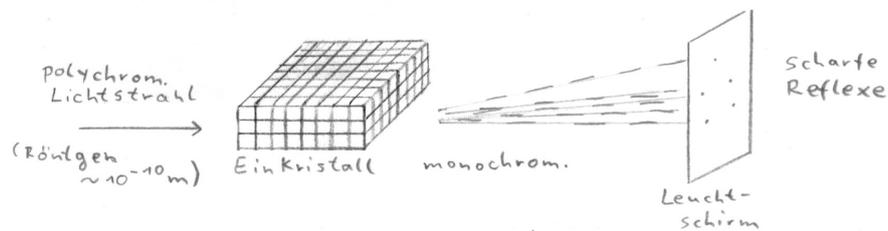
$$E_v = 2,26 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3$$

Also:  $d = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (beachte  $d = 2r$ )

das ist die richtige Größenordnung.

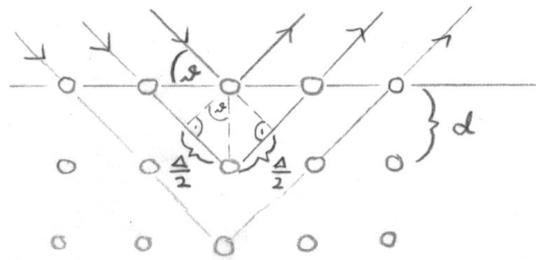


## b) Röntgenbeugung an Kristallen



Beugung an Gitterebenen (vgl. Blatt 4, Aufgabe 2, IK III)  
betrachte einfach-kubisches Gitter

- Interferenz zwischen Lichtstrahlen, die an benachbarten Ebenen gebeugt werden.
- Bedingung für konstruktive Interferenz: Gangunterschied  $\Delta = n \cdot \lambda$   
Geometrie:  $\sigma \vartheta = \frac{\Delta/2}{d}$



$$2d \sin \vartheta = n\lambda$$

Bragg-Bedingung (Laue-Bedingung)

Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlung ist nötig.

## c) „optische“ Größenbestimmung:

Lichtmikroskop: Auflösung beugungsbegrenzt durch die Wellenlänge  $\lambda_{opt} \approx 5000 \text{ \AA}$ , also nicht möglich.

Elektronenmikroskop: Vorgriff: Der Elektronenstrahl hat Wellencharakter (Nachweis durch Beugung) mit de Broglie-Wellenlänge  $\lambda = \frac{h}{p}$ ,  $p = m_0 v$  (nichtrelativistisch)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_{kin}}} = \frac{12,3 \text{ \AA}}{\sqrt{u_B}} E_{kin} = eU_B$$

$E_{kin}$	10 eV	100 eV	10 keV
$\lambda$	39 $\text{\AA}$	1,2 $\text{\AA}$	0,12 $\text{\AA}$

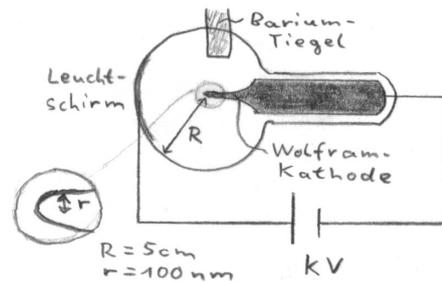
Die Abbildung ist im Prinzip also möglich.

Durch Linsenfehler entsteht eine Begrenzung auf 5–10  $\text{\AA}$

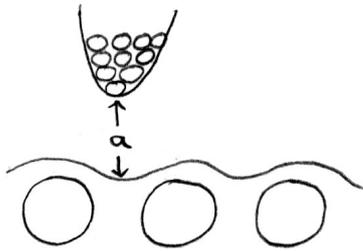
(Hochauflösendes) Transmissionsmikroskop:  $\approx 1\text{--}2 \text{ \AA}$   
aber Modell zur Interpretation nötig, da Beugungseinfluss

Feldemissionsmikroskop: Überhöhung des elektrischen Feldes an einer Spitze, Krümmungsradius  $\lesssim 1$  nm.

Lokal unterschiedliche Emissionswahrscheinlichkeiten durch Aufdampfen von geringen Bedeckungen eines anderen Elements.



### Rastertunnelmikroskop, Rasterkraftmikroskop



abtastende Spitze mit konstantem Abstand  $a$  zur Oberfläche.

Beim Tunnelmikroskop wird dieser Abstand durch Tunnelstrom bestimmt,

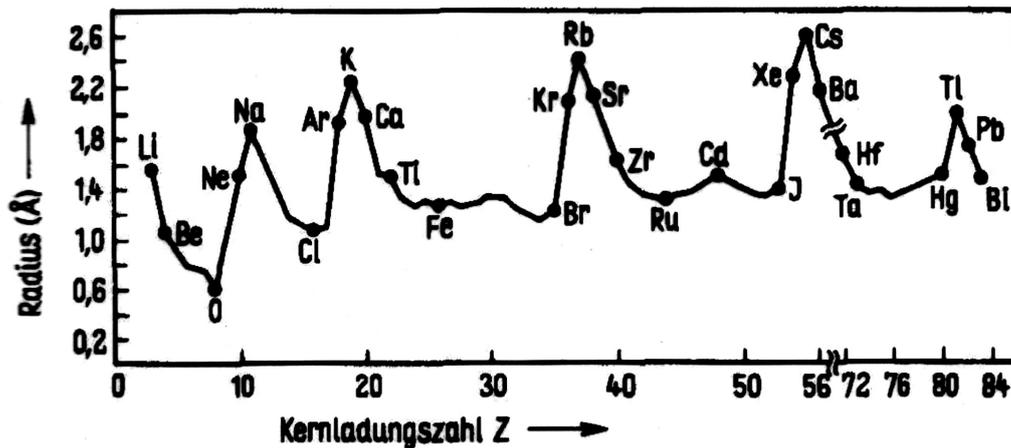
Beim Kraftmikroskop wird die Kraft an der Spitze gemessen.

Auflösung: lateral  $\approx 0,05 \text{ \AA}$ , vertikal  $< \text{fm}$

Störfaktoren:

- Die Einstellmöglichkeiten der lateralen und vertikalen Position (piezoelektrischer Effekt) sind beschränkt.
- mechanische Vibrationen
- thermische Ausdehnung der Materialien

### Atomradien:



**5.1.1.2 Masse des Atoms**

Relative Atommassen ( $A_{rel}$ ) („Atomgewichte“)

aus Dalton's Gesetz der multiplen Proportionen

Beobachtung:  $A_{rel}$  ist ein Vielfaches der Masse des Wasserstoffatoms.

Exakte Definition der atomaren Masseneinheit (seit 1961):

über das Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$

1 u = 1 a.u. =  $\frac{1}{12}$  der Masse des Isotops  $^{12}\text{C}$ .

1 u =  $(1,660565 \pm 0.000005) \cdot 10^{-27}$  kg.

**5.1.1.3 Bestimmung von  $N_A$** 

Ein mol entspricht der Menge eines Stoffes, die soviel wiegt wie das Molekulargewicht in Gramm:

1 mol  $^{12}\text{C} \hat{=} 12$  g

1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  ist etwa 18 g schwer.

Messung von  $N_A$ :

- a) Radioaktiver Zerfall (Zählen von Ereignissen)  
(Rutherford und Royds, 1909)
- b) Elektrolyse (Faradaysches Äquivalenzgesetz)  
Stoffmenge  $n$  ist proportional zur Ladung  
1 mol eines einwertigen Stoffes benötigt  $F = 96485$  As ( $\hat{=} \text{C}$ ) (Faraday-Zerfall) zur Abscheidung, da jedes Ion die Elementarladung  $e$  trägt.

$$\Rightarrow N_A = \frac{F}{e}$$

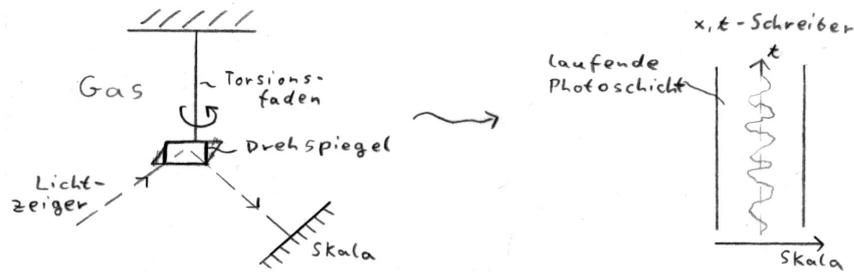
(Voraussetzung:  $e$  ist bekannt)

- c) Aus der Größe der Atome und dem Volumen des Festkörpers (Röntgenbeugung)
- d) Aus Gas- und Boltzmannkonstante (B. 1870)

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

( $R$  aus Messung an idealen Gasen:  $pV = nRT$ , dann kann durch Messung von  $k_B$   $N_A$  bestimmt werden.

- Brownsche Molekularbewegung, Sedimentationsgleichgewicht (vgl. Aufgabe 11)
- Drehspiegelmethode: Beobachten der statistischen Schwankungen eines an einem Quarzfaden in einem Gas aufgehängten Drehspiegels bei kleinen Auslenkwinkeln  $\varphi$  (harmonischer Oszillator)



Virialtheorem: mittlere kinetische Energie entspricht der mittleren potentiellen Energie

$$\frac{1}{2}\Theta\dot{\varphi}^2 = \frac{1}{2}A\varphi^2$$

$\Theta$ : Trägheitsmoment der Anordnung,  $A$  Winkelrichtgröße (entspricht der Federkonstanten),  $A = \frac{\text{wirksames Drehmoment}}{\text{Ablenkwinkel}}$

Gleichverteilungssatz für Gasmoleküle:

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2}k_B T$$

( $\frac{1}{2}k_B T$  pro Freiheitsgrad)

$$\frac{1}{2}k_B T = \frac{1}{2}\Theta\dot{\varphi}^2 = \frac{1}{2}A\varphi^2$$

Also: Messung von  $\overline{\varphi^2}$

Da  $\Theta$  leichter zu berechnen ist als  $A$ , bestimmt man die Schwingungsdauer des Torsionspendels

$$T_{\text{Sch}} = 2\pi\sqrt{\frac{\Theta}{A}}$$

$$\Rightarrow k_B = \frac{4\pi^2\Theta\overline{\varphi^2}}{T \cdot T_{\text{Sch}}^2}$$

Literaturwert  $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

## 5.1.2 Das Elektron

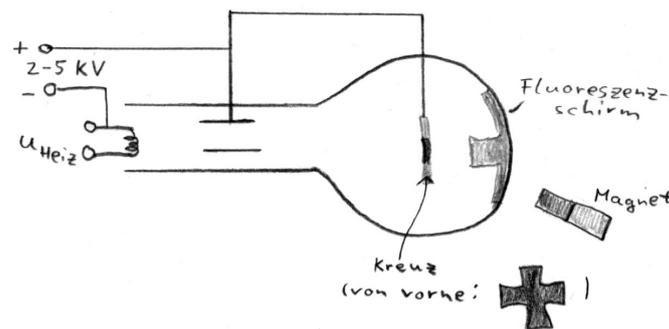
### 5.1.2.1 Entdeckung des Elektrons

Elektron (griechisch Bernstein: Reibungselektrizität)

1879 J. J. Tomson:

Kathodenstrahlen, identifiziert als Elektronen durch  $\frac{e}{m}$ -Bestimmung

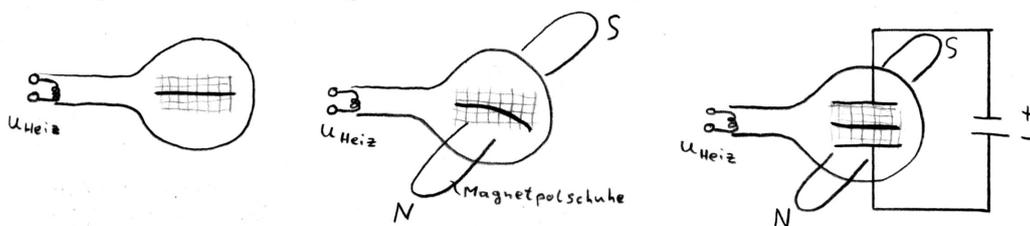
**Versuch (Schattenkreuzröhre).**



- Schattenwurf: Teilchen oder Welle, die sich geradlinig fortbewegen
- Das Vakuum bestimmt die Schärfe des Schattens
- Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern

**Versuch ( $\frac{e}{m}$ -Bestimmung).** mit Magnetfeld und elektrischem Feld  
Durchführung und Beobachtung:

- Ohne äußere Felder: geradlinige Bewegung der Elektronen
- Anlegen eines Magnetfelds in die Papierebene hinein ergibt eine gekrümmte Bahn
- Senkrecht dazu angelegtes elektrisches Feld:  
Bei richtiger Wahl der Polarität und des Betrags des Feldes wird wieder eine nahezu geradlinige Bahn erreicht.



Das Verhältnis der Feldstärken erlaubt die  $\frac{e}{m}$ -Bestimmung (quantitativ: Übung)

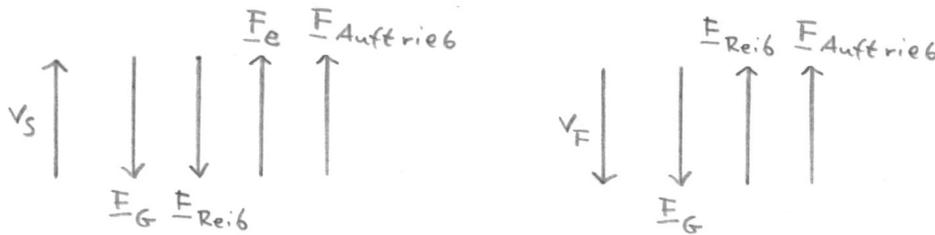
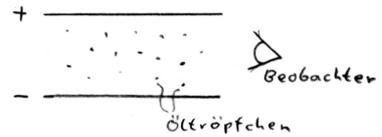
## 5.1.2.2 Bestimmung der Elementarladung

**Versuch (Millikan-Öltröpfchen-Versuch).** Geladener Plattenkondensator, Zerstäubung von Öl.

Beobachten der Bewegung der Öltröpfchen:

Kräfte auf Öltröpfchen (aufsteigend): siehe Skizze links. Bei eingeschaltetem Feld beobachtet man eine diskrete Steigbewegung.

Bei ausgeschaltetem Feld sinken die Teilchen nach unten (Kräfte siehe Skizze rechts).



Literaturwert:  $e = 1,602192 \cdot 10^{-19}$  As

**Aufbau:**

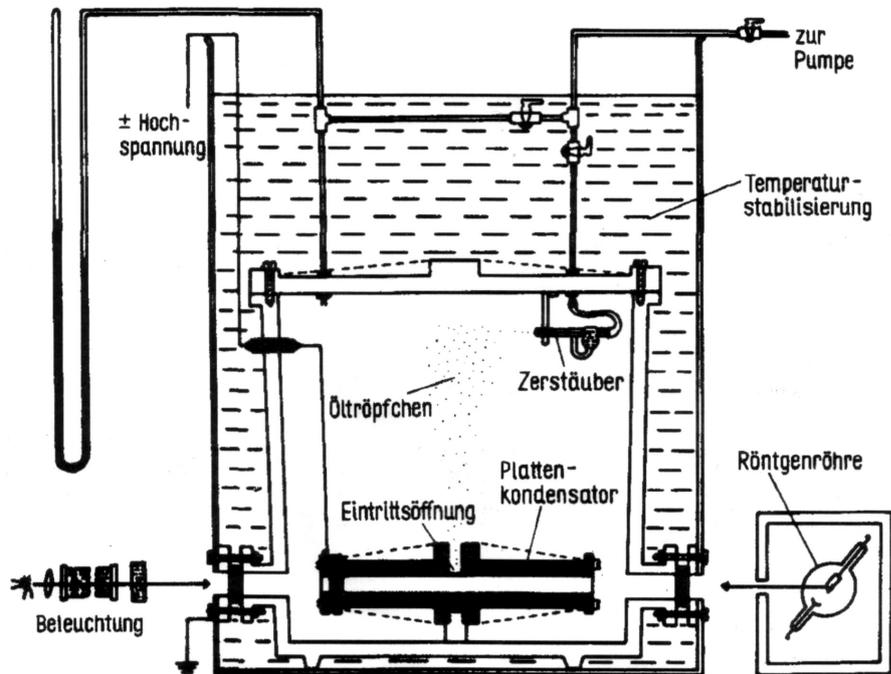


Fig. 3 Anordnung des Millikan-Versuchs (nach Phys. Rev. 2 (1913) 109)

### 5.1.2.3 Größe des Elektrons

Wir betrachten das Elektron als einen Kugelkondensator mit Radius  $r_{el}$ .

Abschätzung: Selbstenergie des Kondensators entspreche der Ruheenergie des Elektrons:

$$E_{\text{ruhe}} = m_0 c^2$$

Die elektrische Kapazität  $C = 2\pi\epsilon_0 r_{el}$  (Kugel homogen geladen)  
 Elektrostatische Energie zum Aufladen mit der Elementarladung  $e$ :

$$E = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_{el}} \stackrel{!}{=} m_0 c^2 = E_{\text{ruhe}}$$

$$\Rightarrow r_{el} = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

„klassischer Elektronenradius“

Experimente zeigen: Das Elektron ist in Wirklichkeit viel kleiner

Z.B. Elektron–Elektron–Streuung:

reines Coulomb–Gesetz (später mehr dazu)

Experimentelle Grenze:  $r_{el} < 10^{-18} \text{ m}$

### 5.1.2.4 Masse des Elektrons

Aus  $\frac{e}{m}$ –Bestimmung nach Thomson oder anderen Kombinationen von elektrischen und magnetischen Feldern (siehe Massenspektrometer)

Voraussetzung:  $e$  bekannt.

## 5.1.3 Massenspektrometrie

### 5.1.3.1 Geladene Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern

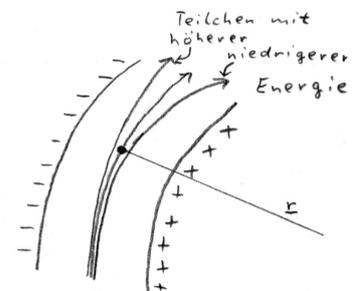
- Eigenschaften eines Teilchen in einem statischen elektrischen Feld:  
 Die Trajektorie hängt nur von der Energie ab, nicht von der Masse.

Z.B. Zylinderkondensator:

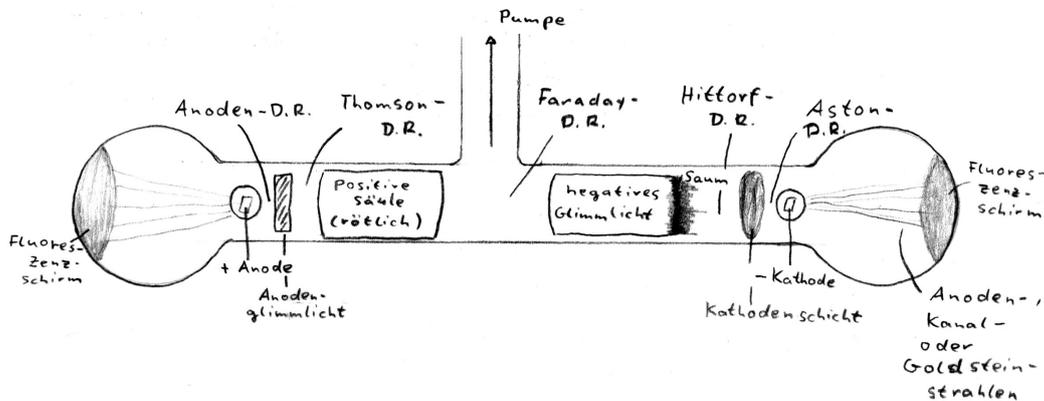
Gleichgewichtsbedingungen für Bahnen:

Fliehkraft=Feldkraft

$$\frac{mv^2}{r} = eE \quad \Rightarrow \quad r = \frac{mv^2}{eE} = \frac{2E_{\text{kin}}}{eE}$$



## Gasentladungsröhre, Kathodentrahlen



Hoher Druckbereich: 1–10 mbar (Luft)

Blaurotes Leuchten, etwas blauer bei Kathode, etwas rötlicher bei Anode.

Mittlerer Druckbereich

Blaues negatives Glimmlicht bei der Kathode, rote positive Säule näher bei der Anode, zerfällt in einzelne Streifen.

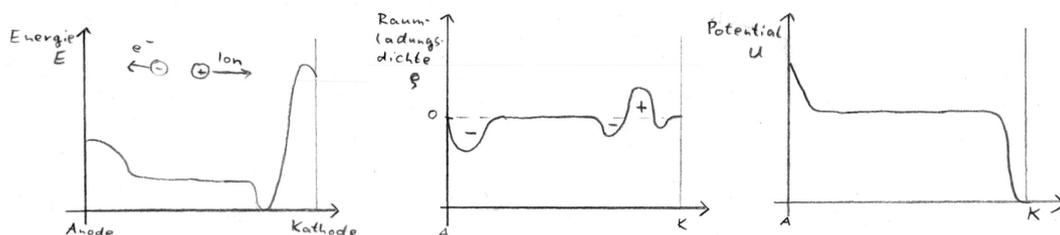
Ursache: Stoßionisation (Energieüberlegungen später) kann stattfinden, wenn stoßendes Teilchen ( $e^-$ , Ion) innerhalb seiner freien Weglänge durch das elektrische Feld mindestens die Ionisierungsenergie für ein Gasmolekül aufnimmt.

Es ist also eine minimale Zündspannung nötig, um geladene Teilchen zu erzeugen, die sich in bestimmten Raumbereichen anhäufen und damit das elektrische Feld verändern, da Raumladungszonen das Feld abschirmen.

Die Elektronen sind schnell und beweglich, die Ionen sind schwer und langsam.

Die Stärke der Leuchterscheinungen ist ein Maß für die Anzahl der Stöße.

**Typisches Ergebnis:**



Anodendunkelraum:

Relativ großes  $E$ -Feld, aber die Ionen haben noch nicht genügend Energie, eine Stoßionisation durchzuführen.

Anodenglimmlicht:

Im Abstand  $\lambda$ : Die Elektronen können stoßionisieren. Eine negative Raumladungszone ist die Folge.

Thomson-Raum:

Hat die Breite der freien Weglänge der Ionen. Das elektrische Feld ist schwach und konstant, keine Raumladung.

Positive Säule:

Breite der Streifen entspricht der freien Weglänge der Ionen.

Faraday-Dunkelraum:

Sehr geringes elektrisches Feld, da die Ionen im negativen Glimmlicht hohe Raumladung bewirken, die das Feld abschirmt.

Daher diffundieren auch Elektronen und haben nicht genügend Energie, um zu ionisieren.

Negatives Glimmlicht:

Die kinetische Energie genügt zur Ionisation, im Saumbereich gibt es nur noch wenige Elektronen.

Hittorf Dunkelraum:

Positive Raumladung der Ionen, wenige bewegliche Ionen.

Kathodenlicht:

Im Abstand der freien Weglänge der Elektronen: Erste Stoßionisation.

Aston Dunkelraum:

Starkes elektrisches Feld, die Ionen werden beschleunigt. Die Breite entspricht der freien Weglänge der Elektronen. Beim Aufprall der Ionen auf die Kathode werden die Elektronen rausgeschlagen, aber die Elektronen haben nicht genug kinetische Energie, um zu stoßen.

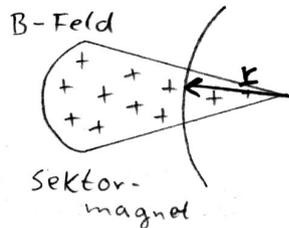
### **Druck $< 10^{-2}$ mbar**

Der Faraday-Dunkelraum wird immer breiter, da die freie Weglänge der Teilchen wächst, die positive Säule schrumpft, es gibt weniger Stöße, da weniger Stoßpartner zur Verfügung stehen.

Wenn die Elektronen und die Ionen stoßfrei die Anode bzw. Kathode erreichen, treten Kathodenstrahlen bzw. Kanalstrahlen sichtbar auf.

### Fortsetzung 5.1.3.1 Geladene Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern

Elektrisches Feld: Trajektorie wird durch Energie bestimmt.

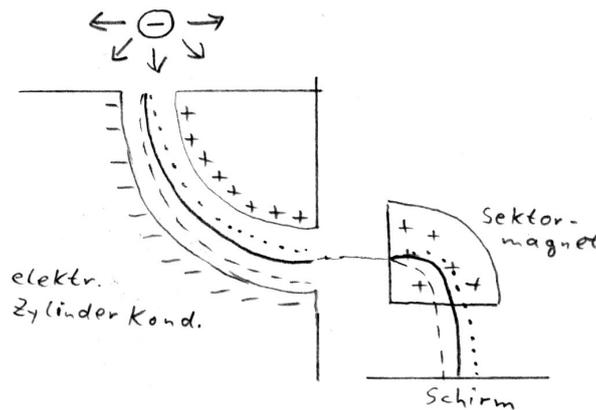


**Teilchen im magnetischen Feld** Trajektorie hängt vom Impuls des Teilchens ab.

Lorentzkraft ist Zentripetalkraft:

$$evB = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow r = \frac{mv}{eB} = \frac{p}{eB}$$

Kombination von  $E$ -Feld und  $B$ -Feld



Haben zwei Teilchen bei gleicher Energie unterschiedliche Impulse, so muss das Verhältnis  $\frac{e}{m}$  verschieden sein. Ist also die Ladung bekannt, so kann die Masse bestimmt werden.

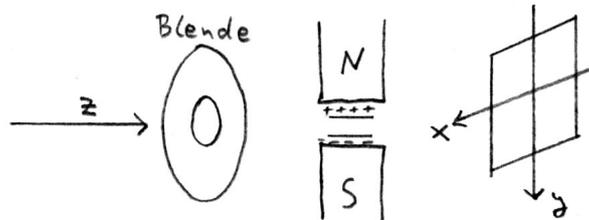
Elektron:  $\frac{e}{m_0} = 1,7588 \cdot 10^{11} \frac{As}{kg}$   
 $m_0 9,1091 \cdot 10^{-31} kg = 5,4859 \cdot 10^{-4} u$   
 oder  $1 u = 1822,84 m_0$   
 $m_0 \approx \frac{1}{2000} \cdot \text{Masse des H-Atoms}$

### 5.1.3.2 Parabel-Methode

Parabel-Methode nach Kaufmann.

Mit ihr wird auch relativistische Massenzunahme untersucht.

Hier sind das magnetische und das elektrische Feld parallel zueinander und senkrecht zu  $\vec{v}$ . Damit sind die Ablenkungen senkrecht zueinander.



Das elektrische Feld verursacht eine Ablenkung nach oben oder unten ( $\Delta y$ ), das magnetische Feld nach rechts oder links ( $\Delta x$ ).

$$\Delta y = \frac{1}{v^2} \frac{e}{m} \cdot C_1$$

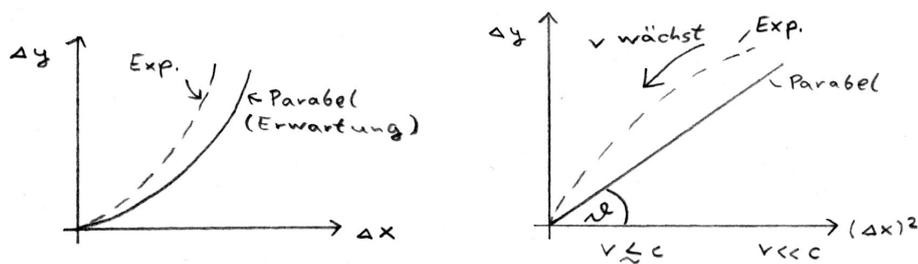
$$\Delta x = \frac{1}{v} \frac{e}{m} \cdot C_2$$

Die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  aus der Geometrie der Felder.

Wir eliminieren  $v$ :

$$\Delta y = \frac{C_1 m}{C_2 e} \Delta x^2 = \frac{C_3}{e/m} (\Delta x)^2$$

Auf dem Schirm wird also bei Variation von  $v$  eine Parabelbahn durchlaufen.



$$\tan \vartheta = \frac{C_3}{e/m}$$

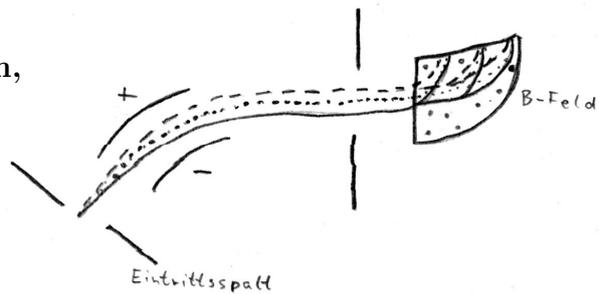
Problem: Mehrfach geladene Ionen

z.B.  $^{40}\text{Ar}^{++}$ ;  $^{20}\text{Ne}^+$

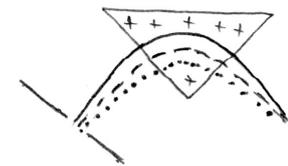
Lösung: Höchstauflösende Massenspektrometrie

### 5.1.3.3 Höchstauflösende Massenspektrometrie

a) **Geschwindigkeitsfokussierung (Aston, 1919)** Durch geschickte Wahl der Größe der Felder fokussiert das  $B$ -Feld Teilchen mit verschiedenen Geschwindigkeiten an die gleiche Stelle, es wird nur nach  $\frac{e}{m}$  „sortiert“. Dies führt zu einer höheren Intensität.



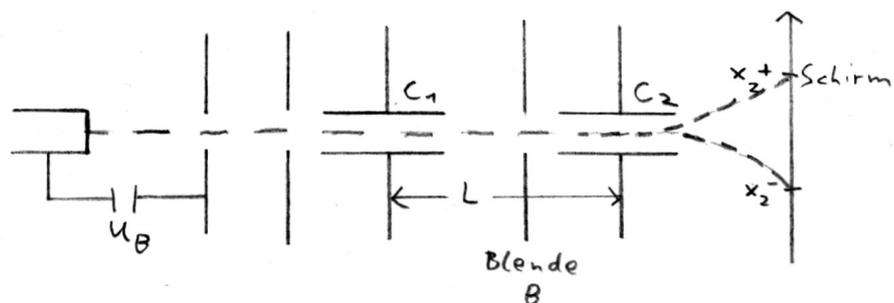
b) **Richtungsfokussierung (Dempster, 1918)** Teilchen, die länger das Magnetfeld spüren, werden stärker abgelenkt. Dadurch werden Teilchen mit gleichem  $\frac{e}{m}$ , aber leicht unterschiedlicher Richtung, an denselben Punkt fokussiert.



Dies führt wiederum zu einer Erhöhung der Intensität.

c) **Doppelfokussierung** Beide „Tricks“ werden ausgenutzt.

d) **Elektrische Wechselfelder**



Kondensatorspannung an  $C_1$  und  $C_2$

$$U_1 = U_2 = U^0 \sin \omega t$$

Teilchen der Geschwindigkeit  $v$  benötigen die Zeit  $t$ , um die Strecke  $L = v \cdot t$  zu durchlaufen. Diese Zeit verschiebt die Phase der Wechselspannung um  $\omega t = \omega \frac{L}{v}$ . Die Blende  $B$  lässt nur Teilchen durch, die die Phasenlage 0 oder  $\pi$  gespürt haben ( $U_1 = 0$ ). In  $C_2$  liegt dann  $U_2 = \pm U_0 \sin \omega \frac{L}{v}$  an. Die Teilchen werden also abgelenkt mit

$$x_2 = \pm D U_0 \sin\left(\omega \frac{L}{v}\right)$$

( $D$ : Konstante) Für  $\frac{\omega L}{v} = k\pi$  ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ) ist auch  $x_2 = 0$ , also fallen die Bilder  $x_2^+$  und  $x_2^-$  zusammen. Für  $v$  gilt dann  $v = \frac{2\nu L}{k}$  ( $\nu$  Frequenz).

Die Frequenz muss so geregelt werden, dass  $x_2 = 0$  ist und  $k$  durch Abzählen der Nullstellen bestimmen.

$E_{\text{kin}} = eU_B$  ergibt:

$$\frac{e}{m} = \frac{2\nu_0^2 L^2}{k^2 U_B}$$

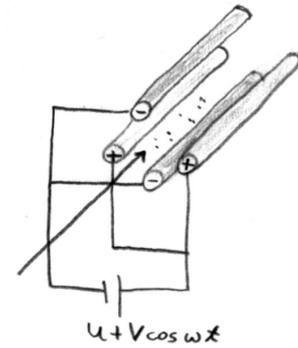
( $\nu_0$  die Frequenz, bei der  $x_2 = 0$  ist)

**e) Quadrupol-Massenspektrometer**

ähnliches Prinzip, andere Geometrie

Es findet eine sehr genaue Messung der Frequenz statt, bei der Teilchen durchgelassen werden.

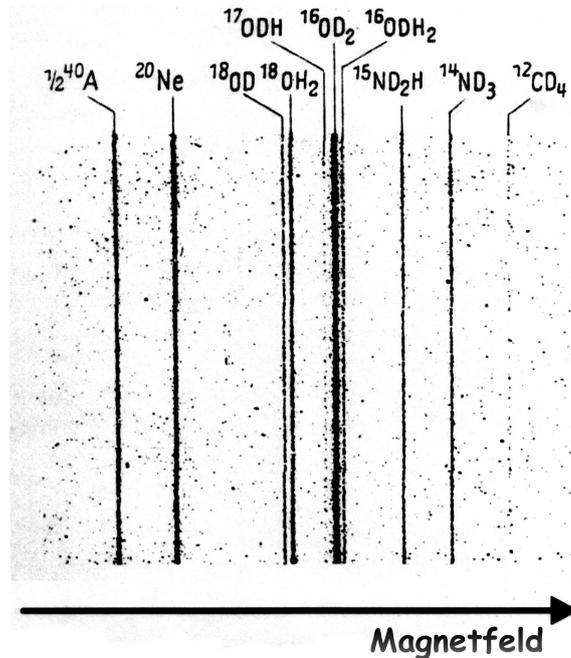
→ Sie wird daher zur Isotopentrennung eingesetzt.



**Massenverhältnisse im Atom**

Einheit	Elektron	Proton	H-Atom
kg	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	$1,6735 \cdot 10^{-27}$
u	$5,4859 \cdot 10^{-4}$	1,0072766	1,0078251
$m_e$	1	1836,11	1837,11
$m_p$	$5,4463 \cdot 10^{-4}$	1	1,0005445
$m_H$	$5,4433 \cdot 10^{-4}$	0,99946	1

**Hochauflösende Massenspektrometrie**



Trennung von 10 Isotopen mit Massenzahl zwischen 19,9878 und 20,0628 (doppelfokussierendes Massenspektrometer nach Mattauch)

### 5.1.4 Isotopie

**Ordnungszahl  $Z$ :** Zahl der Protonen = Zahl der Elektronen.

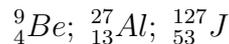
Sie bestimmt die chemischen Eigenschaften.

**Massenzahl  $A$ :** Anzahl der Kernbestandteile (Summe der Anzahl der Protonen und der Neutronen)

**Atomgewicht, relative Atommasse  $A_{rel}$ :** ungefähr  $A$ , wegen des sogenannten „Massendefekts“

**Isotope eines Elements** variieren in der Zahl der Neutronen.

Nur wenige Elemente sind isotopenrein (besitzen nur ein stabiles Isotop):



$A_{rel}$  ist daher nahezu ganzzahlig.

**Mehrere gleichhäufige Isotope**

z.B.  ${}^{35}\text{Cl}$  (75%) und  ${}^{37}\text{Cl}$  (25%), also  $A_{rel} = 35,5$

### Messkurve Massenspektrometrie

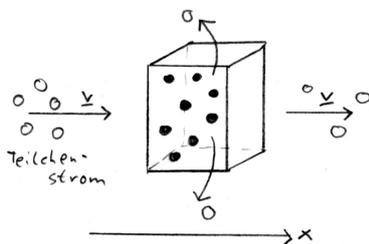
- Deuterium  $D$ : Wasserstoffisotop mit einem Proton und einem Neutron.  
 $Z = 1$  aber  $A = 2$ , 0,014% des natürlichen Vorkommens
- Tritium: Ein Proton, zwei Neutronen;  $Z = 1$ ,  $A = 3$

Moleküle:  $D^+$  hat ähnliches  $\frac{q}{m}$  wie  $H_2^+$ ,  $D$  etwas leichter als  $H_2$  (dieser Effekt wird als Massendefekt bezeichnet und in der Kernphysik behandelt)

### 5.1.5 Streuexperimente

#### 5.1.5.1 Der Wirkungsquerschnitt (WQ)

$\hat{=}$  „Der Streuquerschnitt,,



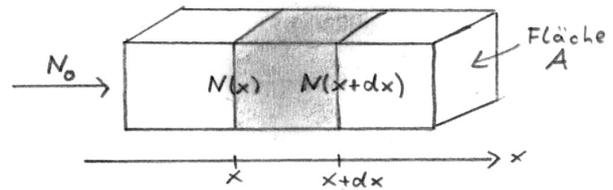
Betrachte einen homogenen Teilchenstrom, der durch ein Material (z.B. Luft, Goldfolie, etc) abgeschwächt wird, in dem die Teilchen durch Stöße (Wechselwirkungen) aus ihrer Bahn abgelenkt werden.

**Frage 5.1.1.** Was ist die Anzahl  $N(x)$  der Teilchen, die nicht abgelenkt wurden?

Die Anzahl der zwischen  $x$  und  $x + dx$  abgelenkten Teilchen  $dN(x)$ , ist

$$dN(x) = -N(x) \cdot W$$

( $W$ : Stoßwahrscheinlichkeit)



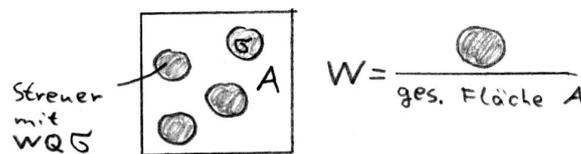
$$W \propto \frac{\text{Anzahl der Stoßpartner im Volumen } A \, dx}{\text{Fläche } A}$$

da wegen der Annahme der homogenen Verteilung der Streuer (Stoßpartner) mit Dichte  $n_s = \frac{N_s}{A \, dx}$  ( $N_s$  Anzahl der Stoßpartner im Volumenelement) gelten muss:  $W \sim \frac{1}{A}$  gelten („Verdünnung“)  
 Weitere Annahme: Nur einfache Stöße (jedes Teilchen stößt nur einmal).

$$\Rightarrow \sigma = \frac{A \, W}{N_s} \text{ Definition des Wirkungsquerschnitts}$$

$$\Leftrightarrow W = \frac{N_s \, \sigma}{A} = \frac{\text{Fläche aller WQ}}{\text{Gesamtfläche}}$$

Einheiten daher:  $[\sigma] = m^2$  (Fläche).



(Bild nach der Idee von „Harten Kugeln“)

$$\begin{aligned} dN(x) &= -W N(x) = -\frac{N_s \sigma}{A} N(x) \\ &= -\frac{(n_s A \, dx) \sigma}{A} N(x) = -n_s \sigma dx N(x) \\ \frac{dN}{dx} &= -\frac{1}{\lambda} N(x) \text{ mit } \lambda = \frac{1}{n_s \sigma} \end{aligned}$$

( $\lambda$  mittlere freie Weglänge).

$$\Leftrightarrow \boxed{N(x) = N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}}$$

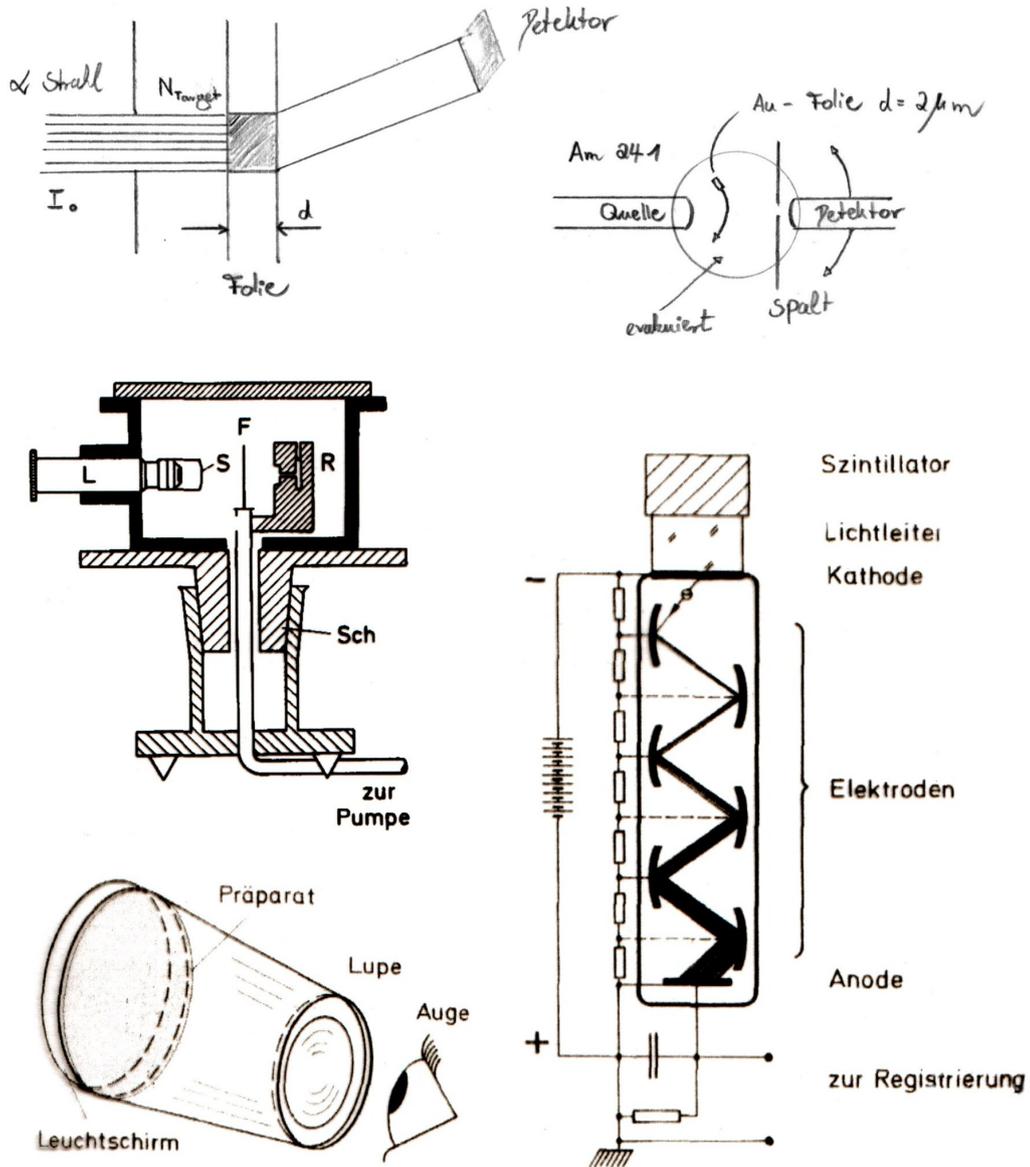
der Teilchenstrom nimmt ab durch Stöße

$$\lambda = \frac{1}{n_s \sigma}$$

also kann  $\sigma$  aus  $\lambda$  und  $n_s$  berechnet werden.

## 5.1.5.2 Rutherford Streuung

## Versuch (Rutherford-Streuung).

Streuung an realem Target

Spinthariskop (links; alt) und Szintillationszähler (rechts; neu) sind Instrumente, mit denen die gestreuten Teilchen beobachtet werden können.

Sei  $N_{\text{Target}}$  = Anzahl der Kerne im Streuvolumen

Annahme: Streueignisse an verschiedenen Kernen sind unabhängig voneinander, keine Mehrfachstreuung.

(d.h. die freie Weglänge der  $\alpha$ -Teilchen muss größer sein, als die Dicke der Folie).

Dann ist eine Addition der Streuintensitäten mögliche.

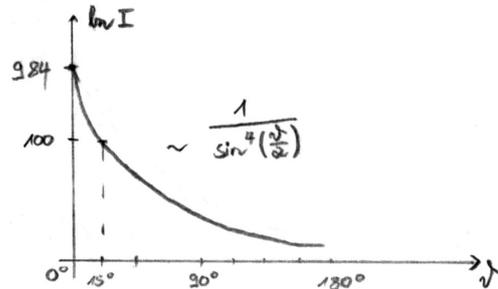
Gestreute Intensität

$$\frac{dN}{d\Omega} = N_{\text{Target}} \cdot I_0 \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

$\alpha$ -Teilchen sind Heliumkerne und damit doppelt ionisiert.

$$E_{\text{kin}} \approx \text{MeV}$$

$$\lambda_{\text{Luft}} \approx 3-4 \text{ cm}$$



Ablenkwinkel	Medium	Folie	Zeit	Gauss gezählt
0°	Vakuum	ohne Folie	20 sec:	1271
0°	Vakuum	mit Folie	20 sec:	984
15°	Vakuum	mit Folie	60 sec:	276
15°	Vakuum	ohne Folie	60 sec:	2

Mit Luft als Medium werden keine Teilchen gemessen.

Ergebnis:

1. Die Goldfolie ist praktisch transparent für  $\alpha$ -Teilchen. (Die Streuung ist nicht sehr stark)
2. gelegentlich Rückstreuung, das Streuzentrum ist also schwerer als die  $\alpha$ -Teilchen.

### Rutherford'sches Atommodell

- Masse ist im Kern konzentriert:  $R \lesssim 10^{-14} \text{ m}$
- Der Kern ist positiv geladen  $Q = Ze$  (Coulomb-Wechselwirkung) Diskussion der Rutherfordformel:  
Intensität:

$$I \propto \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$$

$$I \propto \frac{1}{E_{\text{kin}}^2}$$

- An  $\alpha$ -He Streuung: Es kann ein 90°-Winkel auftreten, also entsprechen  $\alpha$ -Teilchen Heliumkernen.
- An  $\alpha$ - $e^-$ : sehr kleine Streuwinkel (0,5°), da  $e^-$  sehr leicht sind.

Berechnung von  $\sigma$  für Teilchen, die mit Coulomb  $V \sim \frac{Z_1 e Z_2 e}{4\pi\epsilon_0 r}$  wechselwirken.

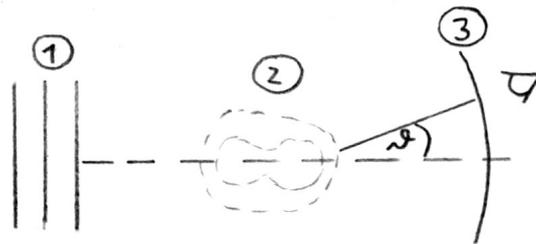
Tenor:

„Atome sind im wesentlichen leer.“

Quantitativ  $\sigma$  beschreiben mit Annahmen:

1. Teilchen stoßen nur einmal ( $\lambda \gg$  Dicke des Target)
2. Die Streuung an Elektronen wird vernachlässigt, da die Masse der Elektronen klein ist (z.B. im Vergleich mit  $\alpha$ -Teilchen).
3. Das Streuzentrum bleibe in Ruhe (festgehalten).  
(z.B. für  $\alpha$ -Streuung an Gold)
4. Kräfte wirken nur radial entlang der Verbindungsgeraden der Teilchen.  
(3. und 4. ergeben, dass die  $\alpha$ -Teilchen sich in einem Zentral-Potential befinden)

### 5.1.5.2.1 Differentieller WQ im Zentralpotential Erinnerung: Streuung in Optik IK III, §1.11



Übersetzung:

Betrachte bei (1) statt eingehender elektromagnetischer Welle einen homogenen Teilchenstrahl, bei (2) statt Absorption und Emission stoßähnliche Wechselwirkungen, bei (3) statt der gestreuten Welle die abgelenkten Teilchen.

Ein homogener Strahl von Teilchen (charakterisiert durch Energie  $E_i$  und Geschwindigkeit  $v_i$ ) mit der Intensität (Fluss)

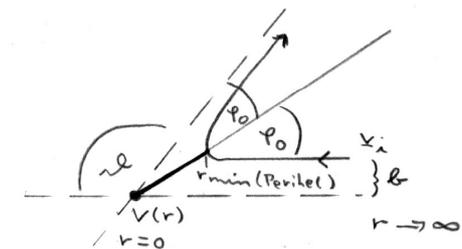
$$I = \frac{\text{Teilchenzahl } N}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}$$

wird an einem ruhenden Zentrum (d.h. es gibt ein Potential  $V = V(r)$ ) gestreut.

(IK III §2.2.2.1 und §2.6.2.3.1: Da Zentralfeld ist die Bewegung eben, Energie  $E$  und Drehimpuls  $\vec{L} = \hat{z}l$  sind erhalten.)

Weit weg ( $r \rightarrow \infty$ ) (wegen  $V(r \rightarrow \infty) = 0$ ):

$$E_i = \frac{m}{2}v_i^2; \quad l = mv_i b = \sqrt{2mE_i}b$$



$b$  heißt Stoßparameter (Abstand zur Achse, die parallel zu  $v_i$  verläuft)

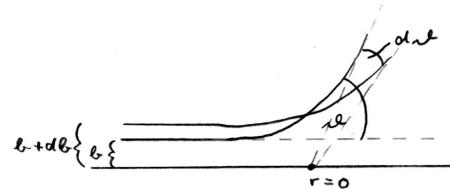
$\vartheta$  heißt Streu- oder Ablenkwinkel  
 $\varphi_0$  (Winkel zwischen ausgehender Geschwindigkeit und der Perihelachse)

$$\vartheta = \pi - 2\varphi_0 \text{ (Geometrie)}$$

In den Winkelbereich  $\vartheta$  bis  $\vartheta + d\vartheta$  werden dabei

$$dN := I d\sigma$$

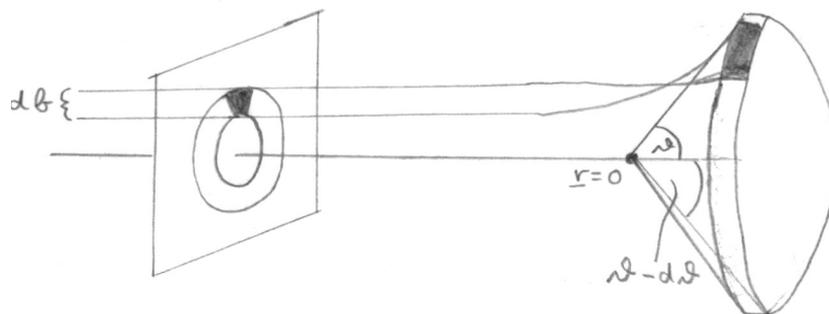
Teilchen pro Zeit abgelenkt. (also  $[d\sigma] = m^2$ )



Unter der Annahme, dass nicht mehr als  $m$  Bahnen gibt, die zu einem  $\vartheta$  aber zu unterschiedlichen  $b_i$  gehören, d.h.

$$\vartheta(b_1) = \vartheta(b_2) = \dots = \vartheta(b_n),$$

und dass  $\vartheta(b_i)$  umkehrbar seien, d.h.  $b_i(\vartheta)$  existiert, können wir die Teilchenzahl  $dN$  bestimmen.



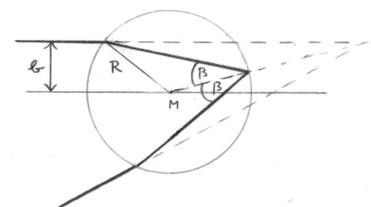
$dN = (\text{Ringförmige Fläche mit Radius } b) \cdot I.$

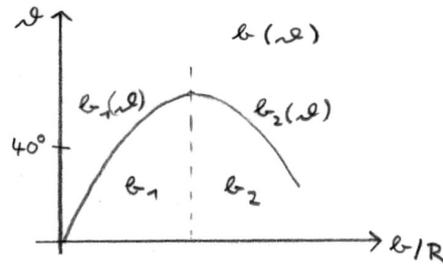
$$dN = \sum_{i=1}^m 2\pi b_i db \cdot I$$

**Bemerkung 5.1.2 (Regenbogen).**

Lichtstrahlen (geometrische Optik) entsprechen hier Teilchenbahnen.

IK III Übung 2,A4





Die Umkehrung ist möglich weil:

1. Bahnen bekannt  $b_i(\vartheta)$
2. Teilchen erhalten

Mit der Umkehrung  $b_i(\vartheta)$  und dem Raumwinkelement

$$d\Omega = \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \Rightarrow d\Omega = 2\pi \sin \vartheta \, d\vartheta \quad (\text{Wegen Symmetrie})$$

weil  $b_i = b_i(\vartheta) \neq b_i(\vartheta, \chi)$  unabhängig von  $\chi$ .

Es folgt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{I} \frac{dN}{d\Omega} = \sum_{i=1}^m \frac{2\pi b_i}{2\pi \sin \vartheta} \left| \frac{db_i}{d\vartheta} \right|$$

(Betragsstriche, damit  $\frac{d\sigma}{d\Omega} > 0$ , weil typisch  $\frac{db_i}{d\vartheta} < 0$ )

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^m \frac{b_i}{\sin \vartheta} \left| \frac{db_i}{d\vartheta} \right|$$

differentieller Wirkungsquerschnitt

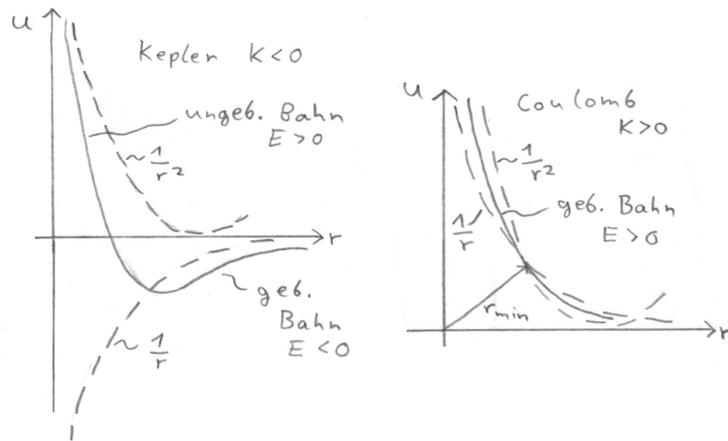
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \text{in Raumwinkelement } d\Omega \text{ um } \vartheta \text{ abgelenkte Teilchen pro einf. Intensität}$$

Der totale Wirkungsquerschnitt folgt daraus

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \text{Gesamtzahl aller abgelenkten Teilchen pro einf. Intensität}$$

**Einheiten:**  $\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right] = \left[ \frac{dN}{I} \right] = m^2$  (Fläche).  
Gilt für alle  $V(r)$

## 5.1.5.2.2 Streuung im Coulombpotential



(Berechnung von  $\varphi_0$ ) „siehe Kepler-Problem“  $b(\vartheta)$  bekannt.

$$V(r) = \frac{k}{r} \text{ mit } k = \frac{(Z_1 e) \cdot (Z_2 e)}{4\pi\epsilon_0}$$

für  $\alpha$ -Teilchen an Gold:

$$Z_1 = Z_\alpha = +2$$

$$Z_2 = Z_{Au} = +79$$

zum Beispiel Uran:  $Z_2 = Z_{U_n} = +92$

$$E = \frac{m}{2}\dot{r}^2 + U_{eff}(r) = \text{const. mit effektivem}$$

$$U_{eff} = \frac{k}{r} + \frac{l^2}{2mr^2} \text{ Zentrifugalterm, } l \text{ Drehimpuls}$$

$$l = mr^2\dot{\varphi} = \text{const.}$$

aus

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} \Rightarrow \varphi(r) = \pm \int_{r_{\min}}^r dr' \frac{l/(mr'^2)}{\sqrt{\frac{2}{m}(E - U_{eff})}}$$

(„+“ für Hinbewegung, „-“ für Wegbewegung)

d.h.

$$\varphi_0 = \varphi(r \rightarrow \infty)$$

mit

$$U_{eff}(r) = \frac{k}{2p} \left[ \left( \frac{p}{r} + 1 \right)^2 - 1 \right] \text{ wobei } p = \frac{l^2}{mk}$$

$$\Rightarrow \varphi(r) = \frac{l}{\sqrt{2m}} \int_{r_{\min}}^r dr' \frac{1}{r'^2} \frac{1}{\sqrt{E - V_{eff}(r)}}$$

$$= \int_{r_{\min}}^r \frac{dr'}{r'^2} \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{2Ep}{k}\right) - \left(\frac{p}{r} + 1\right)^2}}$$

mit  $x = \frac{p}{r} + 1 \Rightarrow dx = -\frac{p}{r^2} dr$  und  $e = \sqrt{1 + \frac{2El^2}{mk^2}}$  die Exzentrizität.  
Für ungebundene Bahnen gilt:  $e > 1$ .

$$\varphi = - \int_e^x dx' \frac{1}{\sqrt{e^2 - x'^2}} \text{ weil } x = 1 \text{ f\u00fcr } r \rightarrow \infty, x = e \text{ f\u00fcr } r = r_{\min}$$

$$= \arccos \frac{x}{e}$$

$$\Leftrightarrow r = \frac{p}{e \cos \varphi - 1}$$

Damit ergibt sich der minimale Abstand zu  $r_{\min} = \frac{p}{e-1}$   
Ablenkwinkel  $\varphi_0 = \varphi(r \rightarrow \infty)$

$$\varphi_0 = \arccos \frac{1}{e}$$

Jetzt der Rutherford Streuquerschnitt:

Aus  $E$  und  $l$  der Bahn bekommen wir

- $\vartheta = \pi - 2\varphi_0$

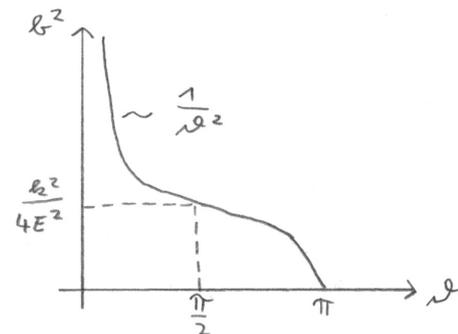
- $e^2 = 1 + \frac{2El^2}{mk^2} = 1 + \frac{4E^2}{k^2} b^2$

$$b^2 = \frac{k^2}{4E^2} \left( \frac{1}{\cos^2 \varphi_0} - 1 \right) = \frac{k^2}{4E^2} \tan^2 \varphi_0$$

$$b^2 = \frac{k^2}{4E^2} \cdot \frac{1}{\tan^2 \frac{\vartheta}{2}}$$

Gro\u00dfe  $b \hat{=}$  kleine  $\vartheta$

kleine  $b \rightarrow 0 \Leftrightarrow \vartheta \rightarrow \pi$  R\u00fcckstreuung.



### Bemerkung 5.1.3.

$\vartheta(b)$  und  $b(\vartheta)$  sind monoton.

Wir k\u00f6nnen also eindeutig umkehren;  $m = 1$ .

$$\Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2 \sin \vartheta} \left| \frac{db^2}{d\vartheta} \right| = \left( \frac{k}{4E} \right)^2 \frac{1}{(\sin \frac{\vartheta}{2})^4}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{k}{2mv_i^2} \right)^2 \left( \frac{1}{\sin \frac{\vartheta}{2}} \right)^4$$

Rutherford'scher Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem.

**Bemerkung 5.1.4.**

Das Ergebnis stimmt auch in der Quantenmechanik.

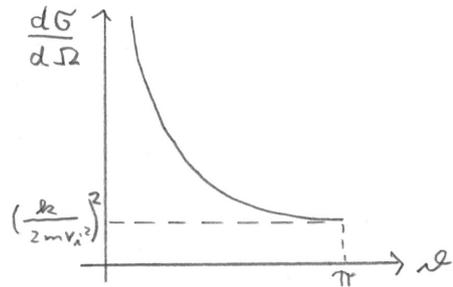
Es handelt sich um eine sehr starke Vorwärtsstreuung, weil auch Teilchen mit großen  $b$  (Streuparameter) abgelenkt werden.

Deswegen:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \rightarrow \infty$$

wegen  $\vartheta \rightarrow 0$ ,

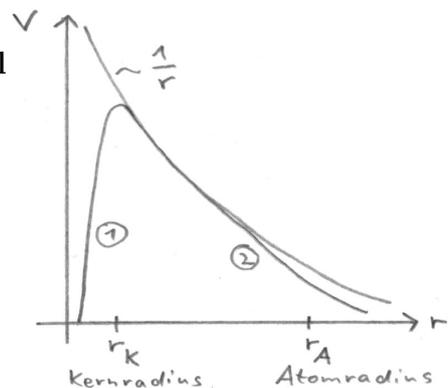
weil beim Coulombpotential  $V \sim \frac{1}{r}$  die Reichweite sehr lang ist.



Das Ergebnis gilt für  $k > 0$  und  $k < 0$  (für  $E > 0$  ungebundene Bahnen).

**5.1.5.2.3 Abweichungen von Rutherford-Formel**

Verursacht durch Abweichungen des Potentials  $V(r)$  vom reinen Coulombpotential  $V = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ . Das Bild zeigt das wirkliche Potential für  $\alpha$ -Teilchen auf Goldfolie.



(1) ausgedehnter Kern

$$r_k \approx 10^{-14} \text{ m}$$

(Gold-Atom ist kein Punkt)

(2)  $r_A \approx 10^{-10} \text{ m}$  Atomradius

Hier tritt eine Abschirmung der positiven Kernladung durch die negativen Elektronen auf. (Das Atom ist ja neutral).

$$Z_{\text{Au-Atom}} = Z_1(r \rightarrow \infty) = 0$$

**Bemerkung 5.1.5.**

- Wegen (2) bleibt  $\sigma$  endlich ( $\sigma \approx \mathcal{O}(r_A^2)$ ), weil die Wechselwirkung schnell genug ist  $\rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$
- Korrektur bei kleinem  $\vartheta$  wenn  $b \gtrsim r_A$  also

$$\vartheta \approx \frac{k}{2E} \frac{1}{r_A} \approx 10^{-3}$$

(für 1 MeV  $\alpha$ -Teilchen auf Gold)

### 5.1.5.2.4 Bedeutung der Rutherford Streuung $R \rightarrow$

- Atomkern: positive Ladung  $r_k \approx 10^{-14} m$
- Elektronen bewegen sich auf Bahnen um den Kern,  $r_A \approx 10^{-10} m$
- Das Atom ist im wesentlichen leer.
- Coulombanziehung der Elektronen muss durch eine Zentrifugalkraft kompensiert werden.
- IK III, Blatt 14: Die Elektronen strahlen elektromagnetische Leistung ab.
- Die Elektronen fallen in den Kern
- Atome zerfallen schnell.

Lebensdauer von Atomen?

## 5.1.6 Schwarzkörperstrahlung und Plancksches Strahlungsgesetz

### 5.1.6.0 Exkurse

(A) Klassische elektromagnetische Strahlung.

**Erinnerung 5.1.6.** Im Vakuum sind  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  durch Superposition ebener monochromatischer transversaler Wellen mit Dispersionsrelation  $\omega = ck$  mit  $c$  Lichtgeschwindigkeit gegeben.

(i) Energiedichte:  $u = \frac{\epsilon_0}{2} (\vec{E}^2 + c^2 \vec{B}^2)$

(ii) Energiestromdichte:  $\vec{S} = \epsilon_0 c^2 (\vec{E} \times \vec{B})$  Poyntingvektor.

(iii) Impulsdichte:  $\vec{g} = \epsilon_0 (\vec{E} \times \vec{B})$

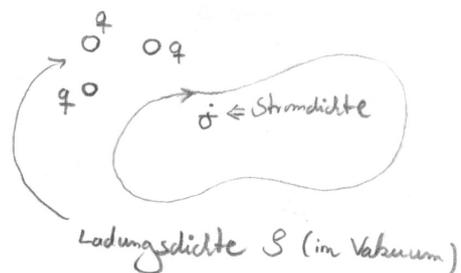
### Impulsdichte elektromagnetischer Strahlung

Gegeben eine Ladungsdichte  $\rho$  (im Vakuum) mit einer Stromdichte  $\vec{j}$ .

Betrachte die Kräfte, die auf Ladungs- und Stromdichten wirken.

Newton: actio-reactio:

$$0 \stackrel{!}{=} \int_{\text{ges. Raum}} d^3r \left\{ \vec{f}^{Tl.}(\vec{r}, t) + \vec{f}^{em}(\vec{r}, t) \right\}$$



( $\vec{f}^{Tl}$ : Kraftdichte, die die Ladungen spüren;  $\vec{f}^{em}$ : Kraftdichte, die auf em-Felder wirkt)  
 Newton:  $\frac{d}{dt}$  Impuls=Kraft

$$0 \stackrel{!}{=} \int_{R^3} d^3r \left\{ \vec{f}^{em}(\vec{r}, t) - \partial_t \vec{g}(\vec{r}, t) \right\}$$

( $\partial_t \vec{g}(\vec{r}, t)$ : Änderung der Impulsdichte des elektromagnetischen Feldes)

Lorentz-Kraft:

$$\vec{f}^{Tl} = \rho \vec{E} + \vec{j} \times \vec{B}$$

$$\Rightarrow \int d^3r \rho \vec{E} + \vec{j} \times \vec{B} \stackrel{\text{Maxw. Gl.}}{=} \int d^3r \varepsilon_0 (\nabla \cdot \vec{E}) \vec{E} + \frac{1}{\mu_0} \left( \nabla \times \vec{B} - \frac{1}{c^2} \dot{\vec{E}} \right) \times \vec{B}$$

addiere

$$0 = \int d^3r \frac{1}{\mu_0} (\nabla \cdot \vec{B}) \vec{B} + \varepsilon_0 (\nabla \times \vec{E} + \dot{\vec{B}}) \times \vec{E}$$

$$\Rightarrow \int_{R^3} d^3r \vec{f}^{em}(\vec{r}, t) = - \int_{R^3} d^3r \left\{ -\partial_t (\varepsilon_0 \vec{E} \times \vec{B}) - \frac{\varepsilon_0}{2} \nabla (\vec{E}^2 + c^2 \vec{B}^2) + \nabla \times (\varepsilon_0 \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 c^2 \vec{B} \vec{B}) \right\}$$

( $\vec{E} \vec{E}$  und  $\vec{B} \vec{B}$  ist kein Skalarprodukt!)

$$= \int d^3r \partial_t (\varepsilon_0 \vec{E} \times \vec{B}) + \{\text{Randterme} \rightarrow 0, \text{ weil } E, B \rightarrow 0 \text{ für } r \rightarrow \infty\}$$

□

Speziell für zirkular polarisierte Welle (IK III, Blatt 0 Aufgabe 4)

$$\vec{E} = \Re \{ a_{\pm} \vec{e}_{\pm} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \}$$

( $\pm$  entspricht rechts und links,  $a_p m$  die reelle Amplitude,  $\vec{e}_{\pm}$  Polarisationsvektor)

$$u_{\pm} = \frac{\varepsilon_0}{2} a_{\pm}^2; \quad \vec{s}_{\pm} = c u_p m \vec{n} \text{ mit } \vec{n} = \frac{\vec{k}}{k}$$

$$\vec{g}_{\pm} = \frac{u_{\pm}}{c} \vec{n} \Leftrightarrow u_{\pm} = c |\vec{g}_{\pm}|$$

Daraus folgt der Zusammenhang

$$u = c g,$$

der an die Energie-Impulsrelation masseloser Teilchen mit Geschwindigkeit  $c$  erinnert.

**(B) Statistische Physik**

Um die Hohlraumstrahlung zu diskutieren, werden Ergebnisse der statistischen Physik benötigt:

- *Klassischer* Gleichverteilungssatz:  
 „Jede harmonische Schwingungsmode besitzt im thermodynamischen Gleichgewicht die mittlere Energie  $k_B T$ .“
- Im thermodynamischen Gleichgewicht zur Temperatur  $T$  sind die Wahrscheinlichkeiten zweier Zustände eines Systems zu den Energien  $E_1$  und  $E_2$  verknüpft über

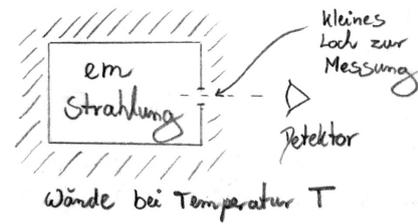
$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \text{ (Boltzmannfaktor)}$$

### 5.1.6.1 Hohlraumstrahlung

Was ist der Energiegehalt elektromagnetischer Wellen (Strahlung) im thermodynamischen Gleichgewicht bei Temperatur  $T$  (durch Kontakt mit den Wänden)?

Der Hohlraum ist ein schwarzer Strahler, da alle Strahlung, die durch das Loch einfällt, absorbiert wird.

(Ein schwarzer Strahler hat das Absorptionsvermögen  $\equiv 1$  für Strahlung jeder Wellenlänge, absorbiert also alle Strahlung komplett.)



**Frage 5.1.7.** Was ist  $e(\omega, T)$ ? ( $= E/V =$

$u(\omega, T)$  Energie pro Volumen und Frequenz  $\omega$

(auch: spektrale Energiedichte)

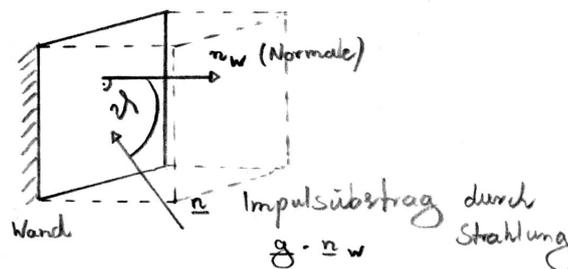
### Bemerkung 5.1.8.

Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt:

- $u = u(\omega, T)$
- unabhängig von der Wand-Strahlungskopplung (Kirchhoff)

### 5.1.6.2 Stefan-Boltzmann-Gesetz

Wie beim z.B. idealen Gas benötigt man eine Zustandsgleichung, die für Strahlung durch explizite Druckberechnung erhalten wird.



Aus  $g = \frac{u}{c} \vec{n}$  ( $\vec{n}$  Richtungsvektor)

$$\text{Druck} = \frac{\text{an Wand abgegebener Impuls}}{\text{Wandfläche} \cdot \text{Zeit}}$$

Strahlungsvolumen, das auf Wand pro Zeit trifft

$$\vec{n}_w \cdot \vec{n} c A$$

(A Fläche der Wand)

Wir mitteln über alle Auftreffwinkel der Strahlung

$$\begin{aligned}
 p &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \sin \vartheta (\vec{u} \cdot \vec{n}_w) (\vec{n}_w \vec{n}_c) \\
 &= u \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \sin \vartheta (\cos \vartheta)^2 \Rightarrow \boxed{p = \frac{1}{3}u}
 \end{aligned}$$

**Bemerkung 5.1.9.**

Inkohärente Superposition der Energien elektromagnetischer Wellen (keine Kohärenz erlaubt!)

**Bemerkung 5.1.10.**

Für ideales Gas wäre  $p = \frac{2}{3} \vec{E}V$

Damit Gibbssche Fundamentalform:

$$\begin{aligned}
 &\Rightarrow F(T, V) = E - TS \text{ freie Energie} \\
 &\Rightarrow \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{E(T, V) - F(T, V)}{T}
 \end{aligned}$$

mit Kichhoff  $E = Vu(T)$ :

$$= \frac{u}{T} + \frac{p}{T}$$

mit Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned}
 &= \frac{4}{3} \frac{u}{T} \\
 &= - \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V \partial T} \stackrel{\text{textMaxw.}}{=} \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \stackrel{\text{z.Gl.}}{=} \frac{1}{3} \frac{\partial u}{\partial T} \\
 &\Rightarrow \frac{\partial u}{\partial T} = 4 \frac{u}{T} \Rightarrow \boxed{u = \sigma T^4}
 \end{aligned}$$

(Boltzmann 1884)

mit  $u(T = 0) = 0$  (aus dem 3. Hauptsatz, dass  $S(T = 0) = 0$ )

und Konstante

$$\sigma = 7,565 \frac{J}{m^3 K^4} \text{ Stefan, 1879}$$

**5.1.6.3 Rayleigh–Jeans–Gesetz**

**Ziel 5.1.11.**  $u(\omega, T)$  und damit  $u(T) = \int_0^\infty u(\omega T) d\omega$

Antwort der klassischen Physik zu  $u(\omega, T)$ , wird in Aufgabe 19 quantitativ bearbeitet, hier durch Dimensionsbetrachtung abgeleitet.

$$\left[ u(T) \right] = \frac{J}{m^3}$$

Größe	$u$	$\omega$	$k_B T$	Lichtgeschw. $c$
Einheiten	$\frac{J \text{ sec}}{m^3}$	$\text{sec}^{-1}$	$J$	$\frac{m}{\text{sec}}$
			thermische Energie	wg. em. Wellengl.

Die klassische Physik kennt keine weiteren Größen oder Konstanten, von denen  $u$  abhängt. Es ist nun

$$\frac{uc^3}{k_B T \omega^2} = k = \text{const.}$$

die einzige dimensionslose Kombination dieser Größen, so dass  $k = \text{const.}$  sein muss. (Aufgabe:  $k = \frac{1}{\pi^2}$ )

$$u(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} k_B T \quad \text{Rayleigh-Jeans}$$

Problem der klassischen Physik ist die Divergenz der Energiedichte  $u(T)$ , weil

$$u(T) = \int_0^\infty d\omega u(T, \omega) \sim \int_0^\infty d\omega \omega^2 \rightarrow \infty \quad (\text{Widerspruch})$$

bei hohen  $\omega$  tritt die sogenannte UV-Katastrophe auf und die klassische Strahlungsphysik wird falsch.

#### 5.1.6.4 Plancksche Strahlungsformel

Planck 1900: Hypothese

(a) es gibt eine „neue“ Konstante „ $\alpha$ “ und damit

$$u(\omega, T) = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3} f(\underbrace{\omega (k_B T)^n \alpha}_*)$$

$\omega (k_B T)^n \alpha$  muss dimensionslos sein.  $n$  sei unbestimmt, dann ist  $[\alpha] = \frac{\text{sec}}{J^n}$ .

Damit Stefan-Boltzmann  $u(T) \sim T^4$  folgt, muss

$$u(T) = \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) \stackrel{x = \Delta (k_B T)^n \alpha}{=} \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \frac{1}{[(k_B T)^n \alpha]^3} \int_0^\infty dx x^2 f(x)$$

also  $n = -1$  gelten. Die neue Konstante, die Planck  $h$  nannte ( $\alpha = h$  für  $n = -1$ ) hat die Bedeutung

$$[h] = \text{sec } J = \text{Zeit} \cdot \text{Energie}$$

einer Wirkung.

Hier eigentlich

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

(damit  $h\nu = \hbar\omega$ )

$$\Rightarrow u(\omega, T) = \frac{k_B T \omega^2}{c^3 \pi^2} f\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

$h$  heißt Plancksches Wirkungsquant.

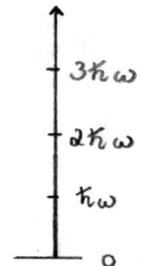
(b) Elektromagnetische Energie wird diskontinuierlich mit der Wand ausgetauscht.

Energiequanten:  $\hbar\omega$  entsprechen Abständen zwischen den diskreten Energiestufen der Wandmoleküle.

$\hbar$  ist einen „neue“ Naturkonstante.

$$\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J sec}$$

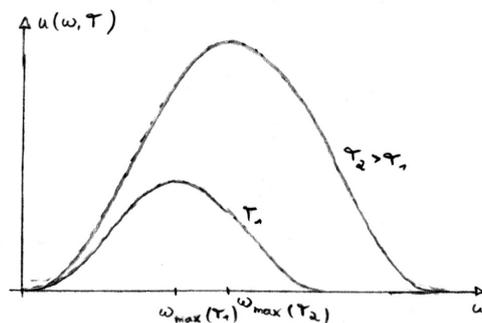
zeigt quantenmechanische Effekte (Diskretheit) an.



„Allgemein entspricht die klassische Physik dem Limes  $\hbar \rightarrow 0$ .“

Durch Interpolation zwischen Rayleigh–Jeans–Gesetz und Wienschem Strahlungsgesetz,  $u(\omega, T) \sim \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$  für hohe  $\omega$ , folgte Planck:

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



Woraus das Wiensche Verschiebungsgesetz folgt

$$\omega_{\max} \propto T$$

$$(\hbar\omega_{\max} = 2,82 k_B T)$$

**Beispiel 5.1.12.** Oberflächentemperatur der als schwarzen Strahler genäherten Sonne  $T = 5800^\circ \text{ C}$

$\lambda_{\max} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  (im sichtbaren)

**Bemerkung 5.1.13.**

Die Übereinstimmung der Planckschen Formel mit dem Experiment ist noch kein direkter Beweis für die Quantenhypothese. (Weitere Effekte)

**Bemerkung 5.1.14.** Interpretation von  $u(\omega, T)$

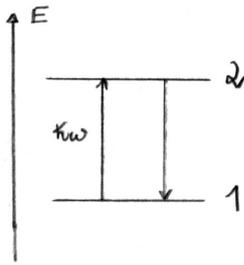
$$\underbrace{u(\omega, T)d\omega}_{\text{Energie der H. Str. für } \omega \text{ bis } \omega + d\omega} = \underbrace{\left( \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \right)}_{\text{Zahl der harmon. Moden zu } \omega \text{ bis } \omega + d\omega} \underbrace{\left( \hbar\omega \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) \right)}_{\text{Gesamtenergie der Schwingung mit } \omega}$$

(vgl. klassisch wäre  $k_B T$ )

( $\hbar\omega$ ): Energie einer einzelnen Schwingungsanregung.

$\left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}\right)$ : Zahl der Schwingungsanregungen (Besetzungszahl)

### 5.1.6.5 Einsteinsche Herleitung



„Interpretation“

Die Emission und Absorption von Schwingungszuständen (entspricht Photonen) mit Energie  $\hbar\omega$  erfolgt durch Übergänge von Wandatomen zwischen zwei diskreten Energieniveaus.

Einstein: Wie kommen wir mit diesem Modell zu Planck?

Im Gleichgewicht ist die Zahl der absorbierten Photonen pro Zeit gleich der Zahl der emittierten Photonen pro Zeit.

Absorption ist proportional zur Dichte der unangeregten Zustände und zur Stärke der elektromagnetischen Strahlung.

$N_1$  Zahl der Atome in Niveau 1,  $u(\omega, T)$  spektrale Energiedichte,  $B_{12}$  Absorptionswahrscheinlichkeit,  $A_{21}$  spontane Emission,  $B_{21}$  induzierte (stimulierte) Emission:

$$N_1 \cdot u(\omega, T) B_{12} = N_2 \{A_{21} + u(\omega, T) B_{21}\}$$

$B_{12}, A_{21}, B_{21}$  heißen „Einsteinkoeffizienten“.

$$\Rightarrow u(\omega, T) = \frac{N_2 A_{21}}{N_1 B_{12} - N_2 B_{21}} = \frac{A_{21}}{(N_1/N_2) B_{12} - B_{21}}$$

(für  $N_1/N_2$  setze Boltzmann-Faktor  $e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}}$  ein)

Für  $\hbar\omega \ll k_B T$  soll klassisch Rayleigh-James folgen:

$$\Rightarrow u(\omega \ll \frac{kT}{\hbar}) \rightarrow \frac{A_{21}}{B_{12} - B_{21} + B_{12} \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \dots} \xrightarrow{!} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T$$

$$\Rightarrow B_{12} = B_{21}$$

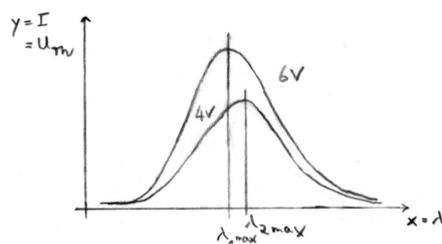
die induzierte Emission ist der direkte Umkehrprozess zur Absorption.

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$$

Zusammenhang zwischen der spontanen und der stimulierten Emission.  
Eingesetzt folgt Planck.

### Die Experimente von Lummer, Pringsheim und Kurhbaum

Historisches: Physikalische Blätter 56 (2000) Nr. 12, S. 43 ff, D. Hoffmann.



## 5.1.7 Das Photon, der Photoeffekt

### 5.1.7.1 Die Lichtquantenhypothese

Erinnerung: Erfolg von Planck's Formel beweist nicht die Existenz von Photonen (da keine mikroskopische Messung des Energieaustauschs)

Einstein postuliert: Licht besteht aus Korpuskeln (Photonen) mit wohldefinierter Energie und Impuls:

Energie:  $\varepsilon = \hbar\omega$  (Planck)

Impuls:  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  (experimenteller Nachweis: Compton-Effekt)

$\vec{k}$ : Wellenvektor

Zusammenhang  $|\vec{p}| = \hbar|\vec{k}|$  folgt aus Teilchenbild und Relativitätstheorie.

Energie-Impuls-Relation für Teilchen mit Ruhemasse  $m_0$ :

$$\varepsilon = c\sqrt{m_0^2c^4 + p^2}$$

Geschwindigkeit (Hamilton-Gleichung)

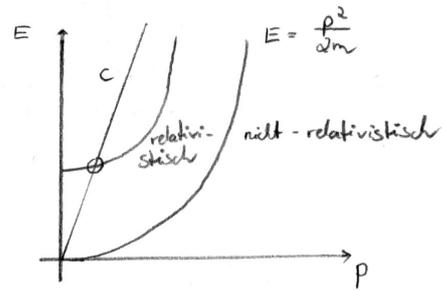
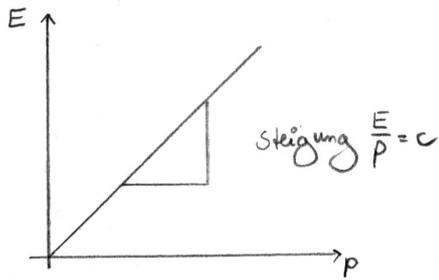
$$v = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} = \frac{pc^2}{\varepsilon}$$

$$\Leftrightarrow p = \frac{m_0v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Photonen haben  $v = c$

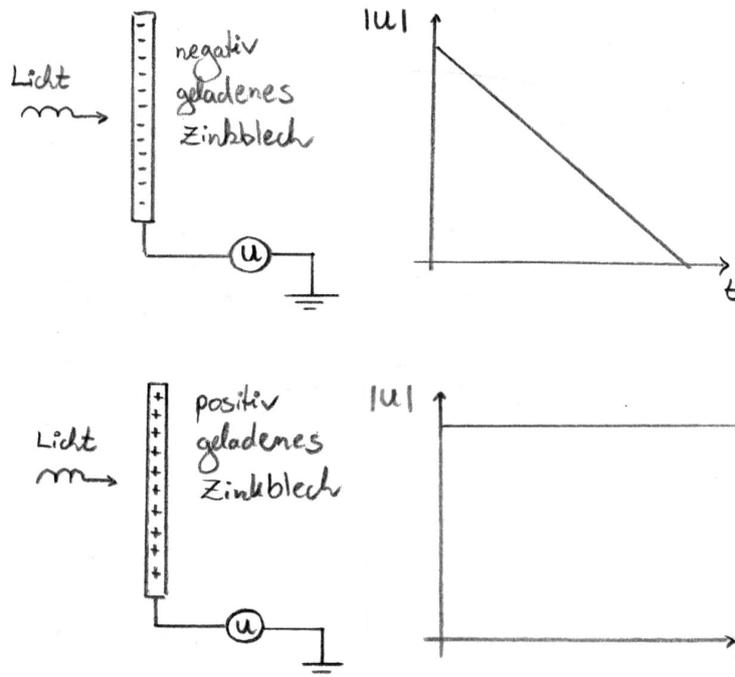
$$\Rightarrow \varepsilon = c \cdot p \Leftrightarrow m_0 = 0$$

Also  $p = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar|\vec{k}|$ .



### 5.1.7.2 Der Photoeffekt

Versuch (a).

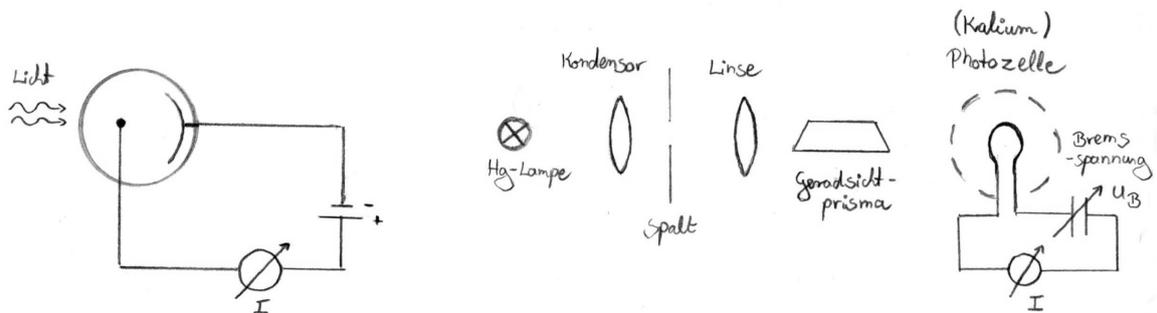


### Versuch.

Derselbe Versuch mit sichtbarem oder Gelblicht: auch bei negativ geladenem Zinkblech kein Abfall der Spannung

Interpretation: UV-Licht löst Elektronen aus dem Blech heraus.

**Versuch (b).** Quantitativ mit Photozelle.  
Vorlesungsversuch



Farbe	Bremsspannung	$\lambda$ [nm]	$\nu$ [ $10^{14} \frac{1}{s}$ ]
gelb	0,4 V	578	5,19
grün	0,4 V	548	5,49
blau	0,8 V	436	6,88
violett	0,95 V	405	7,41

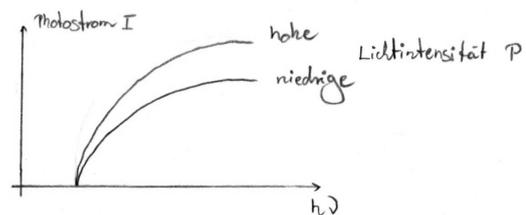
- Die Beschichtung der Kathode der Photozelle besteht aus einem Alkalimetall.

**Beobachtungen**

1. Empfindlich erst ab einer minimalen Photonenenergie (maximaler Wellenlänge)

$$E_{\text{grenz}} = \hbar\omega_{\text{grenz}} = h\nu_{\text{grenz}}$$

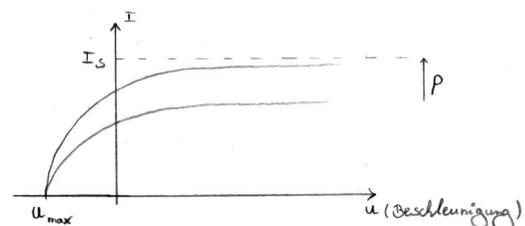
Die Grenzerie hängt nicht von der Intensität ab, sondern vom Material der Kathode.



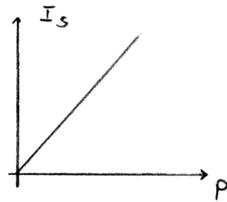
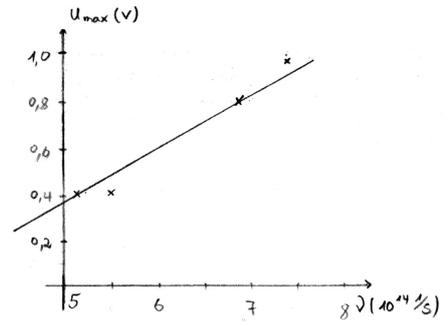
Grenzenenergien:

Material	$\epsilon$	$\lambda$
Natrium	2,28 eV	543 nm
Calium	4,48 eV	277 nm

2. Die Beleuchtung mit UV-Licht erzeugt einen Strom  $I$ .
3.  $I$  steigt mit  $U$  (Beschleunigungsspannung) bis zu einem Sättigungswert  $I_s$  (siehe Skizze).
4. Ab einer negativen Bremsspannung  $U_{\text{max}}$  wird der Stromfluss verhindert ( $I = 0$ ).
5.  $U_{\text{max}}$  hängt nicht von der Lichtintensität ab.



6.  $U_{\max}$  hängt allerdings linear von  $\nu$  ab.  
 $U_{\max}$  und  $U_A$  hängen vom Kathodenmaterial ab.
7. Die Steigung der Geraden hängt nicht vom Kathodenmaterial ab.
8. Der Sättigungsstrom  $I_S$  hängt linear von  $P$  ab.



### Interpretation

1. Photonen ab einer gewissen Energie lösen Elektronen aus der Kathode aus.
2. Ist  $U$  groß genug, gelangen alle Elektronen zur Anode. (Sättigungsstrom  $I_s$ )
3. Bei  $U_{\max}$  ist die Geschwindigkeit der Elektronen null:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = e|U_{\max}|$$

4.  $U_{\max}$  hängt nicht von  $P$  ab, was im Widerspruch zur klassischen Wellenvorstellung steht. ( $\rightarrow$  Photonen)
5.  $v_G$ : Austrittsarbeit  $W_A$  muss verrichtet werden, um Elektronen aus Metallen auszulösen.

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = e|U_{\max}| = h\nu - W_A$$

6. Bestimmung von  $h$  aus Steigung der Ausgleichsgeraden.

$$h = 6,636 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$$

### 5.1.8 Der Compton-Effekt

Experiment 1921, Compton (Nobelpreis 1927)

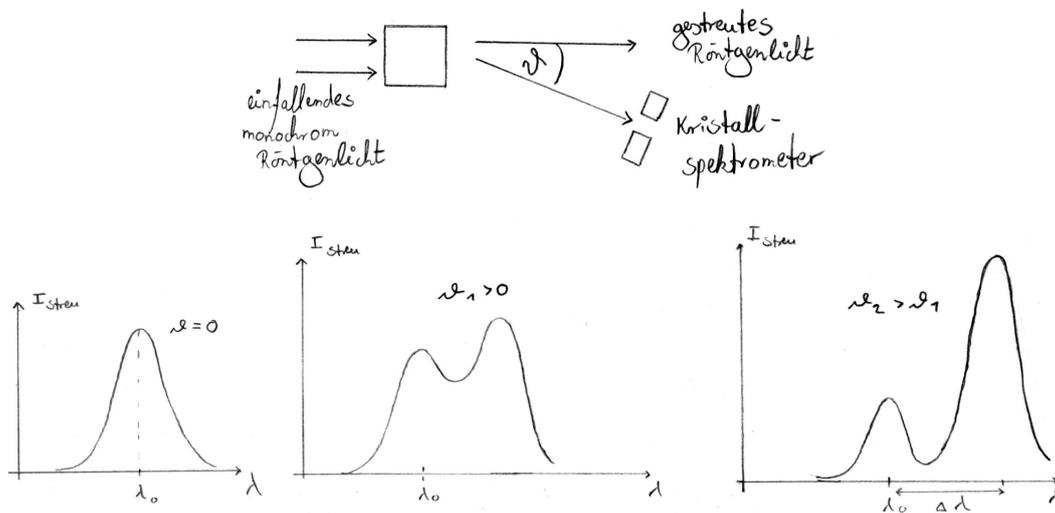
**Erinnerung:**

Photoeffekt: Vollständig inelastischer Stoß eines Photons an einem Elektron.  
 (nur zwei Stoßpartner betrachtet, da das Elektron gebunden war, d.h. der Festkörper kann Impuls aufnehmen oder abgeben kann, möglich).

Jetzt: Stoß zwischen fast freien Elektronen und Photonen (Festkörper kann keinen Impuls aufnehmen)

Zur Erfüllung von Energie- und Impulssatz müssen (mindestens) drei Stoßpartner vorhanden sein.

**Experimentelle Beobachtung** bei Röntgenbeugung an Festkörpern tritt zusätzlich eine spektral verschobene Linie auf



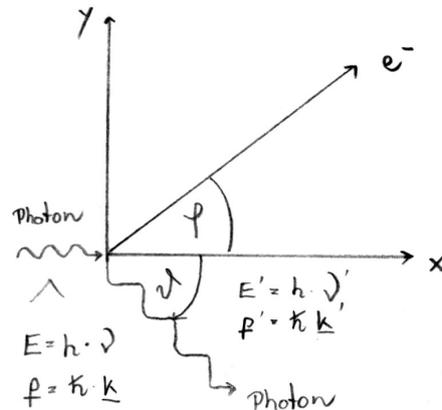
- Verschiebung stets zu größerem  $\lambda$
- Intensitätsanteil der verschobenen Linie wächst mit dem Streuwinkel  $\vartheta$
- Die Wellenlängendifferenz zwischen der unverschobenen und der verschobenen Linie  
 $\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos \vartheta)$   
 $(\lambda_c = 0,0042 \text{ nm})$

Vektoren

$$\begin{aligned} E &= mc^2 \\ \vec{p} &= m\vec{v} \end{aligned} \quad \text{relativistisch}$$

Annahme:

- Das Elektron ist vor dem Stoß in Ruhe
- Das Elektron ist schwach gebunden, d.h. Bindungsenergie  $\ll h\nu$



Energiesatz:

$$h\nu + m_0c^2 = h\nu' + mc^2$$

$$m = \gamma m_0; \quad \gamma = \left( \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Impuls:

$$x\text{-Richtung: } \frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \vartheta + mv \cos \varphi$$

$$= h \frac{\nu'}{c} \cos \vartheta + \beta c \gamma m_0 \cos \varphi$$

mit  $\beta = \frac{v}{c}$ .

$$y\text{-Richtung: } 0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \vartheta - \beta c \gamma m_0 \sin \varphi$$

Normierung der Energien auf Ruheenergie des Elektrons:

$$\alpha = \frac{h\nu}{m_0c^2}, \quad \alpha' = \frac{h\nu'}{m_0c^2}$$

$$(1): \quad \alpha + 1 = \alpha' + \gamma$$

$$(2) \cdot c: \quad \alpha = \alpha' \cos \vartheta + \beta \gamma \cos \varphi$$

$$(3) \cdot c: \quad 0 = \alpha' \sin \vartheta - \beta \gamma \sin \varphi$$

Nach Rechnung folgt:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1 + \alpha(1 - \cos \vartheta)}$$

Kehre zurück zu physikalischen Größen

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos \vartheta)}$$

Comptonverschiebung.

**Sonderfälle:**

- für  $a \ll 1$  ( $h\nu < m_0c^2$ ) folgt  $h\nu' \approx h\nu$  kaum Frequenzverschiebung: Tomsonstreuung.
- Für  $\alpha \gg 1$  und  $\vartheta$  nicht zu klein folgt

$$h\nu' \approx \frac{m_0c^2}{1 - \cos \vartheta}$$

d.h.  $\Delta\nu$  hängt von  $\vartheta$  ab, nicht von  $\nu$ .

Übliche Notation: Übergang auf Wellenlängen

$$\begin{aligned} \Delta\lambda = \lambda' - \lambda &= \frac{hc}{h\nu'} - \frac{hc}{h\nu} = \frac{hc}{m_0c^2}(1 - \cos \vartheta) \\ &= \frac{h}{m_0c}(1 - \cos \vartheta) \\ &= \lambda_c(1 - \cos \vartheta) \end{aligned}$$

$\lambda_c$ : Comptonwellenlänge des Elektrons.

**Bemerkung 5.1.15.**

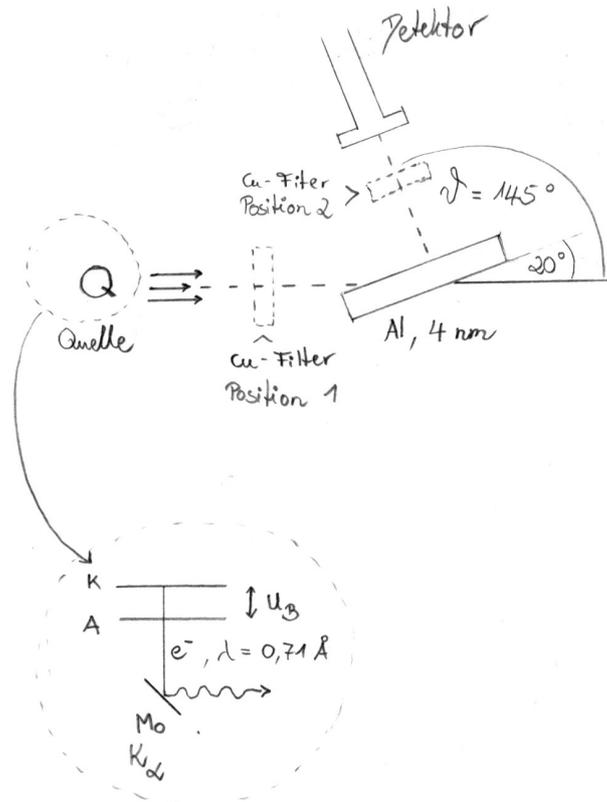
1. Röntgenquant mit  $\lambda = \lambda_c$  hat die Energie  $\varepsilon = h\nu_c = m_0c^2$  gleich der Ruheenergie des Elektrons.
2.  $\Delta\lambda$  hängt nicht von  $\lambda$  ab.
3. Man kann auch  $\lambda_{c,\text{Proton}}$  definieren mit  $m_{op}$  statt  $m_0$   
Wert:  $\lambda_{c,\text{prot}} = 1,32 \text{ fm} = 1,32 \cdot 10^{-15} \text{ m}$

**Versuch (Comptonstreuung).**

**Versuchsaufbau:** Röntgenstrahlen werden an einer Aluminiumprobe (fast freie Elektronen) gestreut, unter den Winkel  $\vartheta$  austretende Photonen werden gezählt.

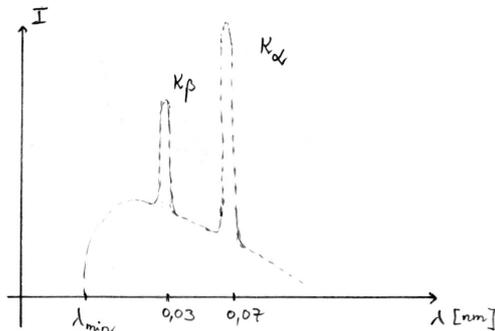
Idee des Versuchs nach Pohl:

$\lambda$ -Messung ist schwierig, deshalb Zählen der Photonen nach Durchgang durch einen Filter mit Wellenlängenabhängiger Transmission.

**Durchführung:**

1. Messe  $R_0$  ohne Kupferfilter,  $t = 60$  s. Ergebnis: 1,78 Ereignisse pro Sekunde, 107 counts.
2. Messe  $R_1$  mit Kupferfilter in Position 1,  $t = 600$  s. Ergebnis: 0,636 Ereignisse pro Sekunde, 382 counts.
3. Messe  $R_2$  mit Kupferfilter in Position 2,  $t = 600$  s. Ergebnis: 0,464 Ereignisse pro Sekunde, 279 counts.
4. Untergrund ohne Röntgenquelle,  $t = 600$  s. Ergebnis: 0,204 Ereignisse pro Sekunde, 123 counts.

**Röntgenquelle:** Erzeugung von Röntgenstrahlen: Hochenergetische Elektronen werden auf eine Festkörper geschossen. Dadurch werden Photonen ausgesandt (Erklärung später)



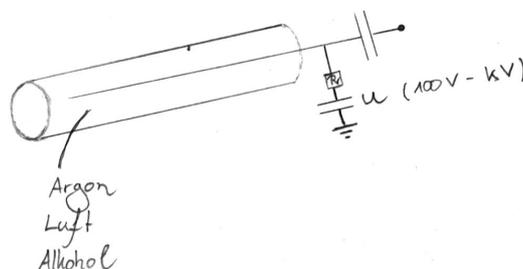
- Materialabhängige scharfe Linien über breitem Hintergrund, hier: Molybdän,  $K_\alpha$ -Linie mit  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$   
 Röntgenspektrum (Wilhelm Röntgen, Nobelpreis 1901)  
 Linien: charakteristische Strahlung, Anregungen in der Atomhülle.  
 Bremsstrahlung: Umkehrung des Photoeffekt, Elektronen verlieren Energie:  
 Grenzfrequenz  $\nu_{\max}$  oder  $\lambda_{\min}$

$$eU_B = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

$U_B$ : Beschleunigungsspannung der Röhre hier:

$$U_B = 30 \text{ kV}$$

**Detektor:**



1. Leuchtschirm
2. Photoplatte
3. Photozelle
4. Zählrohr

Einfall ionisierender Strahlung setzt Ionisation in Gang, die einen Stromimpuls erzeugt.

Idee dieses Experiments:

Die Transmission  $T$  des Kupferfilters ist  $\lambda$ -abhängig: Sie sinkt mit zunehmender Wellenlänge. (vgl. Kupfer ist für sichtbares Licht nicht transparent)

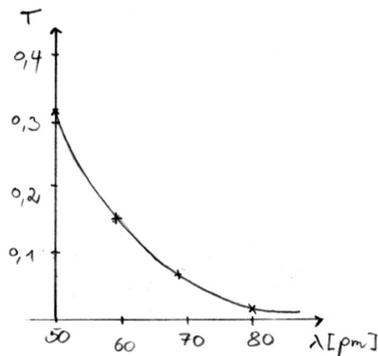
Annahme: Die  $T(\lambda)$ -Abhängigkeit ist bekannt. Wenn also mit Filter in Position 2 weniger

Ereignisse gezählt werden als mit Filter in Position 1, dann hat durch die Streuung am Aluminiumkörper die Wellenlänge zugenommen.

Aus den Zählraten  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_0$  werden die Transmission  $T_1$  (vor der Streuung) und  $T_2$  (nach der Streuung) ermittelt.

$$T_1 = \frac{R_1 - R}{R_0 - R}, \quad T_2 = \frac{R_2 - R}{R_0 - R}$$

Daraus bestimmen wir  $\frac{T_1}{T_2}$ , dann  $T_2(\lambda)$  und schließlich  $\lambda$  aus  $T(\lambda)$  und  $\Delta\lambda$ .



$$T_1 = 0,274112, \quad T_2 = 0,164975$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = 52,533 \text{ pm}, \quad \lambda_2 = 59,252 \text{ pm} \Rightarrow \Delta\lambda = 6,718 \text{ pm}$$

Fehler: 1,7324 pm.

Literaturwert

$$\Delta\lambda = \lambda_c (1 - \cos \vartheta) = 4,4 \text{ pm}$$

$$\vartheta = 145^\circ$$

## 5.1.9 Elektronenbeugung

### 5.1.9.1 Die de Broglie-Wellenlänge

Für Photonen:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

$m$ : Masse des Teilchens,

$v$ : Geschwindigkeit des Teilchens.

Verallgemeinerung für massebehaftete Teilchen wie Elektronen:

$$\lambda = \frac{h}{p} \text{ de Broglie-Wellenlänge (1924)}$$

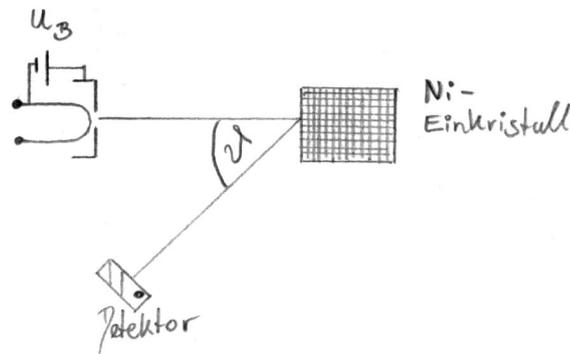
Z.B. Elektronen mit 5000 eV Energie  $\Rightarrow \lambda = 0,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , was den typischen Gitterabständen im Festkörper oder der typischen Wellenlänge von Röntgenstrahlen entspricht. D.h. man kann Kristallstrukturen durch Beugung (Bragg-Bedingung) analysieren, dies ist auch mit Elektronen der entsprechenden Energie möglich.

### 5.1.9.2 Davisson—Germer—Experiment

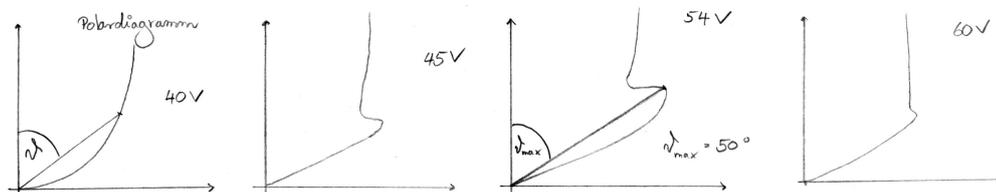
Experimente 1919–1927, Nobelpreis 1937

Versuch (Reflexion langsamer Elektronen (50–100 eV) an Kristallen).

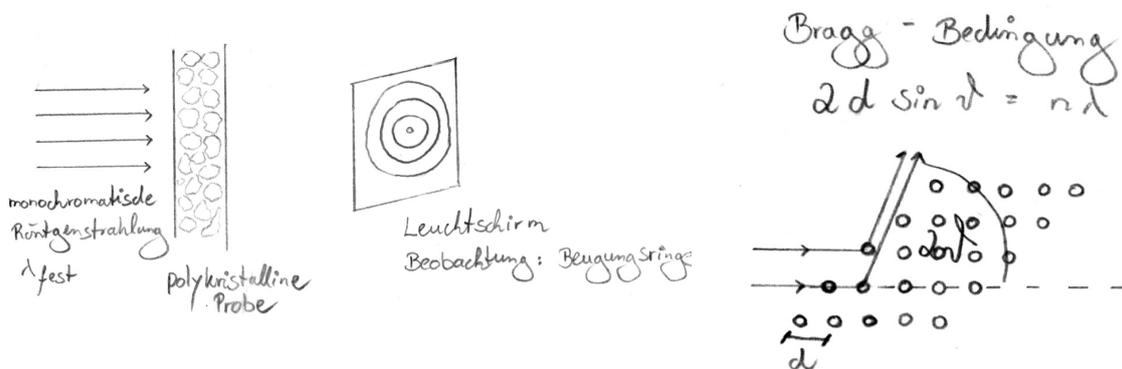
Beobachtung:



- Es treten Maxima und Minima der Intensität auf (vgl. Interferenz).
- Die Extrema hängen ab von der Geschwindigkeit der Elektronen, der Kristallorientierung und dem Streuwinkel  $\vartheta$ .



### 5.1.9.3 Debye—Scherrer—Verfahren



polykristalline Probe; monochromatische Röntgenstrahlung,  $\lambda$  fest; auf dem Leuchtschirm beobachtet man Kreisringe.

Erinnerung: Bragg-Bedingung

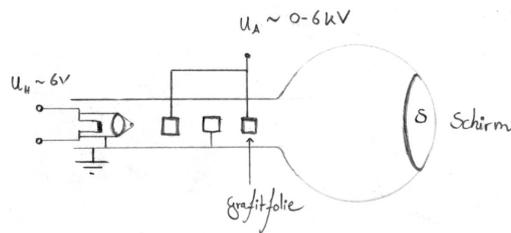
$$2d \sin \vartheta = n\lambda$$

Gangunterschied  $n\lambda$ : Konstruktive Interferenz.

Wenn die Probe polykristallin ist:

Rotationssymmetrie, d.h. bei konstruktiver Interferenz bekommt man einen hellen Ring mit Öffnungswinkel  $2\vartheta$ , falls es mehrere charakteristische Abstände gibt, sieht man mehrere Ringe.

**Versuch (Elektron-Beugung an Graphitfolie).**  
(polykristallin)



Geometrie:  $\tan 2\vartheta = \frac{R}{L} \approx \sin 2\vartheta \approx 2 \sin \vartheta = \frac{n\lambda}{d}$   
 $n = 1: \lambda = \frac{d}{L}R$

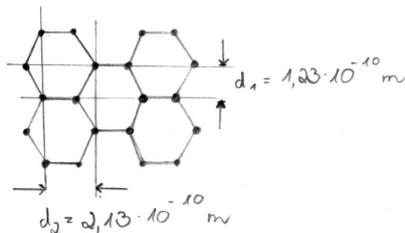
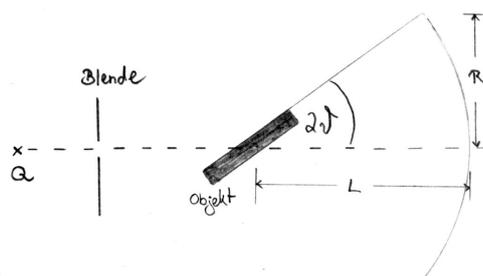
Berechnung von  $\lambda$  aus de Broglie-Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}; \quad \frac{1}{2}mv^2 = eU_A$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU_A}} \approx \sqrt{\frac{150}{U_A}} = 10^{-10} \text{ m}$$

$U_A$  in Volt

Netzebenenabstände in Graphit:

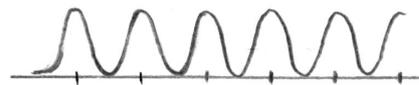
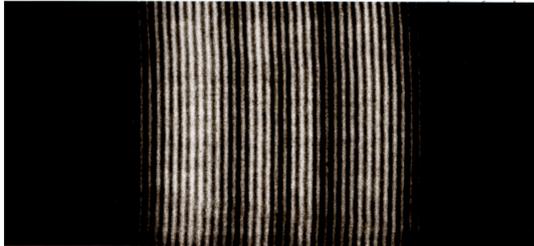
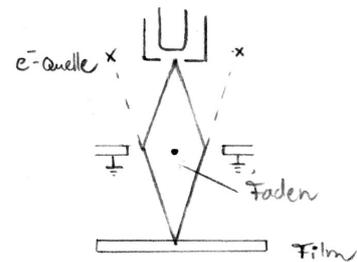


**Folie:** Doppelspaltversuch mit Elektronen

Möllenstedt, 1956

Spannung zwischen Glasfäden und Gegenelektroden erzeugt zwei virtuelle Elektronenquellen in  $X$ .

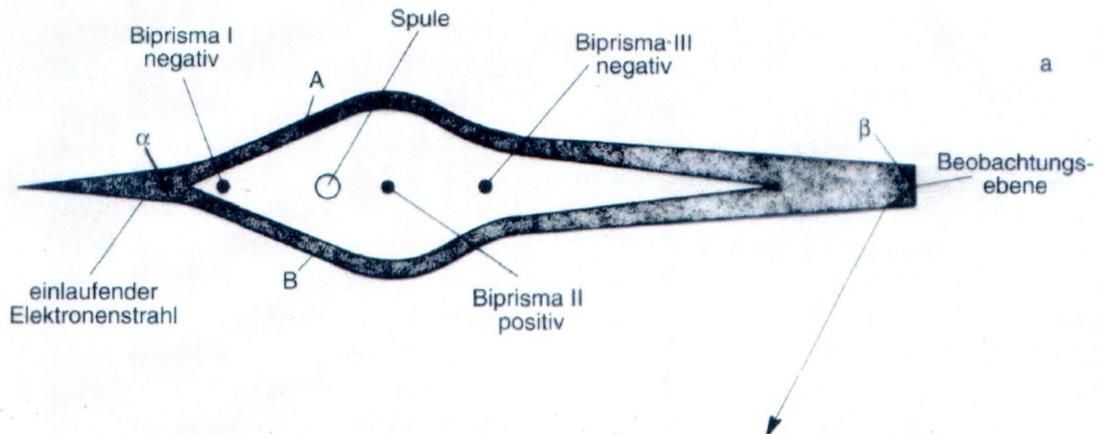
Beobachtung: Doppelspaltinterferenzmuster.

**Exkurs: Aharonov-Bohm-Effekt**

Erweiterung des Möllenstedt-Experiments durch Mangnetspule

senkrecht zur Ebene, in der sich die Elektronen bewegen

(siehe Abbildung). Die Elektronen spüren aber nicht das magnetische Feld der Spule (es existiert ja nur im inneren der unendlich lange Spule), wohl aber das Vektorpotential  $\vec{A}$ , das bei der gewählten Geometrie eine Komponente parallel bzw. antiparallel zur Bewegungsrichtung der Elektronen besitzt.

**Experimentelle Beobachtung:**

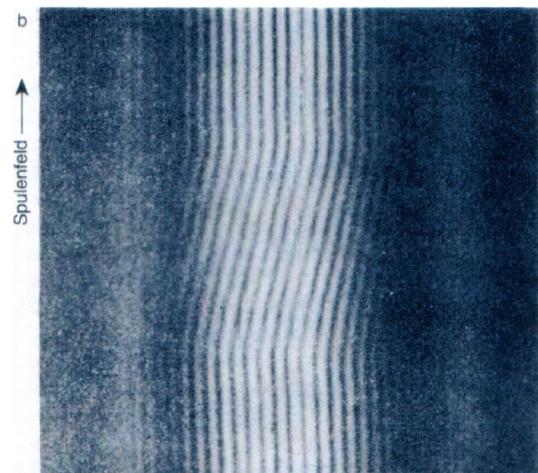
Die Interferenzstreifen verschieben sich, wenn das Magnetfeld angeschaltet wird.

**Interpretation:**

Das Vektorpotential hat eine echte physikalische Bedeutung (nicht nur Hilfskonstrukt).

**Quantitativ:**

Der magnetische Fluss durch die von den Elektronen umschlossene Fläche bestimmt die Phase der Elektronenwellen.



## 5.2 Welle-Teilchen-Dualismus

### 5.2.1 Interferenzexperimente mit Teilchen und Wellen

#### Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Beobachtungen

Ausgangspunkt: Elektronenbeugungsexperimente, später Interferenzbeobachtungen an Atomen und Molekülen.

Z.B. Helium (Stern et. al. 1931)

Neutronen (Standard-Analyseverfahren in der Festkörperphysik)

C60 (Zeilinger et. al. 1995)

Erinnerung:

Drei wichtige Experimente zum Teilchencharakter des Lichts: Hohlraumstrahlung, Photoeffekt und Comptoneffekt.

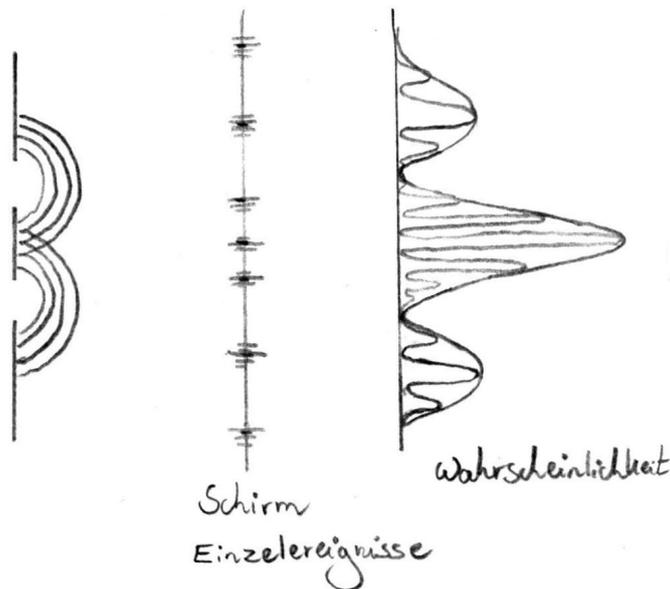
Aber: Durch die Maxwell-Gleichungen ist auch der Wellencharakter des Lichts belegt.

Neu:

Interferenz mit Teilchen.

Welche Größe entspricht der Intensität einer Welle?

Das Beugungsmuster entspricht der Häufigkeitsverteilung der Einzelereignisse.



### 5.2.2 Wellenpakete und Heisenbergsche Unschärferelation

#### 5.2.2.1 Unschärferelation

Wie lässt sich die Lokalisierung von Teilchen im Wellenbild beschreiben?

Superposition (gezeigt durch Beugungsexperimente, Huygenssches Prinzip).

Betrachte ebene Welle  $\psi(\vec{r}, t)$

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{k} \tilde{F}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(\vec{k})t)}$$

wobei  $\tilde{F}(\vec{k})$  die dreidimensionale Fourier-Transformierte von  $\psi(\vec{r}, 0)$  und  $\hbar\omega(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$ .

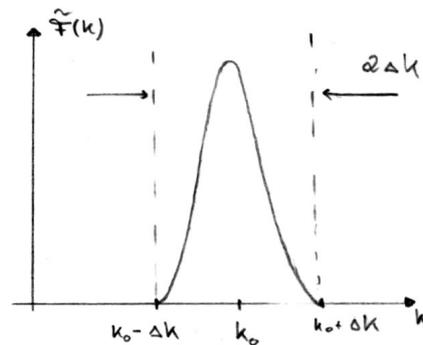
Betrachte jetzt speziell den eindimensionalen Fall.

$$\psi(x, t) = \int dk \tilde{F}(k) e^{i(kx - \omega t)}$$

Untersuche das Verhalten von  $\psi(x, t)$  im Zusammenhang mit Bewegung von lokalisierten Teilchen.

Wähle  $\tilde{F}(k) = 0$  außerhalb des Intervalls

$$[k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k]$$

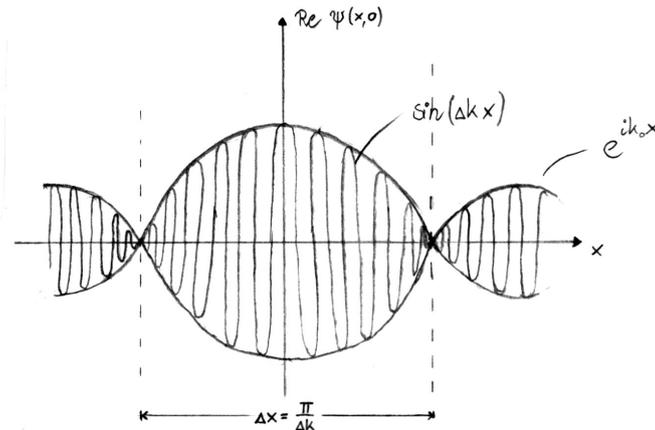


Wähle zum Beispiel

$$\tilde{F}(k) = \begin{cases} F(k_0) & \text{für } k \in [k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Setze zunächst  $t = 0$ :  $k' = k - k_0$

$$\begin{aligned} \psi(x, 0) &\sim F(k_0) e^{ik_0 x} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} dk' e^{ik' x} \\ &= F(k_0) e^{ik_0 x} \frac{2 \sin(\Delta k x)}{x} \end{aligned}$$



D.h.  $\psi(x, 0) \neq 0$  nur für  $|x| \lesssim \Delta x$  mit

$$\Delta x \cdot \Delta k \gtrsim 1$$

### Grenzfälle

1. Ebene Welle  $\Delta k = 0 \rightarrow \Delta x = \infty$
2. punktförmig lokalisiertes Teilchen:  $\Delta x = 0 \rightarrow \Delta k \rightarrow \infty$

### Bemerkung 5.2.1.

$\Delta x \cdot \Delta k_x \gtrsim 1$  ist allgemeine Eigenschaft der Fouriertransformation

**Folge:** Unschärferelation (Unbestimmtheitsrelation)

Lokalisierung von Teilchen im Ort ( $\Delta x$  klein) hat „unscharfen“ Impuls  $p_x$  zur Folge

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

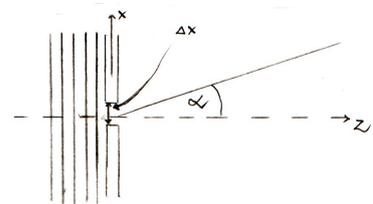
- Ort und Impuls sind nicht gleichzeitig scharf messbar.
- Ort und Impuls sind komplementäre Größen.

### Beispiel 5.2.2.

#### Ortsmessung

Messung von  $x$  mit Genauigkeit  $\Delta x$ .

Es gilt:  $\lambda = \frac{2\pi}{k_z}$ .



Aus der Beugung ist bekannt, dass eine typische Breite des Beugungsbildes

$$\alpha \approx \frac{\Delta k_x}{k_z} \approx \frac{\lambda}{\Delta x} \Rightarrow \Delta k_x \gtrsim \frac{1}{\Delta x} \text{ oder } \Delta p_x \gtrsim \frac{\hbar}{\Delta x}$$

**Energie-Zeit-Unschärferelation** Betrachte einen sehr langen Wellenzug mit wohldefinierter Frequenz  $\omega$ . Wie lange muss man messen, um  $\omega$  mit der Genauigkeit  $\Delta\omega \ll \omega$  zu bestimmen?



Erinnerung an IK III: Überlagerung von zwei Wellen mit Frequenz  $\omega$  und  $\omega + \Delta\omega$  sind dann unterscheidbar nach  $N$  Perioden

$$N \approx \frac{\omega}{\Delta\omega} \Rightarrow \text{Messbarkeit } \Delta t \geq \frac{N}{\omega} \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta t \cdot \Delta\omega \gtrsim 1} \quad \text{oder} \quad \boxed{\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim \hbar}$$

### 5.2.2.2 Interferenz und „Welcher-Weg“-Information

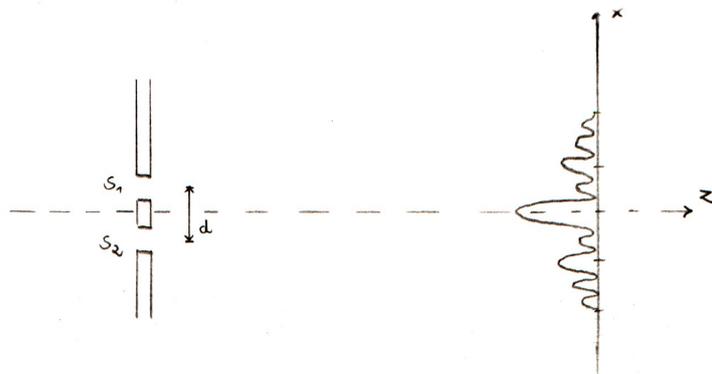
Betrachte Doppelspalt-Interferenz-Experiment mit Elektronen oder anderen Materiewellen.

Einfachspalt:

Breites Beugungsbild

$$\alpha \approx \frac{\Delta k_x}{k_z}, \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda_{e^-}}$$

$$\Rightarrow \alpha \approx \frac{\lambda_{e^-}}{\Delta x} \quad \text{1. Beugungsminimum}$$



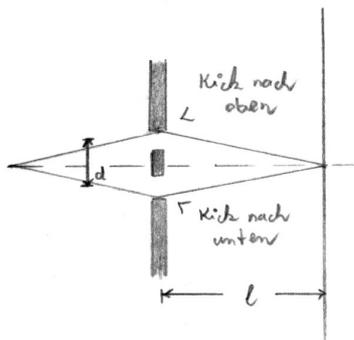
Doppelspalt:

1. Nebenmaximum unter dem Winkel  $\alpha' = \frac{\lambda_{e^-}}{d}$

Messung: „Welcher Weg“:

- Beobachtung des Elektrons zum Beispiel durch eine Lichtquelle hinter den Spalten und Abbildung des Lichtsignals in einem Mikroskop („Heisenberg-Mikroskop“)
- Messung des Impulsübertrags auf den Doppelspalt (Feynman)  
Impuls der Spalte muss mit der Genauigkeit

$$\Delta p'_x \approx p_z \frac{d}{e}$$



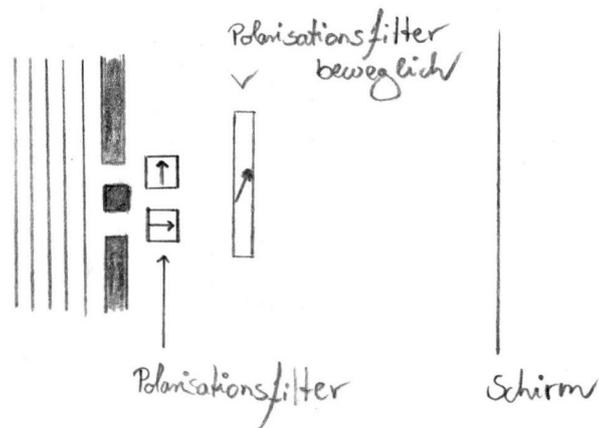
Unschärferelation der  $x$ -Position des Spalts

$$\Delta x' \cdot \Delta p'_x \approx \hbar$$

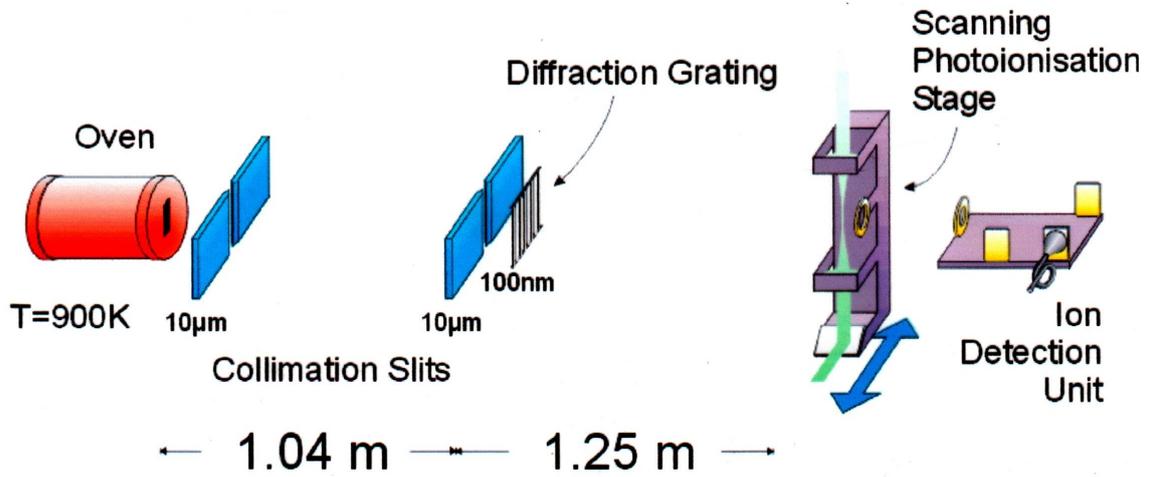
$$\Rightarrow \Delta x' \approx \frac{\hbar e}{p_z \cdot d} \approx \lambda_e \frac{e}{d} = \alpha' \cdot e$$

Entspricht der Verschiebung des Beugungsmusters ins erste Nebenmaximum, also einer Verschmierung des Interferenzbildes.

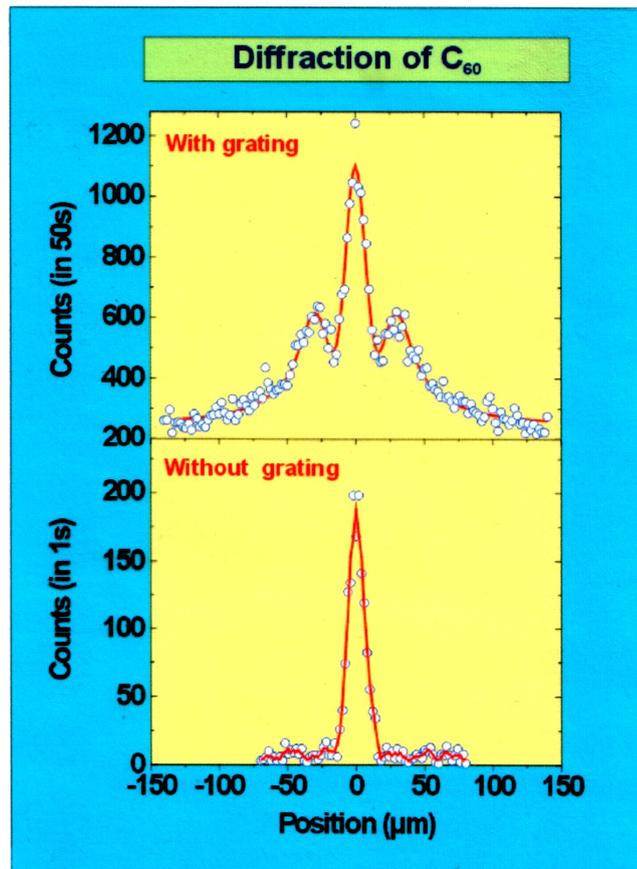
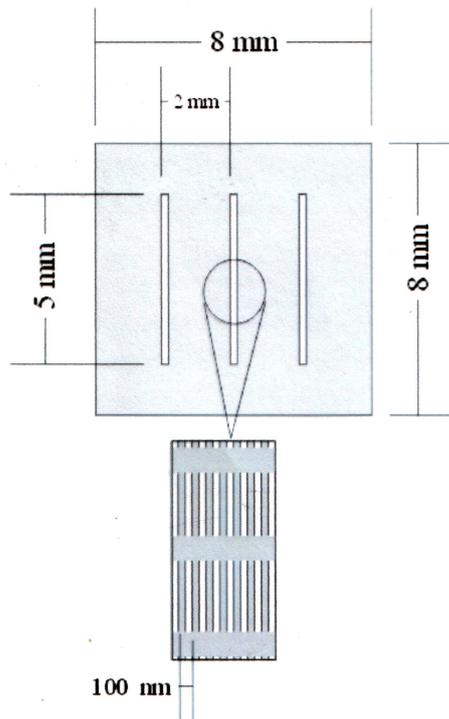
- c) Welcher-Weg-Experimente ohne Impulsübertrag, z.B. Polarisationsrichtung der Photonen bei optischem Interferenzexperiment.



Doppelspaltexperiment mit  $C_{60}$ -Molekülen



Pressure  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  mbar



Fazit 5.2.3.

Alle Experimente bestätigen die Komplementarität.

## 5.3 Die Schrödinger (Wellen-)Gleichung

### 5.3.1 Wellenfunktion und ihre Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Um Welleneigenschaften (z.B. Interferenz) von Teilchen zu beschreiben, wird die Gleichung für  $\psi(\vec{r}, t)$  (Wellenfunktion) gesucht. Aufbauend auf den Postulationen:

- (i) Die Gleichung soll linear in  $\psi$  sein  
 $\Leftrightarrow$  Superpositionsprinzip (hat Interferenz zur Folge) ( $\psi_1$  und  $\psi_2$  seien Lösungen,  $\Rightarrow \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2$  ist Lösung.)
- 1. Soll Differentialgleichung von 1. Ordnung in  $t$  sein (nur  $\partial_t\psi$ ).  
 Damit Kenntnis von  $\psi(\vec{r}, t = t_0)$  genügt, um  $\psi(\vec{r}, t)$  für  $t \geq t_0$  zu bestimmen (Anfangswertproblem)  
 (Problem für relativistische Quantentheorie)
- (iii) Korrespondenzprinzip:  
 Klassischer Grenzfall („ $\hbar \rightarrow 0$ “, genaueres später) muss mit klassischer Mechanik übereinstimmen. (Wie geometrische Optik Grenzfall der elektromagnetischen Wellengleichung ist).

zu (iii) Experiment: Teilchen mit Impuls  $\vec{p}$  hat Wellenvektor  $\vec{k}$ ,  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , mit Energie  $E$ , hat Frequenz  $\omega$ , mit  $E = \hbar\omega$ ;  
 Aus der Mechanik wissen wir: freies Teilchen:  $E = \frac{p^2}{2m}$

**Zuerst:** Bedeutung von  $\psi$ ?

**Axiom I** Der Zustand eines Teilchens (Systems) kann durch (komplexwertige)  $\psi(\vec{r}, t)$  beschrieben werden.

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$$

ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte ( $\rho \geq 0$ ), so dass

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r \text{ die Wahrscheinlichkeit ist,}$$

dass das Teilchen zur Zeit  $t$  im Volumenelement  $d^3r$  um den Ort  $\vec{r}$  zu finden ist.

**Erinnerung 5.3.1.** Doppelspalt

Die Normierung muss zeitlich erhalten sein (weil wir 1 Teilchen betrachten).

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = N = \text{const.}$$

mit  $N \stackrel{!}{=} 1$  typische Normierung (Normierung auf ein Teilchen)

Damit  $N < \infty$  gilt, muss  $\psi(\vec{r}, t)$  quadratintegrabel sein, also „ $r^2 |\psi(r, t)|^2 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ “ ( $\psi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$  schnell genug), was wir im folgenden annehmen wollen.

**Bemerkung 5.3.2.**

Die Bedingung  $\int d^3r |\psi|^2 = 1$  schränkt die Schrödinger-Gleichung weiter ein.

Z.B. folgt daraus das Postulat

(iv) Die Schrödinger-Gleichung ist eine homogene Differentialgleichung.

Zeitliche Konstanz der Norm muss noch genauer diskutiert werden.

### 5.3.2 Schrödinger-Gleichung für freies Teilchen, ebene Wellen und Wellenpakete

Betrachte allgemeines Wellenpaket

$$\underline{\psi(\vec{r}, t)} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \varphi(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(k)t)}$$

mit  $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\text{mit } \varphi(\vec{k}) = \int d^3r e^{-i\vec{k}\vec{r}} \underline{\psi(\vec{r}, t=0)}$$

damit also  $\psi(\vec{r}, t > 0)$  bestimmen aus  $\psi(\vec{r}, t = 0)$ .

Weil  $E = \hbar\omega$  und  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  Dispersionsrelation der de Broglie Welle.  $\left(E = \frac{p^2}{2m}\right)$  berechne

$$i\hbar\partial_t \psi(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \underbrace{\hbar\omega}_{\text{Energie}} \varphi(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

$$-i\hbar\nabla \psi(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \underbrace{\hbar\vec{k}}_{\text{Impuls}} \varphi(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

zweimaliges Anwenden vom Differentialoperator  $(-i\hbar\nabla)$

$$\Rightarrow (-i\hbar\nabla)^2 = -\hbar^2(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) = -\hbar^2\nabla^2 = -\hbar^2 \text{div grad} = -\hbar^2\Delta$$

$$-\hbar^2\nabla^2 \psi(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \underbrace{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{k}}_{\vec{p}^2} \varphi(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

wegen  $E = \frac{p^2}{2m}$

$$\Rightarrow \boxed{i\hbar\partial_t \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t)}$$

$t$ -abhängige Schrödinger-Gleichung für freies Teilchen.

Spezielle Lösung: ebene Wellen

$$\psi \sim n e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(k)t)}$$

mit  $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$

Allgemeine Lösung: Wellenpaket (Superposition von ebenen Wellen)

**Bemerkung 5.3.3.**

- Ansatz: monochromatische Wellen

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-i\omega_0 t} \psi(\vec{r})$$

ergibt die Helmholtzgleichung

$$(k_0^2 + \nabla^2)\psi(\vec{r}) = 0 \text{ mit } k_0 = \sqrt{\frac{2m\omega_0}{\hbar}}$$

die Interferenz, Beugung, Streuung, ... enthält (siehe Optik).  
(Der Wellencharakter von Teilchen wird also gut beschrieben)

- Ein allgemeines eindimensionales Wellenpaket wird in Aufgabe 24 diskutiert für den Spezialfall eines dreidimensionalen Gaußschen Paketes

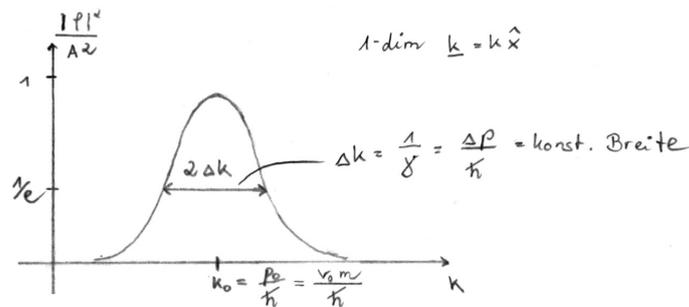
$$\varphi(\vec{k}) = A \cdot e^{-\frac{\gamma^2}{2}(\vec{k}-\vec{k}_0)^2}$$

$A$  dient der Normierung.

Eindimensional:  $\vec{k} = k\hat{x}$

$$\Delta k = \frac{1}{\gamma} = \frac{\Delta p}{\hbar} = \text{const (Breite)}$$

$$k_0 = \frac{p_0}{\hbar} = \frac{v_0 m}{\hbar} \text{ (Maximum)}$$



Damit ergibt sich für den Schwerpunkt des Pakets

$$\langle \vec{r}_t \rangle := \int d^3 r r \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \vec{v}_0 t; \quad \vec{v}_0 = \frac{\hbar \vec{k}_0}{m}$$

und die Breite

$$\langle \Delta r_t^2 \rangle := \int d^3 r (r^2 - \langle r_t^2 \rangle) |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{3}{2} \left[ \gamma^2 + \left( \frac{\Delta p t}{m} \right)^2 \right]$$

Wegen Isotropie gilt

$$\langle \Delta r_t^2 \rangle = 3 \langle \Delta x_t^2 \rangle$$

**Bemerkung 5.3.4.**

- Nachtrag Gauß'sches Wellenpaket

$$\varphi(\vec{k}) = A \exp\left(-\frac{\gamma^2}{2}(\vec{k} - \vec{k}_0)^2\right)$$

$$\langle p_t \rangle = \hbar \vec{k}_0$$

$$\text{und } \langle \Delta p_t^2 \rangle = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} (\vec{p} - \hbar \vec{k}_0)^2 \underbrace{\left| A e^{-\frac{\gamma^2}{2}\hbar(\vec{p}-\hbar\vec{k}_0)^2} e^{-\frac{it}{\hbar}E(\vec{p},t)} \right|^2}_{|\varphi(\vec{p},t)|^2}$$

$$= 3 \left(\frac{\hbar}{\gamma}\right)^2 = \text{const.}$$

Also Unschärferelation:

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta p_x t}{m\gamma}\right)^2}$$

- Unschärferelation

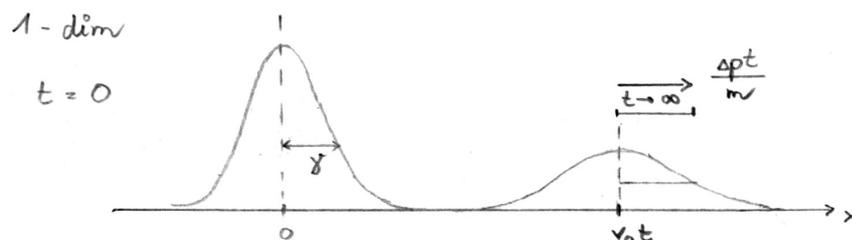
$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{3} \langle \Delta r_t^2 \rangle}$$

$$\Rightarrow \Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar \gamma}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta p t}{\gamma m}\right)^2} \geq \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta p t}{\gamma m}\right)^2}$$

$$t = 0: \quad \Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

- Vergleich mit klassischem Teilchen:

- $\vec{r}(t) = \vec{v}_0 t$  stimmt überein.
- Wellenpaket zerläuft (d.h.  $\Delta x(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta p}{m} t$ ), da eine Verteilung von Impulsen  $\Delta p$  vorliegt.



Unterschied zur klassischen Physik: Wellenfunktion kann als klassisches Teilchen nur interpretiert werden, solange  $\Delta x(t)$  vernachlässigbar ist.

(Zum Beispiel für  $\alpha$ -Teilchen mit  $\langle \Delta r_t^2 \rangle / 3 \approx (10^{-14} \text{ m})^2$  wird  $\langle \Delta r_t^2 \rangle \approx 2 (10^{-14} \text{ m})^2$  bei  $t = t^*$  mit  $\frac{\Delta p t^*}{m\gamma} = 1$  also für  $t^* \approx 10^{-20} \text{ sec.}$ )

Für Streuproblem (Rutherford) fliegt das  $\alpha$ -Teilchen mit  $v_0 \approx \frac{c}{30}$

Distanz  $v_0 t^* \approx 10^{-13} \text{ m}$

Also folgt der Stoß von  $\alpha$ -Teilchen an Kernen ( $r_K \approx 10^{-14} \text{ m}$ ) der klassischen Trajektorie.

– Normierung der ebenen Wellen  $\sim e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$  ist unklar,

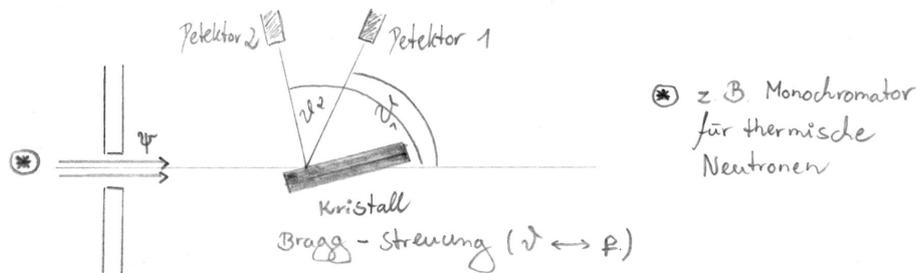
$$\text{da } \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \underbrace{\left| e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \right|}_{=1} \rightarrow \infty$$

(Lösung später)

Ebene, monochromatische Wellen sind Idealisierung. Reale Wellen sind Wellenpakete, die normierbar sind. Weiterhin wird  $\psi(r)$  quadratintegrierbar angenommen!

### 5.3.3 Impulsverteilung, Impulsoperator und Impulserwartungswert

#### 5.3.3.1 Impulsmessung und Wahrscheinlichkeitsverteilung für Teilchenimpulse



Teilchen fallen ein mit wohldefiniertem Impuls  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , Bragg-Streuung am Kristall ( $\vartheta \leftrightarrow \vec{p}$ )

Betrachte

$$\psi = c_1 e^{i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega(k_1)t)} + c_2 e^{i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega(k_2)t)}$$

Das Experiment sortiert  $\psi$  nach Teilwellen mit verschiedenen Impulsen  $\hbar k_1 = p_1$  und  $\hbar k_2 = p_2$ .

Bragg-Bedingung für beide Teilwellen ist unter verschiedenen Winkel  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  erfüllt.

Detektor 1 misst die Intensität  $\propto |c_1|^2$

Detektor 2 misst die Intensität  $\propto |c_2|^2$ . Die Bragg-Bedingung ist für beide Teilwellen unter verschiedenen Winkeln  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  erfüllt (s.o.).

Weil  $|\psi|^2 d^3r$  die Wahrscheinlichkeit ist, folgt angewendet auf die Detektoren:

Messvorschrift: Wiederhole die Messung mit sehr vielen Teilchen unter identischen Bedingungen,  $|c_i|^2 \propto \text{counts}$

$\Rightarrow$  Die  $|c_i|^2$  messen die Wahrscheinlichkeit, dass in der einfallenden Welle Teilchen mit dem Impuls  $\hbar k_i$  auftreten ( $i = 1, 2$ ).

Verallgemeinerung auf ein beliebiges Wellenpaket:

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

das bedeutet Ersetzung  $c_i \rightarrow \varphi(\vec{k})$

$$\varphi(\vec{k}) = \int d^3r e^{-i\vec{k}\vec{r}} \psi(\vec{r}, t=0)$$

gemäß den Fourier-Regeln.

In Analogie zu den  $|c_i|^2$  ist also  $|\varphi(\vec{k})|^2 \frac{1}{(2\pi)^3}$  die Wahrscheinlichkeitsverteilung für Wellenvektoren.

Die ortsabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho(\vec{r}, t) = (\psi(\vec{r}, t))^2$$

und die impulsabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\omega(\vec{p} = \hbar\vec{k}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\vec{p} = \hbar\vec{k}, t)|^2$$

sind also durch Fouriertransformation verknüpft.

$\omega(\vec{p}, t) d^3p$  ist die Wahrscheinlichkeit im Element  $d^3p$  um  $\vec{p}$  zur Zeit  $t$  Teilchen zu finden.

Fourier-Transformation:

$$\varphi(\vec{p}, t) = \int d^3r e^{(-i\vec{p}\vec{r}/\hbar)} \psi(\vec{r}, t)$$

Rücktransformation:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\vec{r}} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) \\ &= \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \varphi(\vec{p}, t) \end{aligned}$$

wobei  $\varphi(\vec{p}, t) = \tilde{\psi}(\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}, t)$

**Bemerkung 5.3.5.**

- $\tilde{\psi}$  bis auf Minuszeichen je nach Lust und Laune
- $t$ -Abhängigkeit ist hier einfach:

$$\varphi(\vec{p}, t) = e^{-iE(p)t/\hbar} \varphi(\vec{p})$$

- Normierung der Wahrscheinlichkeit folgt wegen der Parseval-Gleichung aus der von  $\rho = |\psi|^2$

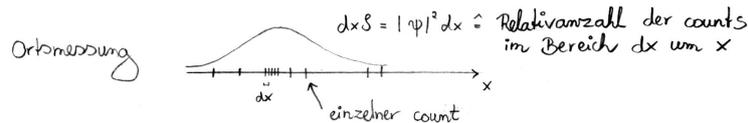
$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \stackrel{\varphi \leftrightarrow \psi}{=} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\vec{p}, t)|^2 = N = 1$$

### 5.3.3.2 Erwartungswerte

$$\langle \vec{r}_t \rangle = ?$$

Das einer Wellenfunktion  $\psi$  zugeordnete Teilchen besitzt im allgemeinen weder eine genaue Lage noch einen genauen Impuls. Das Messergebnis an einem einzelnen Teilchen ist nicht vorhersagbar.

Ortsmessung:



Messvorschrift: häufig wiederholte Ortsmessung unter identischen Bedingungen

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

ist die relative Anzahl von Ereignissen für einen Ort im Bereich  $x$  bis  $x + dx$   
 $\Rightarrow$  mittlere Position:

$$\langle x \rangle = \lim_{\# \text{ Teilchen} \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{\#} x_i}{\#} = \int_{-\infty}^{\infty} dx x |\psi(x, t)|^2$$

Im Experiment:

Mache das Experiment 500 mal.

Messe den Ort 500 mal, ergibt  $\langle x \rangle$  und  $\langle \Delta x^2 \rangle = \Delta x^2$

Messe den Impuls 500 mal, ergibt  $\langle p \rangle$  und  $\langle \Delta p^2 \rangle = \Delta p^2$

In der Theorie:

Breiten  $\Delta x$  und  $\Delta p$  Unschärfe:

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

### Impulsmessung

Analog  $\frac{|\varphi(p,t)|^2}{(2\pi\hbar)^3} dp$  ist die relative Anzahl von Messergebnissen für den Impuls im Bereich  $p$  bis  $p + dp$  und also

$$\langle p \rangle = \lim_{\# \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{\#} p_i}{\#} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^3} p |\varphi(p, t)|^2$$

In drei Dimensionen:

$$\langle \vec{r} \rangle = \int d^3r \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

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

**5.3.3.3 Orts- und Impulsoperator**

Aufgrund der Verknüpfung von  $\psi$  und  $\varphi$  in der Fourier-Transformation kann  $\langle \vec{p} \rangle$  auch aus dem Ortsintegral mit  $\psi$  bestimmt werden:

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \left[ \int d^3 r e^{i\frac{\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} \psi^*(\vec{r}, t) \right] p \underbrace{\left[ \int d^3 r' e^{-i\frac{\vec{p}\vec{r}'}{\hbar}} \psi(\vec{r}', t) \right]}_{=: X}$$

$$X = +i\hbar \int d^3 r' \psi(\vec{r}', t) \nabla_{r'} e^{-i\frac{\vec{p}\vec{r}'}{\hbar}} = -i\hbar \int d^3 r' e^{-i\frac{\vec{p}\vec{r}'}{\hbar}} \nabla_{r'} \psi(\vec{r}', t) + \underbrace{i\hbar \psi(\vec{r}', t) e^{-i\frac{\vec{p}\vec{r}'}{\hbar}} \Big|_{\text{Randterme } r \rightarrow \infty}}_{\rightarrow 0 \text{ weil } \psi(\vec{r}', t) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0 \text{ für Quadratintegrabilität}}$$

$$\Rightarrow \langle \vec{p} \rangle = \int d^3 r d^3 r' \psi^*(\vec{r}, t) (-i\hbar) \nabla_{r'} \psi(\vec{r}', t) \cdot \underbrace{\int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{i(\vec{p}(\vec{r}-\vec{r}')/\hbar)}}_{=\delta(\vec{r}-\vec{r}')} \text{ (Dirac-}\delta\text{-Funktion)}$$

$$\boxed{\langle \vec{p} \rangle = \int d^3 r \psi^*(\vec{r}, t) (-i\hbar \vec{\nabla}_r) \psi(\vec{r}, t)}$$

wobei  $\psi^*(\vec{r}, t) = (\psi(\vec{r}, t))^*$  (komplex konjugiert) und  $\varphi^*(\vec{r}, t) = (\varphi(\vec{r}, t))^*$  (komplex konjugiert).

Definition der Dirac-Funktion verwendet:

$$\int dt e^{i\omega t} = 2\pi\delta(\omega)$$

Alternative Rechnung nach IK III, ME 1 & 2

$$\int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\vec{p}, t) \vec{p} \varphi(\vec{p}, t) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \underbrace{\tilde{\psi}^*(\vec{k}, t)}_{(\text{FT}[\psi(\vec{r}, t)])^*} \underbrace{\hbar \vec{k} \tilde{\psi}(\vec{k}, t)}_{-i\hbar \text{FT}[\nabla \psi]}$$

$$\stackrel{\text{Parseval}}{=} \int d^3 r \psi^*(\vec{r}, t) (-i\hbar \vec{\nabla}) \psi(\vec{r}, t) = \langle p \rangle$$

Mit der ortsabhängigen Wellenfunktion  $\psi$  kann  $\langle \vec{p} \rangle$  also über Anwendung von  $(-i\hbar \nabla)$  (Differentialoperator, Impulsoperator) bestimmt werden. In Verallgemeinerung für eine beliebige Funktion  $f(\vec{p})$  des Impulses mit

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

$$\begin{aligned} \langle f(\vec{p}) \rangle &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\vec{p}, t)|^2 f(\vec{p}) \\ &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\vec{p}, t) \cdot \left[ f(0) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f}{\partial p_i} \Big|_{\vec{p}=0} p_i + \dots \right] \varphi(\vec{p}, t) \end{aligned}$$

$$\stackrel{\text{Parseval}}{=} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \left[ f(0) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f}{\partial p_i} \Big|_{\vec{p}=0} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial r_i}) + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial p_i \partial p_j} \Big|_{\vec{p}=0} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial r_i}) (\frac{\partial}{\partial r_j} (-i\hbar)) + \dots \right] \psi(\vec{r}, t)$$

$$\langle f(\vec{p}) \rangle \stackrel{\text{formal}}{=} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) f(-i\hbar \vec{\nabla}) \psi(\vec{r}, t)$$

mit  $f(-i\hbar \vec{\nabla})$  definiert durch die Taylorreihe.

Wiederum kann  $\langle f(\vec{p}) \rangle$  auch mit  $\psi(\vec{r}, t)$  gebildet werden.

Eine Anwendung:  $f(\vec{p}) = E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m}$

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \cdot \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi(\vec{r}, t)$$

Umgekehrt kann auch der Ortsmittelwert mit  $\varphi(\vec{p}, t)$  berechnet werden:

$$\langle \vec{r} \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \underbrace{\vec{r} \psi(\vec{r}, t)}_{\text{FT}[\vec{r}, \psi] = i \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \varphi(\vec{p}, t)}$$

$$\langle \vec{r} \rangle \stackrel{\text{Parseval}}{=} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\vec{p}, t) \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \varphi(\vec{p}, t)$$

analog:

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

( $g(i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{p}})$  durch Taylorreihe definiert)

**Fazit 5.3.6.** Der physikalische Zustand eines Teilchens (Systems) kann mathematisch beschrieben werden durch  $\psi(\vec{r}, t)$  Wellenfunktion im Ortsraum, oder  $\varphi(\vec{r}, t)$  Wellenfunktion im Impulsraum.

$\psi$  und  $\varphi$  sind verschiedene Darstellungen desselben Zustands;  $\psi$  und  $\varphi$  sind verknüpft durch eineindeutige Transformation (Fourier-Transformation)

Für  $r$ -abhängige Mittelwerte kann  $\vec{r}$  oder Funktion  $g(\vec{r})$  im Ortsraum (d.h. mit  $\psi$ ) oder  $(i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{p}})$  oder Funktion  $g(i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{p}})$  im Impulsraum (d.h. mit  $\varphi(\vec{p})$ ) gemittelt werden.

Umgekehrt für  $p$ -abhängige Mittelwerte kann  $\vec{p}$  oder Funktion  $\varphi(\vec{p})$  im Impulsraum (d.h. mit  $\varphi$ ) oder  $(-i\hbar \nabla)$  oder Funktion  $\varphi(-i\hbar \nabla)$  im Ortsraum (d.h. mit  $\psi$ ) gemittelt werden. Diese sogenannten Operatoren nehmen also unterschiedliche Formen im Orts- oder Impulsraum an, führen mit den zugehörigen Zustandsfunktionen  $\psi$  und  $\varphi$  aber zu denselben Erwartungswerten.

(Bem: Wird später verallgemeinert)

### 5.3.4 Observablen, Skalarprodukte und Operatoren

#### 5.3.4.1 Lineare Operatoren

Motivation ist der Ausdruck

$$\langle g(r) \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \underbrace{g(\vec{r})\psi(\vec{r}, t)}_{\text{Operator } g \text{ angewendet auf Wellenfunktion } \psi}$$

#### Definition 5.3.7.

Ein Operator  $A$  ist eine Vorschrift, die einer gegebenen Wellenfunktion  $\psi$  eine andere Wellenfunktion  $\chi$  zuweist

$$\boxed{\chi = A\psi} \quad (\chi, \psi \text{ Wellenfunktionen})$$

#### Beispiel 5.3.8.

- $A \hat{=} \text{Operator des Quadrierens}$

$$A\psi = \psi^2$$

- $A \hat{=} \nabla$  (Nablaoperator)

$$A\psi = \nabla\psi$$

$A$  ist ein linearer Operator, wenn für  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$  gilt:  
Aus  $\psi = \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2$  und  $A\psi_i = \chi_i$  ( $i = 1, 2$ ) folgt:

$$A\psi = \lambda_1 A\psi_1 + \lambda_2 A\psi_2 = \lambda_1\chi_1 + \lambda_2\chi_2$$

**Beispiel 5.3.9.** Lineare Operatoren sind zum Beispiel:

$\vec{r}$  Ortsoperator im Ortsraum

$\vec{p}$  Impulsoperator im Impulsraum

$(-i\hbar\nabla)$  Impulsoperator im Ortsraum

oder Funktionen  $f(\vec{p})$  und  $g(\vec{r})$  Funktionen im Impuls- oder Ortsraum.

#### Bemerkung 5.3.10.

Bis auf weiteres bleiben wir im Ortsraum.

Mit linearen Operatoren kann man „rechnen“, kann man andere lineare Operatoren bilden durch

1. Multiplikation mit einer Konstanten  $\lambda \in \mathbb{C}$

$$B := \lambda A$$

2. Addition

$$C = A + B$$

## 3. Verknüpfung

$$C = A \cdot B$$

ad 3.  $\chi = B\psi$ ,  $\chi' = A\chi$

$$\Rightarrow C\psi = A(B\psi) = A(\chi) = \chi'$$

**Bemerkung 5.3.11.**

Zur Diskussion von Operatoren muss immer beachtet werden, dass sie auf Funktionen angewendet werden.

**Wichtig:** Im allgemeinen gilt:  $\boxed{AB \neq BA}$ .

**Definition 5.3.12.**

Der Operator „Kommutator“ zweier Operatoren  $A$  und  $B$  ist

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

d.h.  $C\psi = [A, B]\psi = (AB - BA)\psi$

**Definition 5.3.13 (Kommutieren).**

Falls  $C = [A, B] \equiv 0$  (die Differenz verschwindet), d.h. also

$$A(B\psi) - B(A\psi) = 0$$

für alle Wellenfunktionen  $\psi$ , sagt man  $A$  und  $B$  kommutieren (vertauschen).

**Beispiel 5.3.14.**

- $\boxed{\left[x, \frac{\partial}{\partial x}\right] = -1}$

Beweis: d.h.  $\left[x, \frac{\partial}{\partial x}\right]\psi$  ist zu betrachten.

$$\begin{aligned} \left[x, \frac{\partial}{\partial x}\right]\psi &= x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) \\ &= x \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi = -1 \cdot \psi \end{aligned}$$

d.h.  $\left[x, \frac{\partial}{\partial x}\right] = -1 \quad \checkmark$

Da  $\psi$  beliebig.

- $[x_i, x_j] = 0$  mit  $x_i, x_j = x, y, z$   
Beweis:  $[x_i, x_j]\psi = x_i x_j \psi(\vec{r}) - x_j x_i \psi(\vec{r}) = 0$
- $[x_i, p_j] = [x_i, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}] = i\hbar \delta_{ij} \quad (p_j \hat{=} p_x, p_y, p_z)$

$$\boxed{[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}}$$

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

**Bemerkung 5.3.15.**

$[x_i, p_j]$  berechnet im Impulsraum führt auf

$$\begin{aligned} \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial p_i}, p_j \right] \varphi(\vec{p}, t) &= i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial p_i} (p_j \varphi(\vec{p}, t)) - p_j \frac{\partial}{\partial p_i} \varphi(\vec{p}, t) \right) \\ &= i\hbar \delta_{ij} \varphi(\vec{p}, t) \end{aligned}$$

d.h.  $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$  identisches Ergebnis zur Rechnung im Ortsraum.

Zurück im Ortsraum.

Da wir Erwartungswerte (z.B.  $\langle \vec{r} \rangle$ ) berechnen wollen, betrachten wir das Integral  $\int d^3r \dots$

**Definition 5.3.16 (Skalarprodukt).**

Das Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen  $\psi(\vec{r}, t)$  und  $\chi(\vec{r}, t)$  ist komplexe Zahl definiert durch

$$(\chi, \psi) := \int d^3r \chi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)$$

Es erfüllt:

- $(\psi, \chi)^* = (\int d^3r \psi^* \chi)^* = (\chi, \psi)$
- $(\chi, \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 (\chi, \psi_1) + \lambda_2 (\chi, \psi_2)$  mit  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$
- $(\lambda_1 \chi_1 + \lambda_2 \chi_2, \psi) = \lambda_1^* (\chi_1, \psi) + \lambda_2^* (\chi_2, \psi)$  mit  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$
- $(\psi, \psi) \geq 0$  mit  $(\psi, \psi) = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$

Mit dem Skalarprodukt kann „Wirken von Operatoren“ allgemeiner formuliert werden.

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

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

**Bemerkung 5.3.17.**

Erinnerung:

$$\langle \vec{r} \rangle = \int d^3r \psi^* \vec{r} \psi = (\psi, \vec{r} \psi) \text{ wegen Operator im Skalarprodukt}$$

Vektor  $\vec{r}$  soll heißen:

$$\begin{pmatrix} \langle x \rangle \\ \langle y \rangle \\ \langle z \rangle \end{pmatrix} = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \int d^3r |\psi|^2 x \\ \int d^3r |\psi|^2 y \\ \int d^3r |\psi|^2 z \end{pmatrix}$$

**Definition 5.3.18.**

$A^\dagger$  heißt der zu Operator  $A$  „adjungierte“ Operator, wenn gilt:

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

für alle beliebigen Wellenfunktionen  $\varphi, \psi$ ,

$$\text{d.h. } \int d^3r (A^\dagger\varphi(\vec{r}, t))^* \psi \stackrel{!}{=} \int d^3r \varphi^*(\vec{r}, t) A\psi(\vec{r}, t)$$

Aus der Definition folgt:

- $(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger$  mit  $\lambda \in \mathbb{C}$
- $(A, B)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$   
 Beweis:  $\int d^3r ((AB)^\dagger\varphi)^* \psi = \int d^3r \varphi^* AB\psi = \int d^3r (A^\dagger\varphi)^* B\psi = \int d^3r (B^\dagger(A^\dagger\varphi))^* \psi$ .  
 $\checkmark$ .
- $(A^\dagger)^\dagger = A$   
 Beweis:  $(\varphi, (A^\dagger)^\dagger\psi) = \left( \int d^3r \left( (A^\dagger)^\dagger\psi \right)^* \varphi \right)^*$   
 $= \left( \int d^3r \psi^* A^\dagger\varphi \right)^* = \int d^3r (A^\dagger\varphi)^* \psi = (\varphi, A\psi) \quad \checkmark$

**Definition 5.3.19.** Ein Operator heißt selbstadjungiert („hermitesch“) wenn gilt

$$\boxed{A^\dagger = A}$$

Es folgt dann für beliebige Wellenfunktionen  $\psi, \varphi$

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

also speziell

$$(\psi, A\psi) = (\psi, A\psi)^* \text{ ist reell!}$$

Damit ist eine Eigenschaft von linearen Operatoren gefunden, die erfüllt sein muss, damit

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi)$$

als (reeller) Mittel- oder Erwartungswert einer physikalischen Messgröße interpretiert werden kann.

**5.3.4.2 Observablen**

**Axiom 2:** Jeder physikalischen Größe („Observable“, einer im Prinzip messbaren Größe) wird ein hermitescher (linearer) Operator zugeordnet.

Funktionen von Observablen (z.B.  $E_k = \frac{p^2}{2m}$ ) entsprechen Funktionen von Operatoren (durch Potenzreihen definiert, z.B.  $\frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ ).

Der Mittelwert einer physikalischen Größe  $A$  ergibt sich im Zustand, der durch  $\psi$  beschrieben wird.

Zu

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

**Bemerkung 5.3.20.**  $\langle A \rangle$  ist reell, da  $A = A^\dagger$

**Bemerkung 5.3.21.** Hermitizität der Orts- und Impulsoperatoren  
Ortsoperator  $\vec{Q}$  definiert durch

$$\begin{aligned}\vec{Q}\psi(\vec{r}, t) &= \vec{r}\psi(\vec{r}, t) \\ \Rightarrow (\varphi, \vec{Q}\psi) &= \int d^3r \varphi^* \vec{r}\psi = \int d^3r (\vec{r}\varphi)^* \psi = (\vec{Q}\varphi, \psi)\end{aligned}$$

da  $\varphi, \psi$  beliebig.  
Also  $\vec{Q}^\dagger = \vec{Q}$ .

Impulsoperator  $\vec{P}$  definiert durch

$$\begin{aligned}\vec{P}\psi(\vec{r}, t) &= -i\hbar\nabla\psi(\vec{r}, t) \\ \Rightarrow (\varphi, \vec{P}\psi) &= \int d^3r \varphi^* (-i\hbar\nabla\psi) = -i\hbar\varphi^* \psi \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int d^3r (-i\hbar\nabla\varphi)^* \psi = (\vec{P}\varphi, \psi)\end{aligned}$$

d.h.  $\vec{P}^\dagger = \vec{P}$

## 5.3.5 Korrespondenzprinzip und Schrödingergleichung II

### 5.3.5.1 Korrespondenzprinzip

In §5.3.2 führte das Konzept der de Broglie Welle zu Zuordnungen

Energie  $E \rightarrow \hbar\omega \rightarrow$  Operator  $i\hbar\partial_t$  angewendet auf  $\psi$

Impuls  $\vec{p} \rightarrow \hbar\vec{k} \rightarrow$  Operator  $-i\hbar\nabla$  angewendet auf  $\psi$

Und zusammen mit  $E = \frac{p^2}{2m}$  zur Schrödingergleichung für freie Teilchen. Die Lösungen waren Wellenpakete, die in einigen Eigenschaften klassischen Teilchen entsprachen.

Das Korrespondenzprinzip gibt die allgemeine Regel, wie den physikalischen Größen quantenmechanische Operatoren zugeordnet werden.

**Korrespondenzprinzip:** Einem System der klassischen Mechanik beschrieben durch Hamiltonfunktion

$$H(r_1, \dots, r_M, p_1, \dots, p^M, t)$$

im  $2M$ -dimensionalen Phasenraum, mit totaler Energie  $E = H(r_1, \dots, r_M, p_1, \dots, p_M, t)$  wird in der Quantenmechanik zugeordnet:

Eine Wellenfunktion  $\psi(r_1, \dots, r_M, t)$  im  $M$ -dimensionalen Konfigurationsraum, die die Schrödingergleichung erfüllt, die man nach Ersetzung von

$$\begin{aligned}E &\rightarrow i\hbar\partial_t \\ p_i &\rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial r_i} \quad i = 1, \dots, M\end{aligned}$$

erhält

$$E\psi = H\psi.$$

Also

$$i\hbar\partial_t\psi(r_1, \dots, r_M, t) = H(r_1, \dots, r_M, -i\hbar\frac{\partial}{\partial r_1}, \dots, -i\hbar\frac{\partial}{\partial r_M}, t)\psi(r_1, \dots, r_M, t)$$

$H$  heißt nun **Hamilton-Operator**.

**Bemerkung 5.3.22.**

Die Eindeutigkeit ist nicht gewährleistet, mehr später.

**Bemerkung 5.3.23.**

Der Mittelwert eines Operators für ein Teilchen in einer Dimension wird somit interpretiert als Integral über den Konfigurationsraum

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) A \psi(x, t).$$

( $x$  Position)

**Spezialfälle**

**5.3.5.2 Schrödingergleichung für ein Teilchen im externen Potential**

**Klassische Physik:**

Teilchen im Potential  $V(\vec{r})$  hat die Gesamtenergie:

$$H = H(\vec{r}, p) = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

**Korrespondenzprinzip:** führt zur Schrödingergleichung:

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

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

Zentrale Gleichung der Quantenmechanik, die im IK IV im Mittelpunkt steht.

**5.3.5.3 Schrödingergleichung für ein geladenes Teilchen in externen elektromagnetischen Feldern**

Ein Teilchen mit Masse  $m$  und Ladung  $q$  spürt die Lorentzkraft. Siehe §2.2.1.3 für Hamiltonfunktion

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

mit elektromagnetischem Feld:  $\vec{E} = -\nabla\Phi - \partial_t\vec{A}$

mit magnetischem Feld:  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$

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

wobei beim Ausquadrieren zu beachten ist:

$$(-i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r}))^2 - \hbar^2\vec{\nabla}^2 + q^2A^2 + i\hbar q \underbrace{(\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla})}_{\text{symmetrisiert}}$$

weil  $[\vec{\nabla}, \vec{A}(\vec{r})] \neq 0$  im allgemeinen, damit  $H$  hermitesch ist in diesem Fall.  
 $(\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla})\psi$  Produktregel!

### 5.3.5.4 Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom



Klassisch:

$$H(\vec{r}_e, \vec{r}_p, \vec{p}_e, \vec{p}_p) = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_p^2}{2m_p} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_p - \vec{r}_e|}$$

dies korrespondiert zu  $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t)$ :

$$\boxed{i\hbar\partial_t\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_p^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_p - \vec{r}_e|} \right] \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t)}$$

eine zwei-Teilchen Schrödingergleichung

$|\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t)|^2 d^3r_e d^3r_p$  ergibt die Wahrscheinlichkeit ein Elektron bei  $\vec{r}_e$  und ein Proton bei  $\vec{r}_p$  im kleinen Volumen  $d^3r_e$  bzw.  $d^3r_p$  zu finden.

$$\text{Norm: } \int d^3r_e d^3r_p |\psi|^2 = 1$$

Separation der Variablen:

$$\text{Schwerpunkt: } \vec{R} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_p\vec{r}_p}{m_e + m_p} \approx \vec{r}_p$$

da  $m_p \approx 2000 m_e$

$$\text{Relativkoordinate: } \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \vec{r}_e} &= \frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{r}_e} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{r}_e} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \\ &= \frac{m_e}{m_e + m_p} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \approx \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \\ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_p} &= \frac{m_p}{m_e + m_p} \partial_{\vec{R}} - \partial_{\vec{r}} \approx \partial_{\vec{R}} - \partial_{\vec{r}} \end{aligned}$$

damit wird  $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t)$  zu  $\psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  und für  $m_l \ll m_p$  folgt

$$\begin{aligned} \Rightarrow i\hbar\partial_t\psi(\vec{R}, \vec{r}, t) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_p}(\partial_{\vec{R}}^2 - 2\partial_{\vec{R}}\partial_{\vec{r}} + \partial_{\vec{r}}^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \left(\frac{m_e}{m_p}\right)^2 d_{\vec{R}}^2 + 2\frac{m_e}{m_p}\partial_{\vec{R}}\partial_{\vec{r}} + \partial_{\vec{r}}^2 \right) \right] \psi \\ \Rightarrow i\hbar\partial_t\psi(\vec{R}, \vec{r}, t) &\doteq \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_p}\partial_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\partial_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{R}, \vec{r}, t) \\ \Rightarrow \text{Separationsansatz: } \psi(\vec{R}, \vec{r}, t) &= \bar{\psi}(\vec{R}, t)\psi(\vec{r}, t) \\ \Rightarrow \text{Produktregel: } i\hbar(\bar{\psi}\partial_t\psi + \psi\partial_t\bar{\psi}) &= \psi\left(-\frac{\hbar^2}{2m_p}\partial_{\vec{R}}^2\right)\bar{\psi} + \bar{\psi}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\partial_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi \end{aligned}$$

Dividieren durch  $\psi\bar{\psi}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{1}{\psi} \left[ i\hbar\partial_t\psi - \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e}\partial_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi \right] \\ = \frac{1}{\bar{\psi}} \left[ i\hbar\partial_t\bar{\psi} - \left( -\frac{\hbar^2}{2m_p}\partial_{\vec{R}}^2 \right) \bar{\psi} \right] = E_0 = \text{const.} \end{aligned}$$

da links eine Funktion von  $\vec{r}$ , rechts eine Funktion von  $\vec{R}$  steht.

Die Bewegung des Schwerpunkts ( $\vec{R} \approx$  Proton) und die Relativbewegung ( $\approx$  Elektron) können unabhängig voneinander bestimmt werden.

Aufgabe 27 zeigt, dass  $E_0 = 0$  gewählt werden kann.

Damit ergibt sich als Schrödingergleichung für ein Wasserstoff-Atom:

$$\boxed{i\hbar\partial_t\psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{r}, t)}$$

mit der Näherung  $m_p \gg m_e$ .

**Axiom 3:** Die Zeitentwicklung von Zuständen eines Teilchens mit Masse  $m$  beschrieben durch  $\psi(\vec{r}, t)$ , ist gegeben durch die Schrödingergleichung

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

$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})} \text{ Hamilton-Operator}$$

oder mit  $H$  aus §5.3.5.3 für geladene Teilchen.

Hermitizität des Hamilton-Operators:

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

$2\times$  partiell integrieren, für normierbare  $\varphi, \psi$ :  $\varphi, \psi \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} 0$

$$= \int d^3r \psi \left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \varphi \right)^* = (H\varphi, \psi) \Rightarrow \boxed{H^\dagger = H}$$

### 5.3.5.5 Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

Bisher war die Normierung  $(\psi, \psi) = N (= 1)$  gefordert worden, aber  $N \neq N(t)$  wurde nicht gezeigt.

Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}\partial_t \psi &= -\frac{i}{\hbar} H \psi = -\frac{i}{\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi \\ \Rightarrow \partial_t \psi^*(\vec{r}, t) &= \frac{i}{\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi^*(\vec{r}, t) = -H \psi^*\end{aligned}$$

damit kann wie in der Hydrodynamik eine Erhaltungsgleichung der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho = |\psi|^2$  gezeigt werden:

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3r |\psi|^2 = \int_V d^3r \frac{d}{dt} (\psi^* \psi)$$

( $V$  konstantes, endliches Volumen)

$$= \int_V d^3r \psi^* \partial_t \psi + \psi \partial_t \psi^* = -\frac{i}{\hbar} \int_V d^3r (\psi^* H \psi - \psi H \psi^*)$$

Damit folgt:

1.  $V \rightarrow \mathbb{R}^3$  also  $\frac{d}{dt} \int_V d^3r |\psi|^2 = \frac{d}{dt} (\psi, \psi) = -\frac{i}{\hbar} [(\psi, H \psi) - (H \psi, \psi)] = 0$ , da  $H$  hermitesch ist, also  $N = \text{const.}$ .
2.  $V$  endlich:

$$\begin{aligned}i\hbar \int_V d^3r \partial_t \rho &= \int_V d^3r \left[ \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_V d^3r [\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_V d^3r \underbrace{\vec{\nabla} \left[ \psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right]}_{\vec{\nabla} \cdot \vec{j}} \quad \text{da } \nabla \psi^* \nabla \psi - \nabla \psi \nabla \psi^* = 0\end{aligned}$$

Folglich gibt es ein  $\vec{j}$  der Wahrscheinlichkeitsdichte mit

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*)$$

und damit

$$\boxed{\partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0} \quad (5.1)$$

Kontinuitätsgleichung für  $|\psi|^2$ , da  $V$  beliebig und das ist äquivalent mit dem Gaußschen Satz zu

$$\boxed{\frac{d}{dt} \int_V d^3r \rho = - \oint_{\partial V} d\vec{\sigma} \vec{j}} \quad (5.2)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $\rho$  ist erhalten in  $V$  und ändert sich nur durch einen Fluss durch die Oberfläche  $\partial V$ .

**Bemerkung 5.3.24.**

- Sei  $V$  eine Kugel mit Radius  $r$ . Es folgt aus (5.2):

$$r^2 |\vec{j}| \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$$

- $$\vec{j} = \frac{1}{2m} [(\psi^* \vec{p} \psi) + (\psi \vec{p} \psi^*)]$$

$$= \frac{1}{m} \Re\{\psi^* \vec{p} \psi\}$$

erinnert an die klassische Stromdichte  $\vec{j} = n\vec{v}$ . Für eine ebene Welle ist

$$\psi = ce^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} \Rightarrow \vec{j} = \frac{1}{m} \Re\{\psi^* \hbar \vec{k} \psi\} = |c|^2 \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \text{const.}$$

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \text{ und dann } \psi(\vec{r}, t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \psi(\vec{r})$$

**5.3.5.6 Stetigkeitsbedingungen für  $\psi$  an Grenzflächen**

**Annahme:** An einer Grenzfläche springe das Potential unstetig zwischen zwei endlichen Werten

$$\infty > V^{(1)}(x, y, z \rightarrow 0^+) > \dots > V^{(2)}(x, y, z \rightarrow 0^-) > -\infty$$

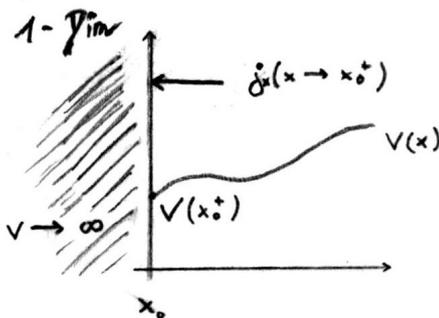
$\vec{j}$  muss stetig durch jede Grenzfläche sein, da sonst die Fläche eine Quelle von Wahrscheinlichkeit wäre, d.h. also

$$- \underbrace{\int_{V=A\delta h} d^3r \partial_t \rho}_{\rightarrow 0 \text{ für } \delta h \rightarrow 0 \text{ weil } |\partial_t \rho| < \infty} = \oint_{\partial V} d\vec{\sigma} \vec{j} \xrightarrow{\delta h \rightarrow 0} A(j_z^{(1)}(z \rightarrow 0^+) - j_z^{(2)}(z \rightarrow 0^-))$$

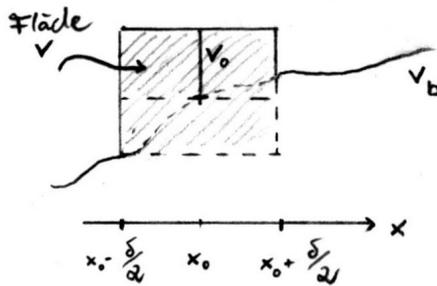
Also muss  $j_z$  stetig sein, analog für  $j_x, j_y$ .

$\Rightarrow \vec{j}$  stetig,  $\Leftrightarrow$  da  $j \sim \psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*$  muss  $\psi$  stetig und  $\nabla \psi$  stetig sein, sogar wo das Potential springt.

$$\Rightarrow \boxed{\psi \in C^2}$$

**Bemerkung 5.3.25.**

- Eine Ausnahme gilt in und am Rand von Bereichen wo  $V \rightarrow \infty$  („unendlich repulsiv“). Dort muss (siehe später) ( $\psi \equiv 0$ ) gelten, weswegen  $\vec{j} \equiv 0$  dort verschwindet.  
 $j_x(x \leq x_0) = 0 \Rightarrow j_x(x \rightarrow x_0^+) = 0$  keine Wahrscheinlichkeit dringt in das Gebiet  $x \leq x_0$  ein.



- Wenn das Potential im Bereich der Breite  $\delta$  um den Wert  $V_0$  springt, und  $\delta \rightarrow 0$ ,  $V_0 \rightarrow \pm\infty$  so dass  $v = \delta V_0 = \text{const.}$

$$\text{Somit also } \int_{x_0 - \frac{\delta}{2}}^{x_0 + \frac{\delta}{2}} dx V(x) = \int_{x_0 - \frac{\delta}{2}}^{x_0 + \frac{\delta}{2}} dx V_b(x) + V_0 \delta$$

$$\rightarrow \mathcal{O}(\delta) + v \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} v$$

kann zur Vereinfachung mit Dirac  $\delta(x)$  geschrieben werden:

$$V(x) = V_b(x) + v\delta(x - x_0)$$

Die Bedingung für  $\psi(x)$  an der Stelle  $x_0$  wird in Aufgabe 32 bestimmt.

### 5.3.5.7 Die Zeitentwicklung von Erwartungswerten

#### 5.3.5.7.1 Die Ehrenfestschen Theoreme

Für zeitabhängige Wellenfunktionen  $\psi(\vec{r}, t)$  folgt aus der Schrödingergleichung für den Mittelwert  $\langle A \rangle = (\psi, A\psi)$  eines hermiteschen (zeitabhängigen) Operators  $A(t)$

$$\frac{d}{dt} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) A(t) \psi(\vec{r}, t)$$

$$= \int d^3r (\dot{\psi}^* A\psi + \psi^* \dot{A}\psi + \psi^* A\dot{\psi})$$

Mit der Schrödingergleichung und der konjugierten Schrödingergleichung:

$$= \frac{i}{\hbar} (\psi, [HA + \dot{A} - AH] \psi) = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \langle \partial_t A \rangle = \frac{d}{dt} \langle A \rangle \quad \text{Ehrenfestsches Theorem}$$

Insbesondere für Orts- und Impulsoperator:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{r}] \rangle \quad \text{mit } H = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

$$= \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[ \frac{p^2}{2m}, \vec{r} \right] \right\rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle}$$

(zeitliche Ableitung des Erwartungswertes des Ortsoperators ist Erwartungswert des Impulsoperators dividiert durch die Masse)

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{p}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [V(\vec{r}), \vec{p}] \rangle$$

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = -\langle \nabla V(\vec{r}) \rangle = \langle \vec{F}(\vec{r}) \rangle}$$

(zeitliche Änderung des Erwartungswertes des Impulsoperators ist der Erwartungswert des Kraftoperators)

Die klassischen Gleichungen gelten für die Mittelwerte. Die Ähnlichkeit zu den Hamiltonschen Gleichungen und zur Formulierung der Analytischen Mechanik mit Poisson-Klammern fällt auf.

Für eine Funktion  $A(\vec{r}, \vec{p}, t)$  des Phasenraums gilt:

$$\boxed{\frac{d}{dt}A = \{H, A\} + \frac{\partial A}{\partial t}}$$

mit

$$\{H, A\} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} \frac{\partial A}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial H}{\partial \vec{r}} \frac{\partial A}{\partial \vec{p}}$$

wobei die Poisson-Klammer  $\{\cdot, \cdot\}$  also dem quantenmechanischen Kommutator  $[\cdot, \cdot]_{\hbar}^i$  entspricht. Diese Ähnlichkeit bestätigt das Korrespondenzprinzip.

### 5.3.5.7.2 Der klassische Grenzfall

Bemerke:  $\langle F(\vec{r}) \rangle \neq F(\langle \vec{r} \rangle)$  im allgemeinen.

Die Ehrenfestschen Theoreme besagen noch nicht, dass  $\langle \vec{r} \rangle$  und  $\langle \vec{p} \rangle$  den klassischen Gleichungen folgen, die da lauten:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m} \quad \checkmark$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \vec{F}(\langle \vec{r} \rangle) \quad (\text{Unterschied})$$

da  $\langle \vec{F}(\vec{r}) \rangle \neq \vec{F}(\langle \vec{r} \rangle)$  im allgemeinen.

Nur wenn  $|\psi(\vec{r}, t)|$  so lokalisiert ist, dass

$$\langle F(r) \rangle \stackrel{r \approx \langle r \rangle}{\cong} \underbrace{\langle F(\langle r \rangle) \rangle}_{=F(\langle r \rangle)} + \left. \frac{\partial F}{\partial r} \right|_{\langle r \rangle} (r - \langle r \rangle) + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} \right|_{\langle r \rangle} (r - \langle r \rangle)^2 + \dots$$

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\partial F}{\partial r} \right|_{\langle r \rangle} (r - \langle r \rangle) + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} \right|_{\langle r \rangle} (r - \langle r \rangle)^2 \\ &= \left. \frac{\partial F}{\partial r} \right|_{\langle r \rangle} \langle r - \langle r \rangle \rangle + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} \right|_{\langle r \rangle} \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle \\ \Rightarrow \langle F(r) \rangle &= F(\langle r \rangle) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} \right|_{\langle r \rangle} \langle \Delta r^2 \rangle + \dots \end{aligned}$$

also die Breite des Wellenpakets ( $= \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$ ) so klein ist, dass sich die Kraft kaum ändert:  
Also

$$\left| \frac{1}{F(\langle r \rangle)} \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} \right|_{\langle r \rangle} \langle \Delta r^2 \rangle \ll 1$$

Nur dann gelten die klassischen Bewegungsgleichungen.

### 5.3.5.8 Stationäre Zustände der Schrödingergleichung

Wenn  $H \neq H(t)$  zeitunabhängig ist, ist in der klassischen Mechanik die Energie erhalten. Dann kann die Schrödingergleichung durch einen Separationsansatz vereinfacht werden.

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= f(t) \cdot \psi(\vec{r}) \\ \Rightarrow i\hbar\psi(\vec{r})\partial_t f(t) &= f(t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) \\ \Rightarrow \frac{i\hbar}{f(t)}\partial_t f(t) &= \frac{1}{\psi(\vec{r})} \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) \\ \Rightarrow \text{Funktion von } t & \qquad \text{Funktion von } \vec{r} \\ &= \text{const.} = E = \text{Energie}\end{aligned}$$

$$\text{links: } \boxed{i\hbar\partial_t f(t) = E \cdot f(t)}$$

$$\text{rechts: } \boxed{H\psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r})}$$

wobei aus dem Korrespondenzprinzip folgt, dass  $E = \text{Energie}$  ist.  $H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$  heißt zeitunabhängige oder stationäre Schrödingergleichung. Es gilt:

$$f(t) = Ae^{-i\frac{Et}{\hbar}} = Ae^{i\omega t} \text{ mit } \omega = \frac{E}{\hbar}$$

Mit einer Lösung  $\psi(\vec{r})$  des Gleichungssystems zur Energie  $E$  ergibt sich die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung durch

$$\psi(\vec{r}, t) = Ae^{-i\omega t}\psi(\vec{r})$$

die einer zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |A|^2|\psi(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$$

entspricht.

#### Bemerkung 5.3.26.

- Dies ist ein quantenmechanisches Analogon zu stehenden Wellen
- Normierung so gewählt, oBdA,  $A = 1$  und  $(\psi, \psi) = 1 = \int d^3r |\psi(\vec{r})|^2$
- Ein stationärer Zustand besitzt eine „scharfe“ Energie. Man misst mit Sicherheit die Energie  $E$  für diesen Zustand, weil

$$\langle H \rangle = (\psi, H(\vec{r}, -i\hbar\nabla)\psi) = (\psi, E\psi) = E \text{ (wegen Normierung)}$$

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

Insbesondere gilt für die Energiedichte

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

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung ist eine Eigenwertgleichung.

### 5.3.5.9 Eigenwerte und Spektren eines Operators

#### 5.3.5.9.1 Eigenwerte und Eigenfunktionen

##### Definition 5.3.27.

$\psi$  ist eine Eigenfunktion des Operators  $A$  mit Eigenwert  $a \in \mathbb{C}$ , wenn gilt:

$$A\psi = a\psi$$

**Bedeutung:**  $A\psi = \xi$ , Wellenfunktion  $\xi$  ist proportional zu  $\psi$

##### Beispiel 5.3.28.

$$H\psi = E\psi$$

(Hamiltonoperator angewandt auf Eigenfunktion ergibt Eigenwert  $\cdot$  Eigenfunktion)

$$\begin{aligned} \vec{P}\psi &= (-i\hbar\nabla) \underbrace{c \cdot e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(k)t)}}_{\psi(\vec{r},t) \text{ ebene Welle}} \\ &= \hbar\vec{k}\psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Impulsoperator auf ebene Welle angewendet hat den Eigenwert  $\hbar\vec{k}$

**Theorem 5.3.29.** *Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell.*

**Beweis.**

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= (\psi, A\psi) = (A^\dagger\psi, \psi) = (A\psi, \psi) = (\psi, A\psi)^* \\ \Rightarrow 0 &= (\psi, A\psi) - (\psi, A\psi)^* = (a - a^*) \cdot (\psi, \psi) = a - a^* \Rightarrow a \in \mathbb{R} \end{aligned}$$

□

##### Theorem 5.3.30.

*Eigenfunktionen zu unterschiedlichen Eigenwerten eines hermiteschen Operators sind orthogonal, d.h. wenn  $A\psi = a\psi$  und  $A\varphi = a'\varphi$  ( $a \neq a' \in \mathbb{R}$ )*

$$\Rightarrow (\varphi, \psi) = 0$$

**Beweis.**

$$\begin{aligned} a(\varphi, \psi) &= (\varphi, A\psi) = (\psi, A\varphi)^* = a'(\psi, \varphi)^* \\ \Rightarrow (a - a')(\varphi, \psi) &= 0 \\ \Rightarrow (\varphi, \psi) &= 0, \text{ da } a \neq a' \end{aligned}$$

□

##### Definition 5.3.31 (Entartung).

Es kann mehrere unterschiedliche Eigenfunktionen zu demselben Eigenwert  $a$  eines hermiteschen Operators geben.

Seien  $\psi_1, \dots, \psi_n$   $n$  (linear unabhängige) Eigenfunktionen zum Eigenwert  $a$  der Operators  $A$ , d.h.

$$\lambda_1 \psi_1 + \dots + \lambda_n \psi_n = 0 \Leftrightarrow \lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_n = 0$$

wobei  $\lambda_i \in \mathbb{C}$ .

und

$$A\psi_1 = a\psi_1$$

$$\vdots$$

$$A\psi_n = a\psi_n$$

Dann durch Superposition (Schmidtsches Orthonormierungsverfahren) eine lineare Basis  $\psi'_1, \dots, \psi'_n$  konstruiert werden, die erfüllt

$$(\psi'_i, \psi'_j) = \delta_{ij}$$

**Beweis.**

$$\psi'_1 = \frac{\psi_1}{(\psi_1, \psi_1)} \Rightarrow (\psi'_1, \psi'_1) = 1$$

$$\varphi'_2 = \psi_2 - \psi'_1(\psi'_1, \psi_2). \text{ Damit } (\psi'_1, \varphi'_2) = (\psi'_1, \psi_2) - (\psi'_1, \psi'_1)(\psi'_1, \psi_2) = 0$$

$$\text{also } \psi'_2 = \frac{\varphi'_2}{(\varphi'_2, \varphi'_2)} \text{ mit } (\psi'_2, \psi'_2) = 1 \text{ und } (\psi'_1, \psi'_2) = 0$$

mit vollständiger Induktion über  $\nu = 1, \dots, n$

$$\varphi'_{\nu+1} = \psi_{\nu+1} - \sum_{i=1}^{\nu} \psi'_i(\psi'_i, \psi_{\nu+1})$$

$$\text{und } \psi'_{\nu+1} = \frac{\varphi'_{\nu+1}}{(\varphi'_{\nu+1}, \varphi'_{\nu+1})}$$

folgt die Behauptung:

$$(\psi'_i, \psi'_j) = \delta_{ij}, \quad 1 \leq i, j \leq n$$

□

**Fazit 5.3.32.**

Für einen hermiteschen Operator lässt sich also immer gewährleisten, dass alle Eigenfunktionen  $\psi_\alpha$  zueinander orthogonal sind.

$$(\psi_\alpha, \psi_\beta) = 0 \text{ für } \alpha \neq \beta.$$

Wenn man also eine lineare Superposition bildet

$$\boxed{\psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \psi_{\alpha}} \tag{5.3}$$

$c_{\alpha} \in \mathbb{C}$  komplexe Zahl.

Dann gilt:

$$\boxed{c_{\alpha} = (\psi_{\alpha}, \psi)} = \sum_{\beta} (\psi_{\alpha}, \psi_{\beta}) c_{\beta} = c_{\alpha} (\psi_{\alpha}, \psi_{\alpha}) \tag{5.4}$$

und

$$A\psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} A\psi_{\alpha} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} a_{\alpha} \psi_{\alpha}$$

mit  $a_{\alpha}$  den Eigenwerten von  $\psi_{\alpha}$  zum Operator  $A$  (wobei  $a_{\alpha} = a_{\beta}$  möglich ist).  
Und für den Erwartungswert folgt

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= (\psi, A\psi) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\beta}^* c_{\alpha} (\psi_{\beta}, A\psi_{\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha, \beta} c_{\beta}^* c_{\alpha} a_{\alpha} (\psi_{\beta}, \psi_{\alpha}) \\ \Rightarrow \langle A \rangle &= \sum_{\alpha} |c_{\alpha}|^2 a_{\alpha} (\psi_{\alpha}, \psi_{\alpha}) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Diese Formel wäre sehr nützlich, wenn  $\langle A \rangle$  somit für jeden Zustand des Systems, also für jede Wellenfunktion  $\psi$ , aus  $\psi_{\alpha}$  und  $a_{\alpha}$  berechenbar wäre (Da dann nur Eigenwertgleichungen

$$A\psi_{\alpha} = a_{\alpha} \psi_{\alpha}$$

zu studieren sind).

Zwei Probleme mussten hierzu mathematisch überwunden werden.

### 5.3.5.9.2 Nichtnormierbare Zustände „ $(\psi_{\alpha}, \psi_{\alpha}) = \infty$ “?

Für ein freies Teilchen lautet der Hamilton-Operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \frac{p^2}{2m}$$

und ebene monochromatische Wellen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = c \cdot e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(k)t)} = ce^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar}$$

sind Eigenfunktionen, speziell sind  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = ce^{i\vec{k}\vec{r}}$  Eigenfunktionen zu:

$$\begin{aligned} \vec{p}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= -i\hbar\nabla\psi_{\vec{k}} = \hbar\vec{k}\psi_{\vec{k}} = \vec{p}\psi_{\vec{k}} \\ H\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 ce^{i(\vec{k}\vec{r})} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi_{\vec{k}} = \frac{p^2}{2m}\psi_{\vec{k}} \end{aligned}$$

Für einen durch eine ebene Welle beschriebenen Zustand misst man also mit Sicherheit den Impuls  $p$  und die Energie  $E$ .

Unschärfe:  $\langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = 0 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$

### Problem 5.3.33.

$\psi_{\vec{k}}$  ist nicht quadratintegrabel. („ $(\psi_{\vec{k}}, \psi_{\vec{k}}) = \infty$ “).

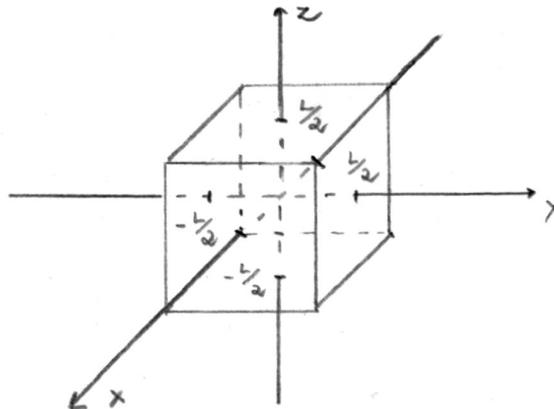
Die ebene Welle ist nur eine Idealisierung: weil

1. das experimentelle System endlich ist und/oder
2. eigentlich ein Wellenpaket (Superposition von ebenen Wellen) vorliegt.

ad 1. Vereinfachung: Das Teilchen sei in einem Kasten der Länge  $L$  und des Volumens  $\Omega = L^3$  eingesperrt, so dass  $\psi(\vec{r}) \equiv 0$  für  $|x| > \frac{L}{2}$ ,  $|y| > \frac{L}{2}$ ,  $|z| > \frac{L}{2}$  und

$$\psi \left( \begin{pmatrix} -\frac{L}{2} \\ y \\ z \end{pmatrix} \right) = \psi \left( \begin{pmatrix} \frac{L}{2} \\ y \\ z \end{pmatrix} \right); \quad \psi \left( \begin{pmatrix} x \\ -\frac{L}{2} \\ z \end{pmatrix} \right) = \psi \left( \begin{pmatrix} x \\ \frac{L}{2} \\ z \end{pmatrix} \right), \dots$$

periodische Randbedingungen gelten.



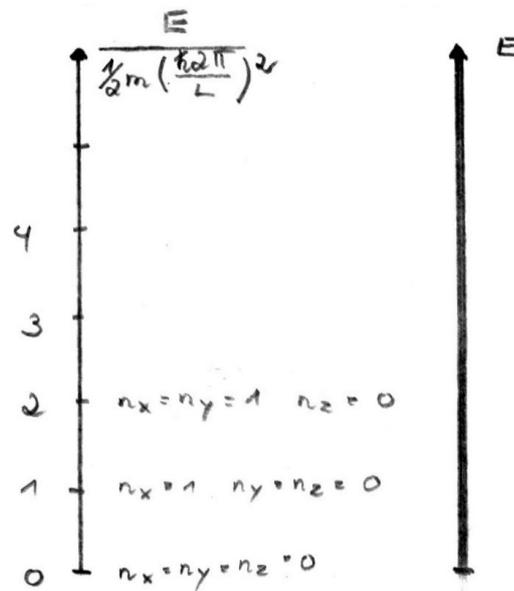
Eigenfunktionen zu  $\vec{p}$  und  $\vec{H}$  sind dann

$$\psi_{\vec{k}}^{(\Omega)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{mit} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

( $n_x, n_y, n_z$  ganze Zahlen)

$$\text{mit} \quad \left( \psi_{\vec{k}_1}^{(\Omega)}, \psi_{\vec{k}_2}^{(\Omega)} \right) = \int_{\Omega} d^3r \psi_{\vec{k}_1}^{(\Omega)*} \psi_{\vec{k}_2}^{(\Omega)} = \begin{cases} 1 & \vec{k}_1 = \vec{k}_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Ebene Wellen haben kontinuierliche Energieeigenwerte  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .



Im Limes  $\omega \rightarrow \infty$  ( $L \rightarrow \infty$ ) muss die unphysikalische Randbedingung (und die Diskrettheit des Energiespektrums) irrelevant werden, damit das ursprüngliche Problem (freies Teilchen) gelöst wird.

Wegen  $L \rightarrow \infty$  muss der Imaginärteil des Wellenvektors  $\vec{k}$   $\Im(\vec{k}) = 0$  erfüllen, um Lösungen wie  $e^{|\Im(\vec{k})\frac{L}{2}|} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \infty$  auszuschließen.

$$\left( e^{i\vec{k}_1 \vec{r}}, e^{i\vec{k}_2 \vec{r}} \right) = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \Omega \left( \psi_{\vec{k}_1}^{(\Omega)}, \psi_{\vec{k}_2}^{(\Omega)} \right)_{(\Omega)} = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \Omega \delta_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2} \text{ (Kronecker-Delta)}$$

Normierung ebener Welle:

$$\text{Abkürzung} = (2\pi)^3 \delta(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$$

mit Dirac-Delta „Funktion“.

Weil

$$\sum_{\vec{k}_2} f(\vec{k}_2) \left( e^{i\vec{k}_1 \vec{r}}, e^{i\vec{k}_2 \vec{r}} \right)_{(\Omega)} \frac{1}{\Omega} = f(\vec{k}_1)$$

für alle  $\Omega < \infty$  mit  $\Delta^3 k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$

$$\begin{aligned} & \xrightarrow{\Omega \rightarrow \infty} \int \frac{d^3 k_2}{(2\pi)^3} f(\vec{k}_2) \left( e^{i\vec{k}_1 \vec{r}}, e^{i\vec{k}_2 \vec{r}} \right) \\ & = \int \frac{d^3 k_2}{(2\pi)^3} f(\vec{k}_2) (2\pi)^3 \delta(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) = f(\vec{k}_1) \end{aligned}$$

Die Normierung erfolgt also auf eine „ $\delta$ -Funktion“, damit das Integral für ebene Wellen das System für alle endlichen Kästen reproduziert.

$\delta$ -Funktion: durch ihre Wirkung unter dem Integral definiert.

Also mit  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  lautet die Normierung

$$\langle \psi_{\vec{p}_1}, \psi_{\vec{p}_2} \rangle = \int d^3 r e^{i(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{r} / \hbar} = (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)$$

Umbenennung der Integrationsvariable ergibt

$$\int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\vec{p}(\vec{r} - \vec{r}') / \hbar} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}') \psi_{\vec{p}}(\vec{r})$$

Vekoren mit  $(\psi_{\vec{p}(\vec{r})} = e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar})$

eine sogenannte Vollständigkeitsrelation, aus der folgt, dass für beliebiges  $\psi(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \int d^3 r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \psi(\vec{r}') \\ &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \underbrace{\int d^3 r' \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}')}_{=\varphi(\vec{p})} \end{aligned}$$

$$\psi(r) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \psi_{\vec{p}}(r) \varphi(\vec{p}) \quad (5.6)$$

$$\text{mit } \varphi(\vec{p}) = \langle \psi_{\vec{p}}, \psi \rangle \quad (5.7)$$

Also eine (beliebige) Wellenfunktion  $\psi$  kann als Superposition (durch Integration über  $p$ ) von Eigenfunktionen des Impulsoperators dargestellt werden, und die Entwicklungskoeffizienten erfüllen (5.7).

Also wurden die in §.9.1 gewünschten Zusammenhänge gefunden und entsprechen der (verallgemeinerten) Fouriertransformation.

$$(5.7) \quad \varphi(\vec{p}) = \int d^3 r e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r})$$

und ein beliebiger Impulsfunktionsmittelwert

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{p}) \rangle &= \langle \psi, A(-i\hbar\nabla)\psi \rangle \\ &\stackrel{(5.6)}{=} \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\vec{p}_1) \varphi(\vec{p}_2) \langle \psi_{\vec{p}_1}, A\psi_{\vec{p}_2} \rangle \\ &= \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\vec{p}_1) \varphi(\vec{p}_2) a(\vec{p}_2) \langle \psi_{\vec{p}_1}, \psi_{\vec{p}_2} \rangle \\ &= \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\vec{p}_1) \varphi(\vec{p}_2) a(\vec{p}_2) (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \\ &\Rightarrow \langle A(\vec{p}) \rangle = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\vec{p})|^2 a(p) \end{aligned} \quad (5.8)$$

### 5.3.5.9.3 Vollständigkeit und Spektrum

Wir nehmen an, dass zu einem hermiteschen Operator  $A$ , der einer Observablen zugeordnet ist, ein vollständiges Set von Eigenfunktionen  $\psi_n$  zu diskreten Eigenwerten

$$A\psi_n = a_n\psi_n; \quad n = 0, 1, \dots$$

mit

$$(\psi_n, \psi_m) = \delta_{n,m} = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

und Eigenfunktionen  $\psi_\nu$  zu kontinuierlichen Eigenwerten

$$A\psi_\nu = a_\nu\psi_\nu$$

mit

$$(\psi_\nu, \psi_n) = 0 \text{ und } (\psi_\nu, \psi_{\nu'}) = \delta(\nu - \nu') \text{ Dirac-Delta}$$

gehört, so dass jede beliebige Wellenfunktion  $\psi$  geschrieben werden kann als

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n + \int d\nu \varphi(\nu) \psi_\nu$$

(zweites Problem, Beweis bisher nur in Spezialfällen gelungen)

Die Menge der  $a_n$  und  $a_\nu$  heißt Spektrum von  $A$ .

Mit der Wahrscheinlichkeitsinterpretation von  $\psi$  führt dies zu Axiom 4:

#### Axiom 4:

Die Eigenwerte  $a_n$  oder  $a_\nu$  sind die einzig möglichen Messwerte, die im Experiment zur Observablen, die zu  $a$  gehört, auftreten können. Die Koeffizienten  $|c_n|^2$  bzw.  $|\varphi(\nu)|^2 d\nu$  sind die Wahrscheinlichkeiten, dass Eigenwerte  $a_n$  oder Werte im Bereich  $a_\nu$  bis  $a_{\nu+d\nu}$  zu messen, wenn das System sich im Zustand  $\psi$  befindet.

Dann:

$$\langle A \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n + \int d\nu |\varphi(\nu)|^2 a_\nu$$

Mit der Messung von  $a_n$  wird bekannt, dass  $\psi = \psi_n$  vorliegt. (Man sagt: Die Wellenfunktion  $\psi$  geht bei der Messung von  $a_n$  in die zugehörige Eigenfunktion  $\psi_n$  über.)

## 5.4 Eindimensionale Probleme

Diskussion der durch  $\psi(x, t)$  ( $x \in \mathbb{R}$ ) beschriebenen Zustände, die die eindimensionale Schrödingergleichung mit Potential  $V(x)$  erfüllen.

$$H \neq H(t)$$

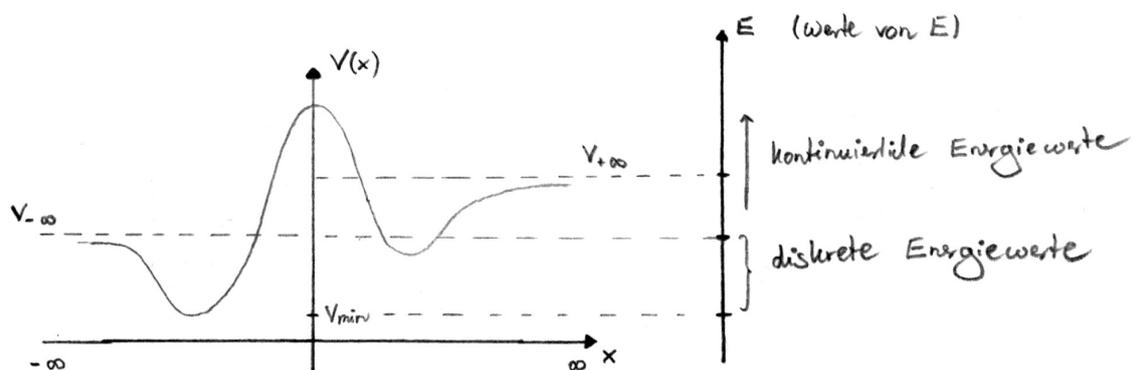
$$i\hbar \partial_t \psi(x, t) = H\psi(x, t)$$

hat stationäre Lösung/Zustand

$$\psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$$

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

mit aus Strom  $j_x$  gefolgerten Randbedingungen.



Aus der Diskussion der Ehrenfest'schen Theoreme ist klar, dass die Unterschiede zur klassischen Physik vor allem dort auftauchen, wo die Kraft  $F = -\partial_x V$  schnell veränderlich ist im Vergleich zur Breite des Wellenpaketes.

→ unstetige Potentiale

Da  $V(x)$  reell ist  $\Rightarrow$  wenn  $\psi = \Re(\psi) + i\Im(\psi)$  Eigenfunktion ist, kann man auch die reellen Funktion  $\Re(\psi)$  und  $\Im(\psi)$  als Eigenfunktionen verwenden, da  $V = V^*$ .

$\Rightarrow$  Studium reeller Eigenfunktionen genügt.

### 5.4.1 Gebundene Zustände im unendlich hohen Potentialtopf

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

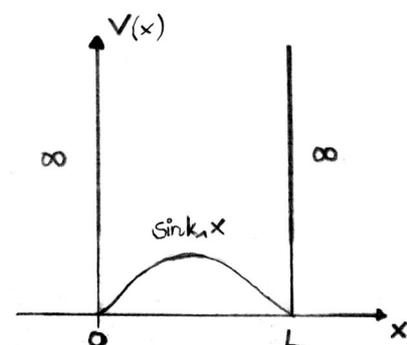
Randbedingungen:

$$\Rightarrow \psi(x \leq 0) = 0 = \psi(x \geq L)$$

d.h. Schrödingergleichung

$$\partial_x^2 \psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) \quad \text{für } 0 < x < L$$

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



$$\Rightarrow \boxed{\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx} \quad (\text{allgemeine Lösung})$$

wobei die Randbedingung die Werte von  $k$  und  $E$  einschränkt:

$$\psi(x=0) = A \stackrel{!}{=} 0$$

$$\psi(x=L) = A \cos kL + B \sin kL \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \sin kL = 0 \Rightarrow kL = n\pi = 0, \pi, 2\pi, \dots$$

Mit Normierung  $(B \sin kx, B \sin kx) = B^2 \frac{L}{2}$  für  $k \neq 0$  folgen die abzählbar unendlich vielen Lösungen

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

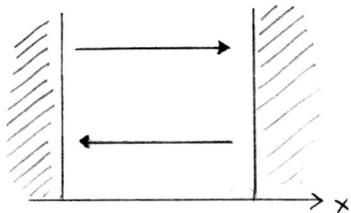
mit den diskreten Eigenwerten

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{(\pi \hbar)^2}{2mL^2} n^2 \quad (n = -1, -2, -3, \dots)$$

$\psi_{-n} = -\psi_n$  äquivalente Eigenfunktionen liefern. Ein Rätsel, das die klassische Physik nicht lösen konnte, nämlich die von Planck postulierten diskreten Energieniveaus, die letztlich den Strahlungstod der Atome verhindern (siehe Aufgabe IK III), folgt also durch die Festlegung der Energie  $E$  als Eigenwertgleichung der stationären Schrödingergleichung (Vergleiche mechanische Saite, Hohlraumresonanz der elektromagnetischen Strahlung).

### Bemerkung 5.4.1.

- klassische Bewegung



Teilchen bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit in  $0 < x < L$

$$\dot{x} = v = \frac{p}{m} = \pm \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

für alle Werte von  $E$  und wird elastisch bei  $X = 0, L$  reflektiert.

- $E < 0$ :  $\partial_x^2 \psi = \kappa^2 \psi$ ;  $\kappa = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \in \mathbb{R}$

$$\Rightarrow \psi = A \cdot e^{\kappa x} + B \cdot e^{-\kappa x}$$

Randbedingungen:  $x = 0, A + B = 0$

$$x = L, A e^{\kappa L} + B e^{-\kappa L} = 0$$

$$\Rightarrow A(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L}) = 0 \Rightarrow A = 0 \Rightarrow \psi = 0$$

Es gibt keine Eigenfunktion für  $E < V_{\min}(= 0)$

### 5.4.1.1 Wellenpaket

ohne Herleitung (siehe D. Werner „Funktionalanalysis“) verwenden wir, dass jede beliebige Lösung  $\psi$  des Problems durch Superposition der Eigenfunktionen dargestellt werden kann. Also

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \cdot e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}, \quad \psi_n(x) = \sum_n c_n e^{-i\frac{\hbar k_n^2}{2m} t} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x$$

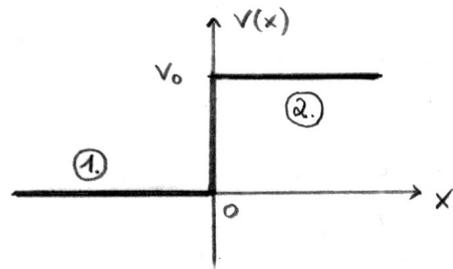
wobei  $k_n = \frac{\pi}{L}n = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \dots$  und  $c_n = (\psi_n, \psi) = \int_0^L \psi_n^*(x, 0) \psi(x, 0) dx = \int_0^L \left( \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x \right) \psi(x, 0) dx$ , was der Aussage entspricht, dass eine Funktion sich als Fourier-Sinus-Reihe schreiben lässt, wenn sie in  $0 < x < L$  gegeben ist.

### 5.4.2 Potentialstufe

Einfaches Beispiel für endliche Potentiale

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & x > 0 \end{cases} = V_0 \Theta(x)$$

Wobei Stufenfunktion:  $\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$



Dies entspricht dem mathematischen Problem:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi, \quad x < 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi, \quad x > 0$$

und Randbedingungen: bei  $x = 0$ :  $\psi$  und  $\frac{\partial \psi}{\partial x}$  stetig und bei  $x \rightarrow \pm\infty$   $\psi$  endlich. Je nach Vorzeichen von  $E$  und  $E - V_0$  sind  $e^{iax}$  und  $e^{bx}$  mit  $a, b \in \mathbb{R}$  Lösungen.

#### Bemerkung 5.4.2.

Im Fall  $E < 0$ ,  $E < V_{min}$ :

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

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{qx} & x < 0 \\ Be^{-\kappa x} & x > 0 \end{cases}$$

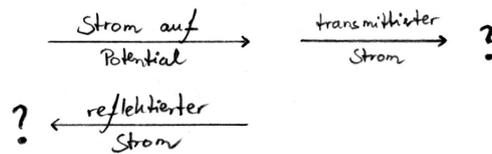
bei  $x = 0$   $A = B$  stetig,  $Aq = -\kappa B$  stetig differenzierbar.  
 $\Rightarrow A = B = 0$ : Wiederum gibt es keine Lösung für  $E < V_{min} = 0$

5.4.2.1 Totalreflexion für  $E < V_0$ Für  $x < 0$ :

$$\partial_x^2 \psi = -k^2 \psi \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \in \mathbb{R}$$

$$\Rightarrow \psi(x) = \underbrace{A \cdot e^{ikx}}_{\text{nach rechts laufende Welle}} + \underbrace{B \cdot e^{-ikx}}_{\text{nach links laufende Welle}} \text{ mit } \psi(x, t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \psi(x)$$

Und es soll  $A$  der präparierten einlaufenden Welle und  $B$  der reflektierten Welle entsprechen;  $\frac{B}{A} = R$

Für  $x > 0$ :

$$\partial_x^2 \psi = \kappa^2 \psi \text{ mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \in \mathbb{R}$$

Allgemeine Lösung:

$$\psi(x) = c \cdot e^{-\kappa x} + \underbrace{D \cdot e^{\kappa x}}_{=0 \text{ damit } \psi(x \rightarrow \infty) < \infty}$$

Randbedingungen: Bei  $x = 0$  stetig,  $\Rightarrow A + B = C$ Bei  $x = 0$ ,  $\frac{\partial \psi}{\partial x}$  stetig,  $\Rightarrow ikA - ikB = -\kappa C$ Wähle  $A$  als freie Amplitude der einlaufenden Welle (später  $A$  durch Normierung)

$$\Rightarrow \boxed{\frac{B}{A} = R = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}} \quad \boxed{\frac{C}{A} = T = \frac{2k}{k + i\kappa}}$$

Weil  $|\frac{B}{A}| = \sqrt{\frac{k^2 + \kappa^2}{k^2 + \kappa^2}} = 1$  kann man schreiben:

$$\boxed{\left(\frac{B}{A}\right) = e^{-2i\Theta}} \text{ und weil } \frac{C}{A} = \frac{k + i\kappa + k - i\kappa}{k + i\kappa} = 1 + \left(\frac{B}{A}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{C}{A}\right) = 1 + e^{-2i\Theta}}$$

für jeden Wellenvektor  $k$  (oder Energie  $E$ ) gibt es also eine Lösung

$$\psi_k(x) = 2A \cdot e^{-i\Theta} \cos(kx + \Theta), \quad x < 0$$

$$\psi_k(x) = 2A e^{-i\Theta} \cos \Theta \cdot e^{-\kappa x}, \quad x > 0$$

Die von links einlaufende Welle dringt teilweise bis zur Tiefe  $\frac{1}{\kappa}$  in den klassisch verbotenen Bereich (wo  $E < V_0$ ) ein und wird „dann“ vollständig reflektiert. Für die Wahrscheinlichkeitsterme gilt: einlaufend:

$$j_i = \frac{1}{m} \Re\{\psi^{ein,*}(-i\kappa\partial_x)\psi^{ein}\} = \frac{1}{m} \Re\{A^*e^{-ikx}(-i\hbar\partial_x)Ae^{ikx}\}$$

$$j_i = |A|^2 \frac{\hbar k}{m}$$

Reflexion:

$$j_r = \frac{|A|^2}{m} \Re\{e^{2i\Theta}e^{ikx}(-i\hbar\partial_x)e^{-2i\Theta}e^{-ikx}\} = -|A|^2 \frac{\hbar k}{m}$$

Transmission:

$$j_t = \frac{|C|^2}{m} \Re\{e^{-\kappa x}(-i\hbar\partial_x)e^{\kappa x}\} = 0$$

für Reflexions- und Transmissionskoeffizienten folgt also

$$r = -\frac{j_r}{j_i} = |R|^2 = 1$$

$$t = \frac{j_t}{j_i} = 0$$

Wenn man Teilchen durch ein Wellenpaket darstellt, so wird dies, wie klassisch erwartet, vollständig reflektiert; nur (siehe Aufgabe 37) tritt eine Verzögerungszeit auf. Ein wichtiger Unterschied zur klassischen Mechanik ist aber, dass die Welle in  $x > 0$  eindringt (wie bei Totalreflexion in der Elektrodynamik), wo die Welle exponentiell abfällt ( $\leadsto$  Rastertunnelmikroskop).

**Bemerkung 5.4.3.**

Wenn  $V_0 \rightarrow \infty$ , folgt

$$\frac{C}{A} \rightarrow 0$$

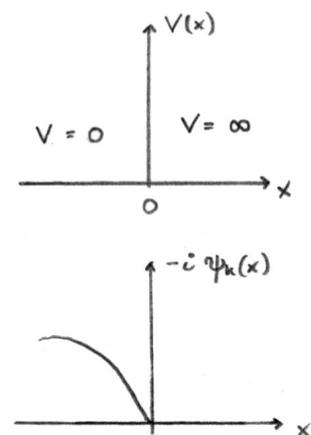
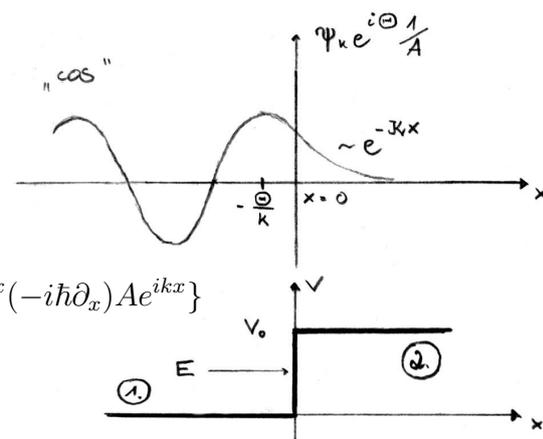
$$\frac{B}{A} \rightarrow 1, \text{ d.h. } \Theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$$

d.h.

$$\psi_k(x > 0) \rightarrow 0$$

$$\psi_k(x < 0) \rightarrow 2i \sin kx$$

Was die Randbedingung  $\psi = 0$  für  $V_0 \rightarrow \infty$  bestätigt.



### 5.4.2.2 Teiltransmission für $E > V_0$

für  $x < 0$ :

$$\partial_x^2 \psi = -k^2 \psi \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

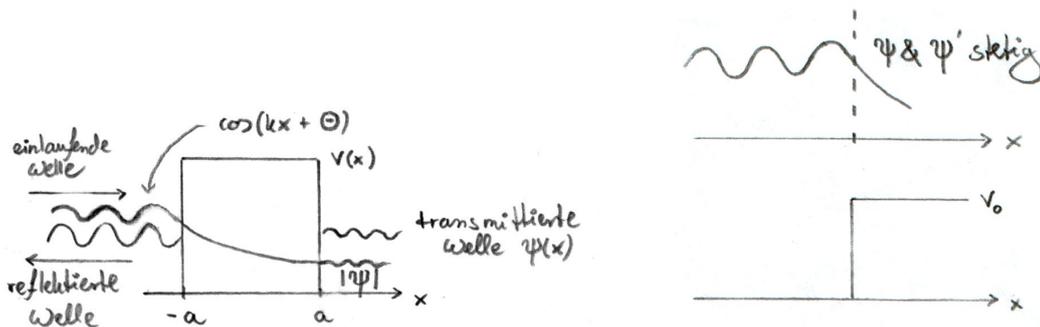
also  $\psi = Ae^{ikx}$  (einfallend) =  $Be^{-ikx}$  (reflektiert)

für  $x > 0$ :

$$\partial_x^2 \psi = -k'^2 \psi \text{ mit } k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)} \in \mathbb{R}$$

also  $\psi = C \cdot e^{ik'x} + D \cdot e^{-ik'x} = C \cdot e^{ik'x}$ , weil keine von rechts einlaufende Welle vorhanden ist (nach Annahme).

### 5.4.3 Tuneffekt am Potentialwall



$V(x)$  gegeben durch

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

also

$$V(x) = V_0[\Theta(x + a) - \Theta(a - x)]$$

( $\Theta$  Stufenfunktion)

Für  $E < V_0$  kann von links einlaufende Welle eine nach rechts transmittierte Welle anregen, wenn über die Breite  $2a$  der Barriere das exponentielle Abklingen nicht zu stark ist. Mathematisch bedeutet das

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

mit  $\psi$  und  $\frac{\partial \psi}{\partial x}$  stetig und  $E < V_0$  zu lösen. („Tunneln durch die Barriere“)

### 5.4.3.1 Transfermatrix-Methode

Die allgemeine Lösung der stationären Schrödingergleichung

$$\psi = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & x < -a \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & -a < x < a \text{ mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \\ Ge^{ikx} + Fe^{-ikx} & a < x \end{cases}$$

die den Strömen entspricht.

$$j_{-\infty} := j(x \rightarrow -\infty) = \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2)$$

( $|A|$  die Amplitude des von links einlaufenden Term,  $|B|$  die Amplitude des nach links auslaufenden Terms)

$$j_+ = j(x \rightarrow \infty) = \frac{\hbar k}{m} (|G|^2 - |F|^2)$$

( $|G|$  Amplitude des nach rechts auslaufenden Terms,  $|F|$  Amplitude des von rechts einlaufenden Term), seien weit von der Barriere produziert durch experimentelle Maschinen, die Quellen oder Senken für Teilchen sind.

Randbedingungen:

Stetigkeit von  $\psi$  und  $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ :

$$\begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ ike^{-ika} & -ike^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-\kappa a} & e^{\kappa a} \\ \kappa e^{-\kappa a} & -\kappa e^{\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

Abkürzungen:

$$\alpha := e^{ika}, \quad b = e^{\kappa a}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha^* & \alpha \\ i\kappa\alpha^* & -i\kappa\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_1 \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{b} & b \\ \frac{\kappa}{b} & -\kappa b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_2 \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

bei  $x = a$ :

$$\begin{pmatrix} b & \frac{1}{b} \\ \kappa b & -\frac{\kappa}{b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_3 \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \alpha^* \\ i\kappa\alpha & -i\kappa\alpha^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_4 \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix}$$

Damit also

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

mit der Transfermatrix  $\underline{\underline{M}}_0$

Von den vier Konstanten  $A, B, G, F$  sind also nur zwei frei, die z.B. für das Teilchen, das von links einfällt und transmittiert und reflektiert wird lauten: ( $A = 1$ ),  $F = 0$

$$\begin{pmatrix} B \\ A \end{pmatrix} = R \text{ und } r = |R|^2 = \left| \frac{B}{A} \right|^2 \text{ Reflexionskoeffizient}$$

$$\begin{pmatrix} G \\ A \end{pmatrix} = T \text{ und } t = |T|^2 = \left| \frac{G}{A} \right|^2 \text{ Transmissionskoeffizient}$$

**Satz 5.4.4.**

Für ein beliebiges endliches aber möglicherweise unstetiges Potential  $V(x)$ , das (schnell genug) gegen  $V_{\pm} = V(x \rightarrow \pm\infty)$  geht, gilt für Teilchen mit  $E > V_p m$ :

$$\underline{\underline{\mathcal{M}}} = \begin{pmatrix} u & v \\ v^* & u^* \end{pmatrix} \text{ mit } u, v \in \mathbb{C}$$

die erfüllen  $|u|^2 - |v|^2 = \frac{k_+}{k_-}$  wobei

$$k_{\pm} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_{\pm})},$$

was für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten bedeutet:

$$R = \frac{v}{u} \text{ mit } r = \frac{|v|^2}{|u|^2} = |R|^2 \text{ Reflexion}$$

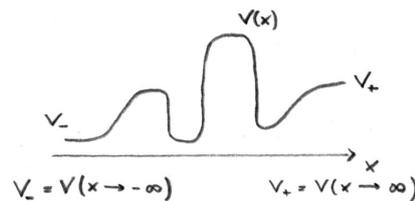
$$\text{und } T = \frac{1}{u} \text{ mit } t = \frac{k_+}{k_-} \frac{1}{|u|^2} = \frac{k_+}{k_-} |T|^2$$

und  $r + t = 1$  erfüllen.

**Beweis.** physikalischer Inhalt: Stromerhaltung und  $H^\dagger = H$ ; Beweis siehe Wronski-Determinanten

Wenn  $x \rightarrow -\infty$

$$\psi \rightarrow Ae^{ik_-x} + Be^{-ik_-x} \text{ mit } k_- = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_-)}$$



Weil das Teilchen das Potential  $V$  nicht (mehr) spürt.

$$j_- = j(x \rightarrow -\infty) = \frac{\hbar k_-}{m} (|A|^2 - |B|^2)$$

$x \rightarrow +\infty$

$$\psi \rightarrow Ge^{ik_+x} + Fe^{-ik_+x} \text{ mit } k_+ = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_+)}$$

$$j_+ \rightarrow \frac{\hbar k_+}{m} (|G|^2 - |F|^2)$$

Mit Transfermatrix

$$\underline{\underline{\mathcal{M}}} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}, \quad m_{ij} \in \mathbb{C}$$

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

Stromerhaltung bedeutet  $j_+ = j_-$

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

mit  $\underline{\underline{\mathcal{M}}}$ :

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

also

$$\frac{k_+}{k_-} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \underline{\underline{\mathcal{M}}}^\dagger \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \underline{\underline{\mathcal{M}}} \quad (5.9)$$

was bedeutet:

$$m_{11}^* m_{12} = m_{21}^* m_{22} \quad (5.10)$$

(zur Erinnerung:  $(\mathcal{M}^\dagger)_{ij} = m_{ji}^*$ )

$$|m_{11}|^2 - |m_{21}|^2 = \frac{k_+}{k_-} \quad (5.11)$$

$$|m_{22}|^2 - |m_{12}|^2 = \frac{k_+}{k_-} \quad (5.12)$$

Weiter nun mit zwei Spezialfällen:

(Wahl von  $A, B, G, F$ )

Teilchen fällt von links ein

$$\psi_l(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \begin{cases} e^{ik_-x} + R_l e^{-ik_-x} & x \rightarrow -\infty \\ T_l e^{ik_+x} & x \rightarrow \infty \end{cases}$$

also

$$\begin{pmatrix} 1 \\ R_l \end{pmatrix} = \underline{\underline{\mathcal{M}}} \begin{pmatrix} T_l \\ 0 \end{pmatrix}$$

Teilchen fällt von rechts ein:

$$\psi_r(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \begin{cases} T_r e^{-ik_-x} & x \rightarrow -\infty \\ e^{-ik_+x} + R_r e^{ik_+x} & x \rightarrow +\infty \end{cases}$$

also

$$\begin{pmatrix} 0 \\ T_r \end{pmatrix} = \underline{\underline{\mathcal{M}}} \begin{pmatrix} R_r \\ 1 \end{pmatrix}$$

$\psi_l$  und  $\psi_r$  sind zwei Eigenfunktionen zum (entarteten) Eigenwert  $E$ .

(Wie bei Strombetrachtung, studiere)

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

da  $V(x) \in \mathbb{R}$ :

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx (\psi_l \partial_x^2 \psi_r - \psi_r \partial_x^2 \psi_l) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \partial_x (\psi_l \partial_x \psi_r - \psi_r \partial_x \psi_l) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \psi_l(x) \frac{\partial \psi_r(x)}{\partial x} - \psi_r(x) \frac{\partial \psi_l(x)}{\partial x} \right] \Big|_{x \rightarrow -\infty}^{x \rightarrow +\infty} \\
 &\stackrel{\text{einsetzen}}{=} \frac{i\hbar^2}{m} [k_+ T_l - K_- T_r] \\
 &\quad \boxed{k_+ T_l = k_- T_r} \tag{5.13}
 \end{aligned}$$

einsetzen von  $T_r, T_l \rightarrow$

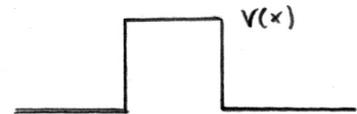
$$\boxed{(m_{11} m_{22} - m_{12} m_{21}) = \frac{k_+}{k_-}} \tag{5.14}$$

Damit wird aus Gleichung (5.9)

$$\begin{aligned}
 m_{21}^* \cdot (5.14) &\stackrel{(5.10), (5.11)}{\Rightarrow} m_{12} = m_{21}^* \\
 &\stackrel{(5.10)}{\Rightarrow} m_{11} = m_{22}^*
 \end{aligned}$$

□

Zurück zum Rechteckpotential:  
 Details Aufgabe 36 (nicht mit M)



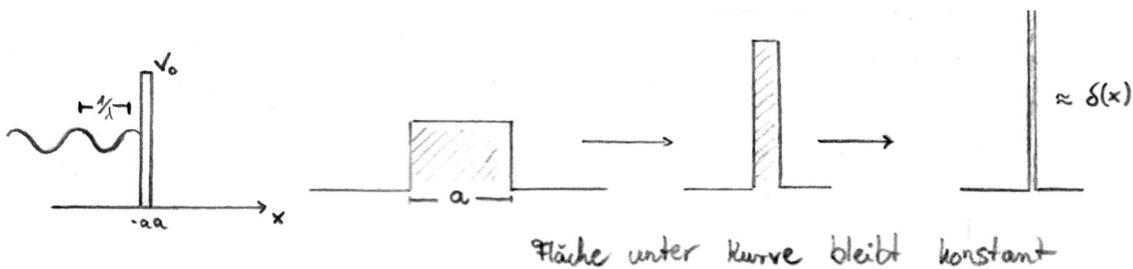
### 5.4.3.2 Anwendungsbeispiel: $\delta$ -Potential

Wenn wir uns für Teilchenenergien  $E$  und damit Wellenlängen

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}}$$

interessieren, für die der Potentialwall sehr schmal wird, aber hoch genug ist, so dass das Teilchen ihn spürt, also  $\lambda \gg a \Leftrightarrow ka \ll 1$ , mit  $V_0 \gg E$ , so dass  $\kappa \sim \sqrt{V} \gg 1$  gilt mit  $\kappa^2 a =: k_0 = \text{const.}$ ,

dann kann das Potential vereinfacht werden.



$$\begin{array}{lcl}
 & a \rightarrow 0 & \\
 t & \longrightarrow & \frac{4k^2}{4k^2+k_0^2} \\
 & V_0 \rightarrow \infty & \\
 r & \longrightarrow & \frac{k_0^2}{4k^2+k_0^2} \\
 & V_0 a = \frac{\hbar^2}{2m} k_0 = \text{fest} & \\
 & k_0 = \kappa^2 a & 
 \end{array}$$

was mit den Ergebnissen von Aufgabe 34 übereinstimmt,  
wo

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m} k_0 \delta(x)$$

gesetzt wurde.  
Und für  $\underline{\mathcal{M}}$  folgt

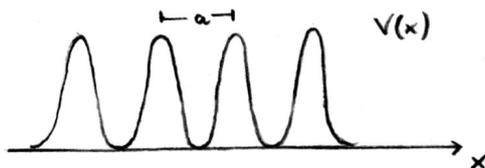
$$\underline{\mathcal{M}} = \begin{pmatrix} 1 + i\alpha & i\alpha \\ -i\alpha & 1 - i\alpha \end{pmatrix} + \mathcal{O}(\sqrt{a}) \text{ mit } \alpha = \frac{k_0}{4k}$$

### 5.4.3.3 Periodische Potentiale am Beispiel des Dirac-Kamm

In der Festkörperphysik spielen periodische Potentiale eine zentrale Rolle

$$V(x) = V(x + na) \text{ mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

mit Gitterabstand  $a$ .



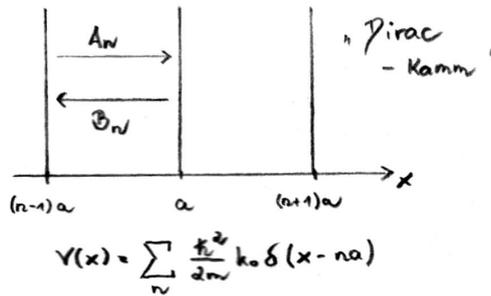
Gilt z.B. für Elektronen im Kristallgitter der Ionenrümpfe. Prinzipeller Einfluss des periodischen Potentials ist verstehbar mit „Kronig-Peney“ Modell (Aufgabe 38)

Mit dem Ansatz für den Bereich  $(n-1)a < x < na$  ist  $\psi(x)$  Überlagerung einer nach rechts laufende Welle mit einer nach links laufenden Welle

$$\psi(x) = A_n e^{ik(x-na)} + B_n e^{-ik(x-na)}$$

mit  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$   
für  $na < x < (n+1)a$

$$\psi = A_{n+1} e^{ik(x-(n+1)a)} + B_{n+1} e^{-ik(x-(n+1)a)} \text{ etc.}$$



Somit kann das Problem auf die Berechnung von Transformationsmatrizen reduziert werden. ( $A_n$  und  $B_n$  sind die Amplituden, die man erhält, wenn man von links nach  $x = n \cdot a$  geht).

Ansatz löst Schrödingergleichung ( $\Rightarrow E \leftrightarrow k$ )

$\psi$  muss stetig sein, d.h. z.B.  $A_n + B_n = A_{n+1}e^{-ika} + B_{n+1}e^{ika}$

$\delta$ -Sprungbedingung bei  $x = na$ :

$$\frac{\partial\psi(an_+)}{\partial x} - \frac{\partial\psi(an_-)}{\partial x} = k_0\psi(an)$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}} \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + i\alpha)e^{-ika} & i\alpha e^{ika} \\ -i\alpha e^{ika} & (1 - i\alpha)e^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} \quad \text{mit } \alpha = \frac{k_0}{2k}$$

$\underline{\underline{M}}$  ist unabhängig von  $n$ .

Wie in Aufgabe 38 argumentiert, müssen die Eigenwerte  $\lambda$  von  $M$  erfüllen:

$$\lambda_{\pm} = e^{\pm iqa} \quad \text{also } |\lambda_{\pm}| = 1$$

Man schreibt die Phase der Eigenwerte mit dem „Blochwellenvektor“  $q$ ;  $\lambda_{\pm} = e^{\pm iqa}$  mit  $q \in \mathbb{R}$ .

Mit den zugehörigen Eigenvektoren:  $\begin{pmatrix} A_0^+ \\ B_0^+ \end{pmatrix}$  (zu  $\lambda_+$ ) und  $\begin{pmatrix} A_0^- \\ B_0^- \end{pmatrix}$  (zu  $\lambda_-$ ).

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = C_+ \begin{pmatrix} A_0^+ \\ B_0^+ \end{pmatrix} + C_- \begin{pmatrix} A_0^- \\ B_0^- \end{pmatrix}$$

wobei  $\pm$  für die Eigenwerte  $\lambda_{\pm}$  steht.

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = e^{iqna} C_+ \begin{pmatrix} A_0^+ \\ B_0^+ \end{pmatrix} + e^{-iqna} C_- \begin{pmatrix} A_0^- \\ B_0^- \end{pmatrix}$$

also

$$\psi_q = e^{iqna} (C_+ A_0^+ e^{ik(x-na)} + C_+ B_0^+ e^{-ik(x-na)}) \quad \text{für } (n-1)a < x < na$$

$$\psi_q = e^{iq(n+1)a} (C_+ A_0^+ e^{ik(x-(n+1)a)} + C_+ B_0^+ e^{-ik(x-(n+1)a)}) \quad \text{für } na < x < (n+1)a$$

mit der Eigenschaft

$$\psi_q(x+a) = e^{iqa} \psi_q(x)$$

und analog  $\psi_{-q}$  (für den anderen Eigenwert)

$$\psi_{-q}(x+a) = e^{-iqa} \psi_{-q}(x)$$

**Satz 5.4.5 (Blochsches Theorem).**

Der Hamiltonian des periodischen Potentials

$$V(x) = \sum_n \frac{\hbar^2}{2m} k_0 \delta(x - na)$$

besitzt die Energieeigenwerte  $E(q)$  für alle  $q$ ,  $-\infty < q < \infty$  mit Eigenfunktion  $\psi_q(x)$ , die erfüllen  $\psi_q(x + a) = e^{iqa}\psi_q(x)$ .

Die  $E(q)$  folgen aus:

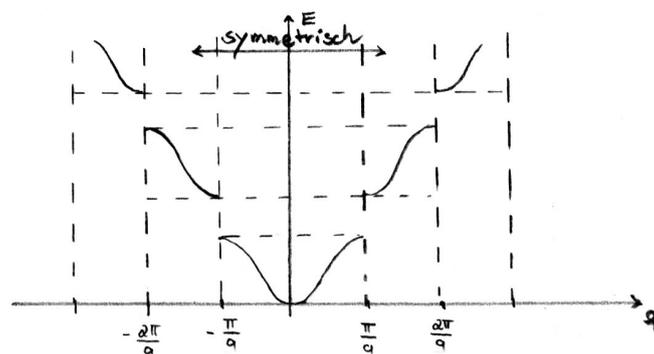
$$E(q) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2(q)$$

mit:

$$\cos qa = \frac{1}{2}(u + u^*) = \left(1 + i\frac{k_0}{2k}\right)e^{-ika} + \left(1 - i\frac{k_0}{2k}\right)e^{ika}$$

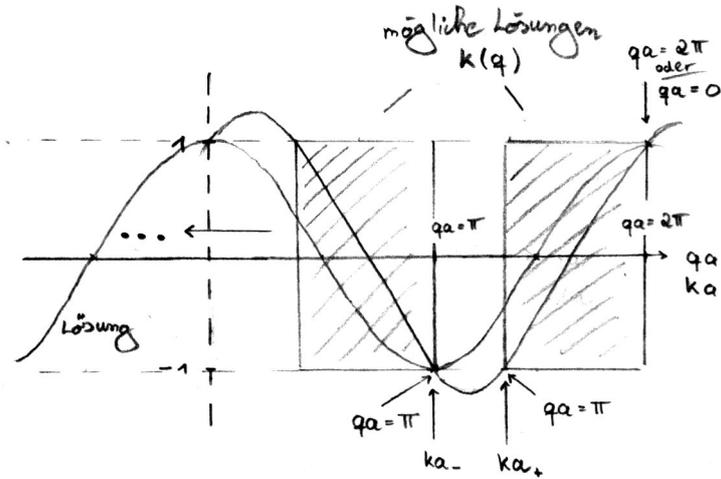
$$\Leftrightarrow \boxed{\cos qa = \cos ka + \frac{k_0}{2k} \sin ka}$$

Es treten Bänder von erlaubten (möglichen)  $E$  und Löcher (Bandlücken) ohne  $E$ -Werte auf.

**Bemerkung 5.4.6.**

Aus  $\lambda_+ + \lambda_- = u + u^*$  folgt die obige Gleichung.

Graphische Diskussion der Lösungen  $k(q)$

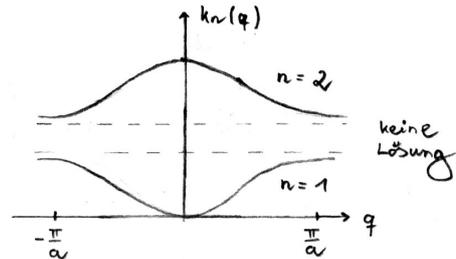


Da  $|\cos qa| \leq 1$  liegen mögliche Lösungen  $k(q)$  in den schraffierten Bereichen. Zu jedem  $0 \leq q < \infty$  gibt es ein  $k(q)$  oder zu jedem  $q$  mit  $0 \leq q \leq \frac{\pi}{a}$  gibt es Lösungen mit  $n = 1, 2, \dots$

(Erinnerung:  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$ ),

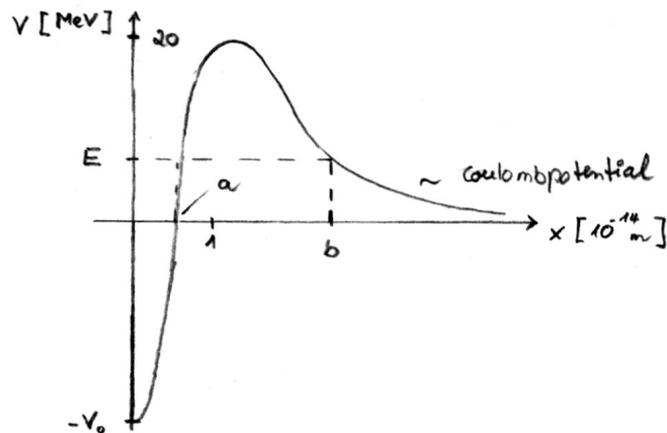
wobei das tiefste Band sein Minimum bei  $q = 0$  hat (Es sind dieselben Energiebänder wie oben, nur Periodizität von  $\cos qa$  verwendet.)

Die Existenz von Blochwellen  $\psi_q(x)$  mit Energiebändern (und Lücken) ist zentral für Elektronen in Festkörpern.



### 5.4.3.4 Modell des $\alpha$ -Zerfall und WKB-Näherung

#### 5.4.3.4.1 Modellpotential



Da der Kern und das  $\alpha$ -Teilchen positiv geladen sind.

Das Potential eines  $\alpha$ -Teilchens im Kern aus starker Wechselwirkung (anziehend) und abstoßendem „Coulombschwanz“ bei großen Abständen.

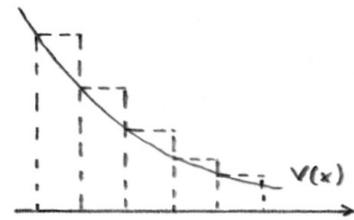
Messungen der Energie von  $\alpha$ -Teilchen (aus  $v(x \rightarrow \infty)$ ) ergeben  $E \approx 4\text{--}9\text{ MeV}$  während die Barriere  $\sim$

$$\sim V_{\text{Coulomb}}(x = 10^{-14}\text{ m}) \approx \frac{(2e)(Ze)\frac{1}{4\pi\epsilon_0}}{10^{-14}\text{ m}} \approx 0,3 \cdot Z\text{ MeV}$$

also für  $Z \geq 80$ , wo  $\alpha$ -Zerfall auftritt, größer ist.

Dieses Problem ist schon nicht mehr exakt lösbar, aber mit Zerlegung der Barriere in Scheiben, in denen  $V(x)$  ungefähr konstant ist, könnte man nähern, wenn die Änderung von  $V(x)$  klein ist über einem Bereich, wo  $\psi(x)$  variiert. Dieses Vorgehen erinnert an den Übergang von Wellengleichungen zur geometrischen Optik und an den klassischen Grenzfall im Ehrenfest'schen Theorem.

Dieses Näherungsverfahren heißt WKB-Näherung.



#### 5.4.3.4.2 Die WKB-Näherung

(Wentzels-Kramers-Brillouin)

**Idee:** Wo  $V(x) = \text{const.}$  gilt, ist  $\psi(r) \sim e^{\pm ikx}$  oder  $e^{\pm \kappa x}$  Lösung, wenn  $V(x)$  langsam variiert, erwarte  $k(x)$  und  $\kappa(x)$ .

Stationäre eindimensionale Schrödingergleichung für Tunnelproblem  $E < V(x)$

$$\boxed{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \kappa(x)\psi(x) = 0} \quad \text{mit } \kappa^2(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E) > 0$$

Ansatz:

$$\boxed{\psi(x) = e^{i\Phi(x)}}$$

$$\Rightarrow \boxed{-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 + i\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - \kappa(x) = 0} \quad (5.15)$$

Falls  $\kappa(x) = \kappa = \text{const.}$  gilt, ist  $\Phi = \pm i\kappa x$  und damit  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = 0$

Annahme:  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$  ist klein.

Mit  $\varepsilon > 0$ :

$$\boxed{-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 + i\varepsilon\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - \kappa^2(x) = 0} \quad (5.16)$$

Lösen von (5.16) mit  $\Phi(x, \varepsilon)$  ergibt Lösung von (5.15) für  $\varepsilon = 1$

Asymptotische Entwicklung (klein) von (5.16) für  $\varepsilon \rightarrow 0$ . (siehe IK III, asymptotische Entwicklung).

**Beweis (singuläres Randschichtproblem).**

Ansatz:

$$\Phi(x) = \Phi_0(x) + \varepsilon \Phi_1(x) + \varepsilon^2 \dots$$

$$\varepsilon^0 : \quad \frac{\partial \Phi_0}{\partial x} = \pm i \kappa(x)$$

$$\varepsilon^1 : \quad 2 \frac{\partial \Phi_0}{\partial x} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = i \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x^2}$$

$$\varepsilon^0 \Rightarrow \boxed{\Phi_0(x) = \pm i \int^x dx' \kappa(x') = \pm i \int^x dx' \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x') - E)}}$$

$$\varepsilon^1 \Rightarrow \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{i}{2} \frac{\partial \kappa}{\partial x} \frac{1}{\kappa(x)} = i \frac{\partial}{\partial x} \ln(\sqrt{\kappa(x)})$$

$$\Rightarrow \Phi_1(x) = c + i \ln \sqrt{\kappa(x)}$$

in dieser Ordnung folgt  $\Phi$  aus  $\varepsilon = 1$ 

$$\boxed{\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \left( A e^{\int^x dx' \kappa(x')} + B e^{-\int^x dx' \kappa(x')} \right)}$$

wobei nach Voraussetzung  $\kappa(x)$  eine langsam veränderliche Funktion ist über Bereiche, wo  $\exp(\pm \int^x dx' \kappa(x'))$  schnell abfällt/ansteigt.

Der Fehler der Näherung ist groß, wo

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \text{ groß ist, also } \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \approx \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x^2} = \frac{\partial \kappa}{\partial x} \propto \frac{\frac{\partial V(x)}{\partial x}}{\sqrt{V(x) - E}}$$

Dasselbe Vorgehen ist möglich für  $\boxed{E > V(x)}$ :

Stationäre Schrödingergleichung:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k^2(x) \psi(x) = 0 \text{ mit } k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) > 0$$

Wieder Ansatz  $\psi = e^{i\Phi}$

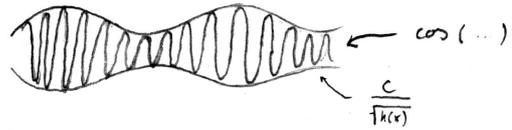
mit  $\varepsilon$ -Trick:

$$\Phi_0(x) = \pm \int^x dx' k(x')$$

$$\Phi_1(x) = \tilde{C} + i \ln \sqrt{k(x)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \cos \left[ \int^x dx' k(x') + C \right]}$$

$\frac{C}{\sqrt{k(x)}}$  ist eine langsam veränderliche Einhüllende,  $\cos \int^x dx' k(x')$  ist eine schnelle Oszillation wenn  $k \sim \sqrt{E - V}$  groß ist.



Diese Näherung erwarten wir, sie ist gut für große  $E$ .  
Mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in  $\Delta x$

$$\rho_{\Delta x}(x) = \frac{1}{\Delta x} \int_x^{x+\Delta x} dx' |\psi(x')|^2 \approx \frac{1}{2} \frac{|C|^2}{k(x)}$$

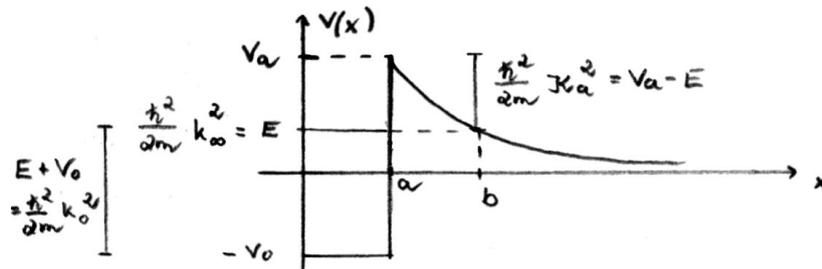
( $\frac{1}{2} \approx \int_x^{x+\Delta x} dx \cos^2 xk$  für  $\Delta x$ , die groß sind gegenüber Oszillationsperiode vom Kosinus.)  
Dies erinnert an klassische Physik (Wahrscheinlichkeit eines Teilchens mit Geschwindigkeit  $v$  im Bereich  $\Delta x$  zu sein)

$$\rho_{\Delta x}^{kl.} \sim \frac{\Delta t}{\Delta x} = \frac{1}{v} \sim \frac{m}{\hbar k(x)} \text{ nach WKB.}$$

Die WKB-Näherung führt in den klassischen Grenzfall, wenn die Oszillationen  $\cos(\int^d x' k(x'))$  für hohe  $E$  nicht messbar oder nicht relevant sind.

**5.4.3.4.3  $\alpha$ -Zerfall Fortsetzung**

Setze  $\psi$  durch WKB-Lösungen in den drei Bereichen zusammen.



$$\psi_I = A \cos(k_0(x - a) + \Theta) \text{ (Siehe §5.4.2.1 Stufe)}$$

$$\psi_{II} = B e^{-\int_a^x dx' \kappa(x')}, \quad \kappa(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)}$$

$$\psi_{III} = T A \cdot \exp(i \int_b^x dx' k(x')), \quad k(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))} \text{ weil bei } b : V(b) = E$$

wobei  $E$  des  $\alpha$ -Teilchens kann durch

$$\psi_{III}(x \rightarrow \infty) \sim T A e^{ik_\infty x + \text{const.}}$$

bei  $x = b$

$$T A = B e^{-G}$$

$$G = \int_a^b dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)}$$

etc:

**Fazit 5.4.7.** Transmissionswahrscheinlichkeit:

$$\boxed{|T|^2 = e^{-2G}}$$

Vorfaktor  $f(E)$  mit  $f(E) \approx 1$

Die Wahrscheinlichkeit  $P$ , dass  $\alpha$ -Teilchen im Topf ist

$$P = \int_{\text{innen}} dx |\psi|^2 \approx |A|^2 \frac{a}{2}$$

$j$  fällt gemäß Kontinuitätsgleichung ab.

$$\partial_t P = -j(x=b) \quad (\text{Strom durch die Oberfläche})$$

$$= -\frac{k_0}{m} |T|^2 |A|^2 = -\frac{2k_\infty}{ma} e^{-2G} P$$

mit  $v_\infty = \frac{\hbar k_\infty}{m}$  also

$$\partial_t P = -\frac{2v_\infty}{a} e^{-2G} P = -\frac{1}{\tau} P$$

mit  $\alpha$ -Zerfallszeit  $\tau$

$$\boxed{\tau = \frac{a}{2v_\infty} \exp\left(2 \int_a^b dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)}\right)}$$

und Lösung

$$\boxed{P(t) = P(0) e^{-\frac{t}{\tau}}}$$

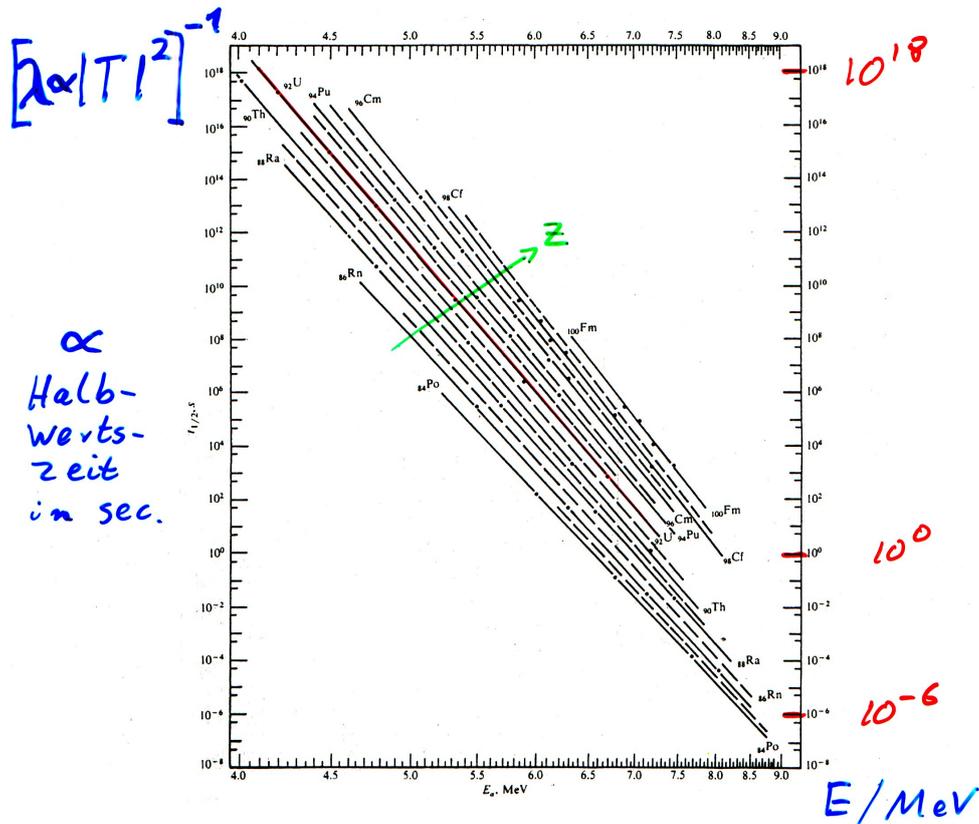
exponentielles Zerfallsgesetz

$$\tau = \frac{a}{v} |T|^2$$

wobei  $\frac{v_\infty}{a}$  einer Stoßrate an Barriere („Versuchsrate“) entspricht. (quasi klassisch)  
(Serg'e:  $v_\infty = 10^7 \frac{m}{s}$ ,  $a \approx 10^{-14} m$ ,

$$\frac{v_\infty}{a} \approx 10^{21} \frac{1}{s}$$

$\alpha$ -Zerfall (aus Segré: Nuclei & particles):



Nun zu gebundenen Zuständen und diskreten Energien.

## 5.4.4 Der harmonische Oszillator

### 5.4.4.1 Schrödingergleichung des eindimensionalen harmonischen Oszillators

Für den klassischen harmonischen Oszillator ist die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2,$$

und die Energie  $E$  ist erhalten.

$E$  nimmt jeden beliebigen Wert an „ $E > 0$ “ (klassisch) gegeben durch Anfangsbedingungen ( $x(t=0) = x_0$ ;  $\dot{x}(0) = 0 \Rightarrow E = \frac{m}{2}\omega^2 x_0^2 = \text{const.}$ )

Quantenmechanisch lautet die Schrödingergleichung nach dem Korrespondenzprinzip

$$i\hbar\partial_t\psi(x,t) = H\psi(x,t) \text{ mit } H = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2 + \frac{m}{2}\omega^2 x^2$$

was stationäre Lösungen zulässt da  $H$  zeitunabhängig ist

$$\psi(x,t) = e^{-iE\frac{t}{\hbar}}\psi(x)$$

wobei

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

zeitunabhängige Schrödingergleichung.

Dimensionslose Variablen zur Vereinfachung:

de Broglie Wellenlänge  $\lambda$  zur Energie  $\hbar\omega$ :  $\frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{m}{2}\omega^2\lambda^2$

$$\Leftrightarrow \lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

Einführen:  $q = \frac{x}{\lambda}$  dimensionslose Koordinate,  $\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$  dimensionslose Energie.

$$\Rightarrow \left[ \partial_q^2 + (\varepsilon - q^2) \right] \psi(q) = 0 \quad (5.17)$$

**Bemerkung 5.4.8.** Für  $q \rightarrow \pm\infty$  vereinfacht sich (5.17) zu

$$(\partial_q^2 - q^2)\psi_\infty(q) = 0 + \mathcal{O}(\psi_\infty \cdot \text{const.}) \quad (5.18)$$

Was mit dem Ansatz  $\psi_\infty = ce^{\alpha q^2}$  gelöst werden kann

$$\Rightarrow ((4\alpha^2 q^2 + 2\alpha) - q^2)ce^{\alpha q^2} \stackrel{!}{=} 0 \text{ also } \alpha = \pm \frac{1}{2}$$

Also:  $\psi \rightarrow \psi_\infty = ce^{\pm \frac{q^2}{2}}$  als Lösungen von (5.18) gefunden.

Die Lösungen mit  $e^{+\frac{q^2}{2}}$  sind jedoch nicht normierbar, also ist nur  $\psi_\alpha = ce^{-\frac{q^2}{2}}$  normierbar und physikalisch akzeptabel.

#### 5.4.4.2 Normierbare Lösungen

Ansatz:

$$\psi(q) = H(q) \cdot e^{-\frac{q^2}{2}}$$

Was ist  $H(q)$ ?

$$\text{mit } \partial_q \psi(q) = H' e^{-\frac{q^2}{2}} - H q e^{-\frac{q^2}{2}}$$

$$\partial_q^2 \psi(q) = (H'' - 2H'q + Hq^2 - H) e^{-\frac{q^2}{2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{H'' - 2qH' + (\varepsilon - 1)H = 0} \quad (5.19)$$

da  $e^{-\frac{q^2}{2}} \neq 0$

Sogenannte hermitesche Differentialgleichung, die mit einem Potenzreihenansatz gelöst werden kann.

$$H(q) = \sum_k a_k q^k$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \sum_k [k(k-1)a_k q^{k-2} - 2ka_k q^k + (\varepsilon - 1)a_k q^k] \\ &= \sum_k q^k [(k+2)(k+1)a_{k+2} - (2k + (1-\varepsilon))a_k] \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Alle Koeffizienten von  $q^k$  in der obigen Gleichung müssen verschwinden, damit die Potenzreihe 0 ergibt.

$$\Rightarrow \boxed{q_{k+2} = \frac{2k+1-\varepsilon}{(k+2)(k+1)} a_k} \text{ Rekursionsformel}$$

**Bemerkung 5.4.9.**

Startwerte  $a_0 \neq 0, a_1 = 0$ , dann nur gerade  $a_k$  (d.h.  $a_{2k+1} = 0$ ), oder für  $a_0 = 0$  und  $a_1 \neq 0$  ergibt sich  $a_{2k} = 0$  und  $a_{2k+1} \neq 0$  nur ungerade. Daher gibt es gerade oder ungerade Funktionen  $H(q)$ .

Die Rekursion liefert für große  $k$

$$a_{k+2} \xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{2}{k} a_k,$$

wie dies auch die Exponentialfunktion tut:

$$q^m e^{q^2} = \sum_k \frac{1}{k!} q^{2k+m} = \sum_{k'=0,2,4,\dots} \underbrace{\frac{1}{\left(\frac{k'}{2}\right)!}}_{=: C_{k'}} q^{k'+m}$$

$$\text{mit } \frac{C_{k'+2}}{C_{k'}} = \frac{1}{\left(\frac{k'}{2}+1\right)!} \cdot \frac{\left(\frac{k'}{2}\right)!}{1} = \frac{1}{1+\frac{k'}{2}} \xrightarrow{k' \rightarrow \infty} \frac{2}{k'}$$

Da für  $k \rightarrow \infty$  beide Funktionen ( $H$  und  $e^{q^2}$ ) dieselbe Rekursionformel für Koeffizienten besitzen, erkennt man,  $H(q)$  steigt wie  $e^{q^2}$  für große  $q$  an. Sie ist wieder nicht normierbar, außer wenn die Reihe abbricht, also für einen Index  $k = n$  gilt:

$$\boxed{2n+1} = \varepsilon$$

damit also

$$\boxed{H(q) = \sum_{k=0}^n a_k q^k}$$

Damit muss die Energie also

$$\boxed{E = E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}$$

zur Wellenfunktion, die bei  $k = n$  abbricht, erfüllen.

Für diese ausgezeichneten, diskreten Werte der Energie hat die Schrödingergleichung also normierbare Lösungen mit höchster Potenz ( $q^n e^{-\frac{q^2}{2}}$ ).

Diese zu  $E_n$  gehörige Wellenfunktion enthält das  $n$ -te Hermite-Polynom  $H_n$ , das (nach Konvention) den Koeffizienten  $a_n = 2^n$  besitzt.

**Fazit 5.4.10.**

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

Stationäre Schrödingergleichung als Eigenwertgleichung.

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{und } \psi_n(x) = c_n H_n\left(\frac{x}{\lambda}\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

( $\lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ ) zugehörige Eigenfunktionen zu diskreten Energieeigenwerten.

mit Normierungskonstante  $c_0 = \sqrt{\frac{1}{\lambda\sqrt{\pi}}}$

$$H_0 = 1 \quad c_0 = \sqrt{\frac{1}{\lambda\sqrt{\pi}}}$$

$$H_1 = 2q \quad c_1 = \frac{c_0}{\sqrt{2}}$$

$$H_2 = 4q^2 - 2 \quad c_2 = \frac{c_0}{\sqrt{8}}$$

$$H_3 = 8q^3 - 12q \quad c_3 = \frac{c_0}{\sqrt{48}}$$

⋮

Allgemein gilt:

$$H_n(q) = (-1)^n e^{q^2} \left(\frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2}; \quad c_n = \frac{1}{\sqrt{\lambda\sqrt{\pi}2^n n!}}$$

(Beweis später)

**5.4.4.3 Tiefster (oder Grund-)zustand und Nullpunktsenergie**

Die niedrigste quantenmechanische Energie des harmonischen Oszillators liegt bei  $\frac{\hbar\omega}{2}$  überhalb des klassisch möglichen niedrigsten Werts  $E = 0$ , weil die Orts-Unschärferelation  $E = 0$  verhindert.

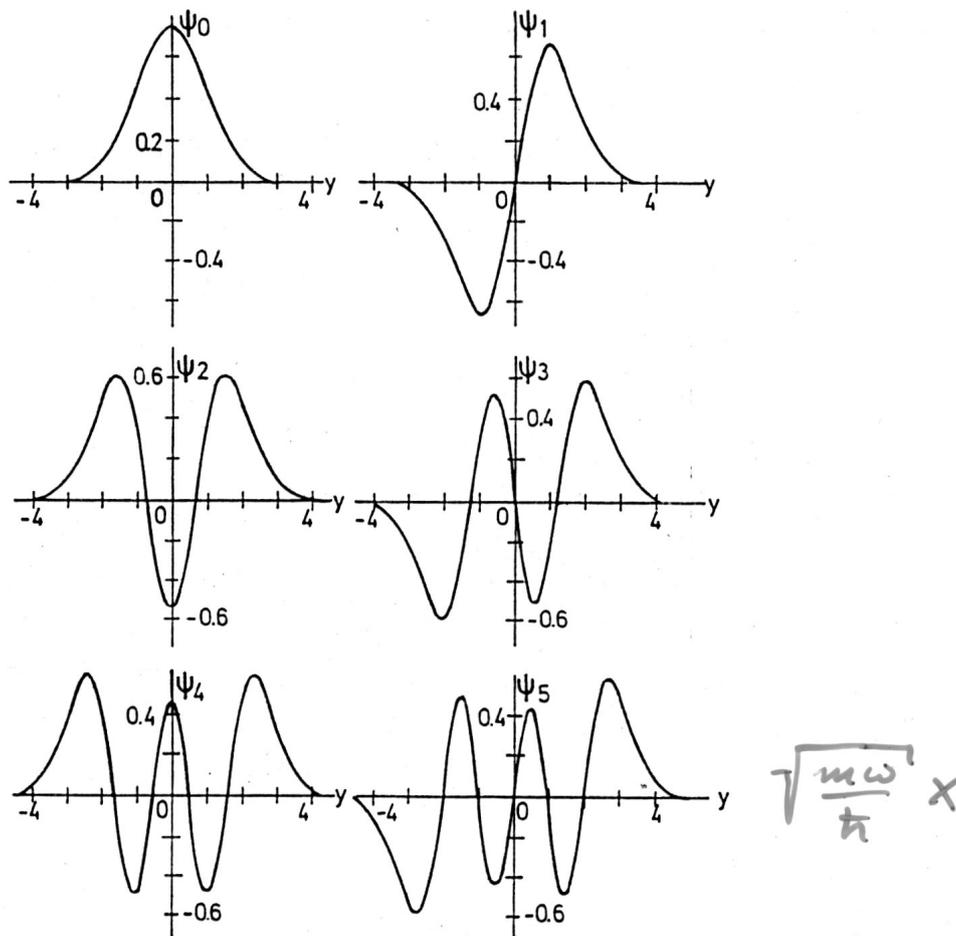
$$E = \langle H \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 \langle x^2 \rangle$$

weil  $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$  und  $\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$ :

$$\begin{aligned} &\geq \frac{\hbar^2}{8m} \frac{1}{\langle x^2 \rangle} + \frac{m}{2}\omega^2 \langle x^2 \rangle \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} \left( \frac{1}{4\langle q^2 \rangle} + \langle q^2 \rangle \right) \geq \hbar\omega \frac{1}{2} \end{aligned}$$

wobei das Minimum bei  $\langle q^2 \rangle = \frac{1}{2}$  eintritt.

(Folgende Skizze (aus Schwabl: Quantenmechanik) zeigt die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators für die Quantenzahlen  $n = 0$  bis  $n = 5$ ,  $y = \frac{x}{x_0} = \frac{\sqrt{m\omega}}{\hbar}x$



#### 5.4.4.4 Algebraische Lösung

##### 5.4.4.4.1 Die Auf- und Absteigeoperatoren $a$ und $a^\dagger$

Für harmonischen Oszillator definiere:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{\lambda} + \frac{i\lambda}{\hbar} p \right)$$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{\lambda} - \frac{i\lambda}{\hbar} p \right)$$

mit den Eigenschaften:

- Adjunktion:  
 $a^\dagger$  ist hermitesch adjungiert zu  $a$ .

$$(\varphi, a^\dagger \psi) = (\psi, a\varphi)^*$$

**Beweis.**

$$(a)^\dagger = a^\dagger \text{ folgt aus } x^\dagger = x \text{ und } p^\dagger = p$$

**Bemerkung 5.4.11.**

In den Beweis  $p^\dagger = p$  ging ein, dass  $\psi(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$ ;

deswegen werden wir nun nur quadratintegrale, normierbare Funktionen finden.

- Vertauschungsrelation:

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2} \left( \frac{-i}{\hbar} [x, p] + \frac{i}{\hbar} [p, x] \right) \stackrel{([x,p]=i\hbar)}{=} 1$$

- Der Operator  $N = a^\dagger a$

– ist hermitesch

$$N^\dagger = (a^\dagger a)^\dagger = (a)^\dagger (a^\dagger)^\dagger = a^\dagger a = N$$

$$– N = a^\dagger a = \frac{1}{2} \left( \frac{x}{\lambda} - \frac{i\lambda}{\hbar} p \right) \left( \frac{x}{\lambda} + \frac{i\lambda}{\hbar} p \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \left( \frac{x}{\lambda} \right)^2 + \frac{\lambda^2}{\hbar^2} p^2 + \frac{i}{\hbar} [x, p] \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{m\omega}{\hbar} x^2 + \frac{1}{m\omega\hbar} p^2 - 1 \right)$$

also

$$\boxed{H = \hbar\omega \left( N + \frac{1}{2} \right)} \quad \text{Operator-Beziehung}$$

$$\boxed{H = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)}$$

$$\text{(mit } H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2)$$

**5.4.4.4.2 Die Eigenwerte von  $N$** 

Zur Vereinfachung der Notation verwenden wir, dass die Eigenwerte von  $H$  und  $N$  nicht entartet sind. (Beweis siehe später)

Sei  $\psi_n$  (normierte) Eigenfunktion zum Eigenwert  $n$  von  $N$ :

also

$$N\psi_n = n\psi_n$$

mit  $n \in \mathbb{R}$ , weil  $N$  hermitesch.

Welche Werte nimmt  $n$  an?

Sei  $\varphi = a\psi_n$  (und nehmen an:  $\varphi \neq 0$ )

$$\Rightarrow N\varphi = \underbrace{a^\dagger a}_{=aa^\dagger-1} a\psi_n = a \left( \underbrace{a^\dagger a}_{=N} - 1 \right) \psi_n = a(n-1)\psi_n = (n-1)\varphi$$

Also ist  $a\psi_n$  eine (noch nicht normierte) Eigenfunktion von  $N$  zum Eigenwert  $(n-1)$ ; daher der Name: „Absteigeoperator“ für  $a$ .

Wenden wir  $a^k$  für  $k \in \mathbb{N}$  beliebig an, so verringern wir die Eigenwerte. Wie oft ist dies möglich?

**Behauptung.** Alle Eigenwerte von  $N$  sind positiv ( $\geq 0$ ).

**Beweis.**

$$n = (\psi_n, N\psi_n) = (\psi_n, a^\dagger a \psi_n) = (a\psi_n, a\psi_n) = (\varphi, \varphi) \geq 0$$

wobei „ $= 0$ “ nur für „ $\varphi = 0$ “ eintritt.

**Behauptung.** Die Eigenwerte von  $N$  sind ganzzahlig ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ).

**Beweis.**

Wäre  $n$  eine reelle Zahl zwischen den ganzen Zahlen  $m$  und  $m+1$ ,  $m < n < m+1$ , dann wäre  $\tilde{\varphi} = a^{m+1}\psi_n$  eine Eigenfunktion mit negativem Eigenwert; weil

$$N \underbrace{a^{m+1}\psi_n}_{=: \tilde{\varphi}} = a^\dagger a a^{m+1}\psi_n$$

$$= a(a^\dagger a - 1)a^m\psi_n = \dots = a^{m+1}(a^\dagger a - m - 1)\psi_n = a^{m+1}\psi_n(n - m - 1) = (n - m - 1)\tilde{\varphi}$$

nach Annahme wäre  $n - m - 1 = n - (m + 1) < 0$  im Widerspruch dazu, dass jeder Eigenwert positiv sein muss.

Dies lässt sich nur vermeiden, wenn  $\tilde{\varphi} \equiv 0$  gilt, also  $n$  eine ganze Zahl ist,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , womit dann gilt:

$$a^m\psi_n = 0 \text{ gilt für } m \geq n + 1$$

□

**Fazit 5.4.12.**

$$H\psi_n = \hbar\omega(N + \frac{1}{2})\psi_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})\psi_n$$

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

Bezüglich  $a^\dagger$ :

$$\tilde{\varphi} = a^\dagger\psi_n$$

$$N\tilde{\varphi} = a^\dagger a a^\dagger\psi_n = a^\dagger(a^\dagger a + 1)\psi_n$$

$$= a^\dagger(n + 1)\psi_n = (n + 1)\tilde{\varphi}$$

Also ist  $\tilde{\varphi}$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $(n + 1)$  von  $N$ .

#### 5.4.4.4.3 Grundzustand

$$0 = (\psi_0, a^\dagger a \psi_0) \stackrel{(\varphi = a\psi_0)}{=} (\varphi, \varphi)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{a\psi_0 = 0} \text{ (damit } \varphi = 0)$$

$$\Leftrightarrow \left( \frac{x}{\lambda} + \frac{i\lambda}{\hbar} p \right) \psi_0(x) = 0$$

$$= \boxed{\left( \frac{x}{\lambda} + \lambda \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_0(x) = 0}$$

Lineare homogene Differentialgleichung erster Ordnung mit allgemeiner Lösung

$$\psi_0 = C_0 e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\lambda^2}}$$

und aus Normierung folgt

$$C_0 = \frac{1}{\sqrt{\lambda} \sqrt{\pi}}$$

ist die Eigenfunktion zum nicht entarteten Eigenwert von  $N$ :  $n = 0$ .

#### 5.4.4.4 Höhere Zustände

$\psi_n = (a^\dagger)^n \psi_0$  sind die (unnormierten) Eigenfunktionen zum Eigenwert  $n$  von  $N$  (oder zum Eigenwert  $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$  von  $H$ )

**Beweis (vollständige Induktion).**

$n = 0$ :

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \text{ mit } \psi_0 \text{ ist nicht entarteter Grundzustand}$$

$n \rightarrow n + 1$ :

Sei  $E_n$  mit  $\psi_n$  Eigenfunktion zu  $H$  (oder  $N$ )

$$\begin{aligned} \bullet N\psi_{n+1} &= a^\dagger a (a^\dagger)^{n+1} \psi_0 \\ &= a^\dagger a a^\dagger \psi_n = \dots = (n+1) \psi_{n+1} \end{aligned}$$

(Eigenwert stimmt  $\checkmark$ )

- $a\psi_{n+1} = \tilde{C}\psi_n$  gilt, weil  $a\psi_n$  entartete Eigenfunktion zu  $n - 1$  ist, da  $\psi_n$  die einzige Eigenfunktion von  $N$  zum Eigenwert  $n$  ist.

$$\Rightarrow N \cdot \psi_{n+1} = a^\dagger a \psi_{n+1} = \tilde{C} a^\dagger \psi_n \text{ (} a^\dagger \psi_n \text{ einzige Eigenfunktion von } N \text{ zum Eigenwert } n + 1 \text{)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\psi_n = C_n (a^\dagger)^n e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\lambda^2}}}$$

ist die normierte Eigenfunktion zum Eigenwert  $n$  von  $N$  (nicht entartet). □

#### Bemerkung 5.4.13.

$$\psi_n = C_n 2^{-\frac{n}{2}} \left( q - \frac{\partial}{\partial q} \right)^n e^{-\frac{q^2}{2}} \text{ mit } q = \frac{x}{\lambda}$$

weil:  $e^{\frac{q^2}{2}} \left( -\frac{\partial}{\partial q} \right) e^{-\frac{q^2}{2}} = \left( q - \frac{\partial}{\partial q} \right) e^{-\frac{q^2}{2}}$  (wg. Baker-Hausdorf) folgt:

$$\psi_n = \hat{C}_n \left[ e^{\frac{q^2}{2}} \left( -\frac{\partial}{\partial q} \right) e^{\frac{q^2}{2}} \right] \overset{n\text{-Mal}}{\cdot} \left[ e^{\frac{q^2}{2}} \left( -\frac{\partial}{\partial q} \right) e^{-\frac{q^2}{2}} \right] e^{-\frac{q^2}{2}}$$

$$\boxed{H_n = e^{a^2} \left( -\frac{\partial}{\partial q} \right)^n e^{-q^2}}$$

also die behauptete Darstellung der Hermitpolynome.

#### 5.4.4.4.5 Schwingungsquanten

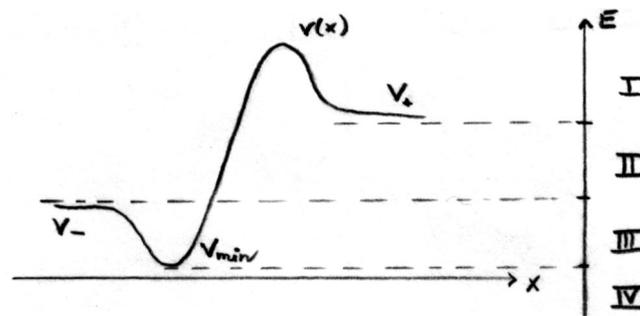
Man sagt: Der Zustand  $\psi_n$  enthält  $n$  Schwingungsquanten.

- $N$  heißt Besetzungszahl-Operator
- $a$  heißt Vernichtungsoperator
- $a^\dagger$  heißt Erzeugungsoperator

Das Spektrum folgt allein aus der Kommutatorregel.  $[a, a^\dagger] = 1$ .

### 5.4.5 Zusammenfassung der eindimensionalen Schrödingergleichung

Für beliebiges  $V(x)$  gibt es vier Bereiche im Spektrum des Hamilton-Operators:



$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x)$$

$$\Rightarrow \text{Schrödingergleichung: } \frac{\partial \psi}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi(x)$$

Die Schrödingergleichung ist eine homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung mit der allgemeinen Lösung

$$\psi(x) = C_1 \psi_1(x) + C_2 \psi_2(x).$$

Hierbei können die  $\psi_i$  reell gewählt werden, weil das Potential reell ist.

Die Lösung muss Normierungen und Randbedingungen erfüllen.

Die vier verschiedenen Bereiche:

I.  $E > V_\pm = V(x \rightarrow \pm\infty)$ ,  $V_\pm \rightarrow k_\pm$

Dann  $\psi(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow A_i^\pm e^{ik_\pm x} + B_i^\pm e^{-ik_\pm x}$

und Randbedingungen lauten zum Beispiel:

von links einlaufendes Teilchen, das reflektiert und transmittiert wird.

$$C_1 A_1^- + C_2 A_2^- = 1$$

$$C_1 B_1^+ + C_2 B_2^+ = 0$$

ist immer lösbar.

Zu jedem Eigenwert  $E_p^V m$  der Energie gibt es zwei Eigenfunktionen: Teilchen von links oder von rechts einlaufend

Die Wellenfunktion ist nur auf Dirac- $\delta$  zu normieren.

II. Kombination von I und III ...

III.  $V_{\min} < E < V_{\pm}$ ;  $V_{\pm} \rightarrow \kappa_{\pm} > 0$

Dann ist

$$\psi_i(x \rightarrow \omega\infty) \rightarrow A_i^{\pm} e^{\kappa_{\pm} x} + B_i^{\pm} e^{-\kappa_{\pm} x}$$

damit lässt sich

$$\psi(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow A^{\pm} e^{-(\pm\kappa_{\pm} x)}$$

nur erzielen, wenn

$$\boxed{C_1 B_1^- + C_2 B_2^- = 0}$$

$$\boxed{C_1 A_1^+ + C_2 A_2^+ = 0}$$

damit  $\psi$  normierbar ist.

Dies ist möglich entweder wenn  $C_1 = C_2 = 0$  (trivial)

oder  $\boxed{B_1^- A_2^+ - A_1^+ B_2^- = 0}$  (Determinante=0)

Dies ist nur für diskrete Werte von  $E$  möglich. Es ist also eine weitere Gleichung für  $E$  gefunden.

Also gibt es diskrete (nicht entartete) Eigenwerte  $E_n$  mit normierbaren Wellenfunktionen (wenn überhaupt).

IV.  $E < V_{\min}$  hat  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$  dasselbe Vorzeichen wie  $\psi$

Daher ist keine normierbare Funktion konstruierbar, es gibt also keine Eigenwerte  $E < V_{\min}$ .



## 5.5 Mathematisches Gerüst der Quantenmechanik

### 5.5.1 Hilbertraum der Quantenzustände

**Motivation:** Bisher

physikalischer Zustand hat Zustandsfunktion (Wfkt):

$$\begin{cases} \psi(\vec{r}) & \text{Wfkt in Ortsdarstellung} \\ \varphi(\vec{p}) & \text{Wfkt in Impulsdarstellung} \end{cases}$$

$$\varphi(\vec{p}) = \tilde{\psi}(\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar})$$

Wobei zum Beispiel die Norm in beiden Darstellungen identisch ist

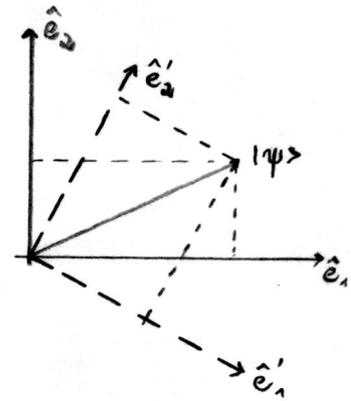
$$\int d^3 r |\psi(\vec{r})|^2 \stackrel{\text{Parseval}}{=} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\vec{p})|^2 = 1 \quad (5.20)$$

**Idee 5.5.1.**

Der physikalische Zustand wird durch einen Vektor  $|\psi\rangle$  in einem Vektorraum dargestellt, so dass  $\psi(\vec{r})$  (oder  $\varphi(\vec{p})$ ) Darstellungen von  $\psi$  bezüglich einer speziellen Basis sind (also  $\psi(\vec{r})$  ist Darstellung von  $|\psi\rangle$  bezüglich der Ortsbasis)

Damit wäre die Norm (5.20) äquivalent zu  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ .

**Linearität** (linearen VR) wollen wir, um die Superposition von Zuständen zu erhalten (entspricht Interferenz von Materiewellen); damit sollen die  $|\psi\rangle$  einen linearen Vektorraum bilden, d.h. seien  $|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  Vektoren  $\Rightarrow$  dann ist  $\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$  auch ein Vektor für  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ .

**Vorteile**

- Rechnungen können in allgemeinen Darstellungen für Vektoren und Operatoren erfolgen.
- Operatoren können als Matrizen interpretiert werden.
- Wahl bequemer Darstellungen (Basen) für explizite Rechnungen
- Dieses Verfahren ist auch anwendbar auf quantenmechanische Systeme, die kein klassisches Analogon besitzen.  
Wichtigstes Beispiel: Spinfreiheitsgrad des Elektrons

**Nachteile**

- Wie aus der Darstellung von  $\psi(r)$  durch ebene Wellen oder durch Hermite-Polynome bekannt ist, ist der Vektorraum unendlich-dimensional.
- Daher Konvergenzprobleme bei unendlichen Summen

**5.5.1.1 Bra- und Ketvektoren**

Ein physikalisches System befinde sich in einem Zustand, der bezeichnet wird durch:

$$| \quad \rangle \text{ (Platz für Indizes wie z.B. Eigenwerte)}$$

z.B.  $|n\rangle$  für Zustand des harmonischen Oszillators.

Standard Regeln zur Addition und Multiplikation mit komplexen Zahlen sollen gelten. Dann bilden die  $| \quad \rangle$  einen linearen Vektorraum.

Die linearen Abbildungen, die den Zustandsvektoren  $| \quad \rangle$  (komplexe) Zahlen (z.B. also Messgrößen) zuweisen, bilden einen Vektorraum, den „dualen Raum“.

**Bemerkung 5.5.2.** das heißt

$\mathbb{C} \ni f_\chi(|\psi\rangle)$  ist lineare Abbildung bedeutet

$$\begin{aligned} & f_\chi(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) \\ &= \lambda_1 f_\chi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2 f_\chi(|\psi_2\rangle) \end{aligned}$$

Dass die  $f_\chi$  selber einen Vektorraum bilden, bedeutet:

$$f_{\lambda_1\chi + \lambda_2\chi}(|\psi\rangle) = \lambda_1^* f_{\chi_1}(|\psi\rangle) + \lambda_2^* f_{\chi_2}(|\psi\rangle)$$

Nach Dirac schreibt man diese Abbildung kurz als  $f_\chi = \langle\chi|$  und definiert

$$f_\chi(|\psi\rangle) = \langle\chi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$$

über das Skalarprodukt  $\langle\chi|\psi\rangle$  wobei das Skalarprodukt  $\langle\chi|$  alle Standardeigenschaften aus §5.3.4.1 erfüllt

z.B:

- $\langle\chi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\chi\rangle$
- $\langle\chi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\langle\chi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\chi|\psi_2\rangle$
- $\langle\lambda_1\chi_1 + \lambda_2\chi_2|\psi\rangle = \lambda_1^*\langle\chi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\chi_2|\psi\rangle$

**Beispiel 5.5.3.**

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x):$$

Mit Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  beschriebener Zustand, wird der Wert der Wellenfunktion  $\psi(x)$  bei  $x$  zugewiesen.

$$\langle p|\psi\rangle = \varphi(p):$$

Impulswellenfunktion

Nach Dirac bezeichnet man die Vektoren wegen

$$\begin{array}{ccc} \langle & \chi & | & \psi & \rangle \\ \text{Bra} & - & \text{c} & - & \text{Ket} \end{array}$$

Also:  $\langle\xi|$  Bra-Vektor;  $|\psi\rangle$  Ket-Vektor.

**Bemerkung 5.5.4.**

Der duale Raum zu einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  (siehe später) ist isomorph zu  $\mathcal{H}$ .

Es gibt also eine eindeutige Abbildung zwischen einem Ket  $|\psi\rangle$  und eine Bra  $\langle\psi|$ . (deswegen verwenden wir dasselbe Symbol ( $\psi$ ))

**Bemerkung 5.5.5.**

Beim Beispiel  $\langle x|\psi\rangle$  sagt man, der Eigenvektor  $|\psi\rangle$  besitzt bei der Projektion auf den Eigenvektor  $x$  des Ortsoperators die Wellenfunktion  $\psi(x)$  als Entwicklungskoeffizienten.

Das Skalarprodukt liefert also eine Länge des Ket  $|\psi\rangle$  durch:

$$\langle\psi|\psi\rangle$$

### 5.5.1.2 Norm und Orthonormalbasis

Die Norm

$$\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} = \|\psi\|$$

misst die Länge des Vektors  $\psi$ .

$|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ .

$\Rightarrow \exists \langle \psi | \in \mathcal{H}$

$$\Rightarrow \boxed{\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}}$$

Die Norm erlaubt, eine Metrik einzuführen. ( $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$  folgt aus den Eigenschaften eines Skalarprodukts (§5.3).)

Damit können wir den Abstand zweier Vektoren messen:

$$\|\psi_1 - \psi_2\| = \sqrt{\langle \psi_1 - \psi_2 | \psi_1 - \psi_2 \rangle}$$

Damit kann die Konvergenz von Folgen betrachtet werden:

**Erinnerung:** Eine Cauchy-Folge von  $|\psi_i\rangle$   $i = 1, 2, \dots$  aus  $VR$  erfüllt:

$$\lim_{i,j \rightarrow \infty} \|\psi_i - \psi_j\| \rightarrow 0$$

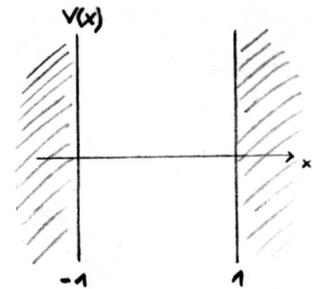
Jedoch muss diese Folge nicht gegen ein  $|\psi\rangle$  Element des VR konvergieren.

**Beispiel 5.5.6 (Gegenbeispiel).**

Raum  $C$  der auf  $x \in [-1, +1]$  stetigen Funktionen  $f(x)$  mit

$$f(1) = f(-1).$$

Die Potenzen  $f_n(x) = |x|^n \in C$  mit  $n = 0, 1, \dots$ , aber die Folge konvergiert nicht in  $C$ , weil



$$f_\infty(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} |x|^n = \begin{cases} 0 & |x| < 1 \\ 1 & |x| = 1 \end{cases}$$

**Definition 5.5.7.** Ein Vektorraum  $\mathcal{H}$  (häufig ein unendlichdimensionaler), der bezüglich der vom Skalarprodukt definierten Metrik (d.h. Norm existiert  $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$ ) vollständig ist (jede Cauchy-Folge in  $\mathcal{H}$  konvergiert gegen ein Element in  $\mathcal{H}$ ), wird Hilbertraum genannt.

**Axiom I der Quantenmechanik**

Die Zustände eines beliebigen physikalischen Systems bilden einen Hilbertraum.

Konvergenz der Folge bedeutet:

aus  $|\psi_i\rangle \in \mathcal{H}$  mit

$$\lim_{i,j \rightarrow \infty} \left\| \sum_{k=1}^i \psi_k - \sum_{k=1}^j \psi_k \right\| = 0$$

$$\stackrel{i>j}{=} \lim_{i,j \rightarrow \infty} \left\| \sum_{k=j+1}^i \psi_k \right\| = 0$$

folgt:

$$\exists \psi : \left\| \psi - \sum_{k=1}^i \psi_k \right\| \xrightarrow{i \rightarrow \infty} 0$$

wir können also schreiben:

$$|\psi\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} |\psi_k\rangle$$

wobei  $\psi \in \mathcal{H}$ .

Umgekehrt besitzt ein Hilbertraum ein „vollständiges Orthonormalsystem“ (Orthonormal-Basis)

$$|n\rangle \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots$$

mit

$$\langle m|n\rangle = \delta_{nm} \text{ (orthonormal)}$$

so dass jedes  $|\psi\rangle$  aus  $\mathcal{H}$  dargestellt werden kann durch:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle$$

(Im Sinne der  $\|\dots\|$ -Konvergenz)

Es gilt dann:  $c_n = \langle n|\psi\rangle$  wie bei Fourier-Koeffizienten.

Aus der Entwickelbarkeit eines beliebigen Zustandes folgt die sogenannte „Vollständigkeitsrelation“

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle$$

( $\langle n|\psi\rangle \in \mathbb{C}$ )

$$\Rightarrow 1 = \sum_n |n\rangle \langle n|$$

Das kann man verwenden, um Einsen einzuschieben.

**Fazit 5.5.8.** Ein Hilbertraum ist ein Vektorraum, der vollständig ist, und eine abzählbare Orthonormalbasis besitzt.

**Beispiel 5.5.9.**

- Alle endlichdimensionalen Vektorräume über vollständige Körper sind Hilbert-räume.
- Besonders das Zwei-Niveau-System  
Vektor  $|\psi\rangle$  hat nur zwei Komponenten  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  (oder  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$ )  
Entspricht zum Beispiel

$$\langle x|0\rangle = \psi_0(x) \text{ und } \langle x|1\rangle = \psi_1(x)$$

und es gibt nur die zwei Energieniveaus zu  $\psi_0$  bzw.  $\psi_1$ .  
Der allgemeinste Zustand lautet also

$$|\psi\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle \text{ mit } c_0, c_1 \in \mathbb{C}$$

**5.5.1.3 Hilbertraum  $L^2$** 

Die Menge aller quadratintegrablen Funktionen  $\psi(x)$  mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty$$

bildet einen Hilbertraum, der als  $L^2$  bezeichnet wird.

**Bemerkung 5.5.10.**

- Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation von  $|\psi|^2$  bedingt die Bedeutung von  $L^2$ .
- Diskussion der Wellenfunktion in §5.3.5 unterstellt:  $\psi(x) \in L^2$ .

**Beweis (nicht wirklich).**

- Rechenregeln des Vektorraums:  
sind  $\psi_1$  und  $\psi_2 \in L^2$ , so ist auch

$$\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 = \psi \in L^2 \text{ mit } \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} :$$

$$\int dx |\psi|^2 = |\lambda_1|^2 \int dx |\psi_1|^2 + |\lambda_2|^2 \int dx |\psi_2|^2 + \lambda_1\lambda_2^* \int dx \psi_1\psi_2^* + \lambda_1^*\lambda_2 \int dx \psi_1^*\psi_2 < \infty$$

da mit der Cauchy-Schwarzschen Ungleichung

$$\int dx \psi_1^*\psi_2 \leq \sqrt{\left(\int dx |\psi_1|^2\right) \left(\int dx |\psi_2|^2\right)}$$

- Das Skalarprodukt ist definiert durch

$$\langle \chi | \psi \rangle = (\chi, \psi) = \int dx \chi^*(x) \psi(x)$$

und erfüllt

$$\langle \chi | \psi \rangle = \langle \psi | \chi \rangle^*$$

Linearität etc. ist ok, und  $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$  mit  $\langle \psi | \psi \rangle = 0$  nur für  $\psi = 0$  (fast überall).

- Eine Orthonormalbasis ist gegeben durch die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators  $|n\rangle$  mit

$$\langle x | n \rangle = C_n \cdot e^{-\frac{x^2}{2\lambda^2}} H_n \left( \frac{x}{\lambda} \right) = \psi_n(x)$$

mit  $\lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ ,  
mit denen gilt

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle$$

gilt für alle  $|\psi\rangle \in L^2$

und

$$c_n = \langle n | \psi \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \psi(x)$$

$$\langle x | \psi \rangle = \sum_n c_n \langle x | n \rangle$$

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

(Beweis: Satz von Riesz–Fischer)

### Bemerkung 5.5.11.

Wir werden vor allem in  $L^2$  arbeiten, und deswegen das Skalarprodukt wie oben definieren über

$$\langle \chi, \psi \rangle = (\chi, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \chi^*(x) \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle \chi | x \rangle \langle x | \psi \rangle$$

### 5.5.2 Operatoren

Operatoren  $A$  bilden Zustände  $|\psi\rangle$  auf andere Zustände  $|\chi\rangle$  ab:

$$A|\psi\rangle = |\chi\rangle$$

Die Wirkung von  $A$  in  $\mathcal{H}$  ergibt sich aus seiner Wirkung in der Ortsdarstellung

$$A|\psi\rangle = \underbrace{\sum_n |n\rangle\langle n|}_{=1} A|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n| A|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \int dx \psi_n^*(x) A\psi(x)$$

Unter zweiter Verwendung der Vollständigkeit

$$\begin{aligned} A|\psi\rangle &= \sum_n |n\rangle\langle n| A \left( \sum_{n'} |n'\rangle\langle n'| \right) |\psi\rangle \\ &= \sum_{n,n'} |n\rangle\langle n| A |n'\rangle\langle n'| |\psi\rangle \\ \Rightarrow A &= \sum_{n,n'} |n\rangle\langle n| A |n'\rangle\langle n'| \\ &= \sum_{n,n'} |n\rangle \underbrace{\int dx \psi_n^*(x) A \psi_{n'}(x)}_{\in \mathbb{C}} \langle n'| \end{aligned}$$

Eine Darstellung von  $A$  durch Matrixelemente  $\langle n|A|n'\rangle$ .

Mit der Vollständigkeit  $1 = \sum_n |n\rangle\langle n|$  können wir eine Änderung der Basis durchführen: Die Menge der Vektoren  $|n'\rangle$  soll neue Basis werden.

$$|n'\rangle = \sum_n |n\rangle \underbrace{\langle n|n'\rangle}_{\text{Transformationsmatrix von } n \text{ nach } n'}$$

Die Transformationsmatrix kann invertiert werden, wenn die Basisvektoren  $|n'\rangle$  linear unabhängig sind, d.h.  $\langle n|n'\rangle$  hat eine Determinante  $\neq 0$ .

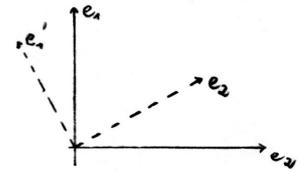
$$\langle n|n'\rangle = \begin{pmatrix} \langle 1|1'\rangle & \langle 1|2'\rangle & \dots \\ \langle 2|1'\rangle & \langle 2|2'\rangle & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}$$

#### Beispiel 5.5.12.

Zwei-Niveau-System

$$\text{Matrix } A = \sum_{n,m=0}^1 |n\rangle\langle n| A |m\rangle\langle m|$$

$$\begin{aligned}\langle 0|A|0\rangle &= \alpha \in \mathbb{C} \\ \langle 0|A|1\rangle &= \beta \in \mathbb{C} \\ \langle 1|A|0\rangle &= \gamma \in \mathbb{C} \\ \langle 1|A|1\rangle &= \delta \in \mathbb{C}\end{aligned}$$



Adjungierte Operatoren sind definiert durch ihre Wirkung im Dualraum

$$a = \langle \chi|A|\psi\rangle = f_\chi(A|\psi\rangle)$$

Lineare Abbildung von  $A|\psi\rangle = |\psi'\rangle$  kann, da  $A$  linear ist, auch als lineare Abbildung von  $|\psi\rangle$  betrachtet werden, d.h. es muss ein  $\chi'$  geben, so dass

$$\langle \chi|A|\psi\rangle = f_{\chi'}(|\psi\rangle)$$

gilt.

Definition von  $A^\dagger$  über

$$\boxed{|\chi'\rangle = A^\dagger|\chi\rangle}$$

( $A^\dagger$  wirkt nach rechts.)

Wenn wir definieren

$$\langle \chi|A = \langle \chi'|$$

hier wirkt nun  $A$  nach links.

Dann können wir kurz schreiben:

$$a = \langle \chi|A|\psi\rangle = (\langle \chi|A)|\psi\rangle = \langle \chi'|\psi\rangle$$

(die Klammern sind also nicht nötig)

und

$$a^* = \langle \chi|A|\psi\rangle^* = \langle \psi|(A^\dagger|\chi\rangle)$$

(weil  $\langle \chi|\psi\rangle^* = \langle \psi|\chi\rangle$  und  $|\chi'\rangle = A^\dagger|\chi\rangle$ )

$$= (\langle \psi|A^\dagger)|\chi\rangle$$

(weil  $\boxed{A|\psi\rangle = |\psi'\rangle}$  und  $\boxed{\langle \psi'| = \langle \psi|A^\dagger}$ )

**Fazit 5.5.13.**

$$\boxed{\langle \chi|A|\psi\rangle^* = \langle \psi|A^\dagger|\chi\rangle}$$

beide Operatoren können nach links oder rechts wirken.

In Darstellung mit  $|n\rangle$ :

$$|\chi'\rangle = \underbrace{\sum_n |n\rangle \langle n|}_{1} A^\dagger |\chi\rangle = \sum_n |n\rangle (\psi_n, A^\dagger \chi)$$

(bekanntes Skalarprodukt)

$$(n, A^* \chi) = (\chi, An)^*$$

**Definition 5.5.14.**

Ein hermitescher Operator in  $\mathcal{H}$  erfüllt

$$\langle \chi | A | \psi \rangle = \langle \psi | A | \chi \rangle^*$$

d.h.  $A^\dagger = A$ .

In der Darstellung mit den  $|n\rangle$  (quadratintegrale Funktionen) lautet dies also

$$\begin{aligned} A &= \sum_{n,m} |n\rangle \langle n | A | m \rangle \langle m | \\ \Rightarrow \langle \chi | A | \psi \rangle &= \sum_{n,m} \langle \chi | n \rangle \underbrace{\langle n | A | m \rangle}_{(\psi_n, A\psi_m)} \langle m, \psi \rangle \\ &= \sum_{n,m} \langle \psi, m \rangle^* (\psi_n, A\psi_n)^* \langle n | \chi \rangle^* \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} (n, Am) &= (m, An)^* \text{ will meinen } (\psi_n, A\psi_m) = (\psi_m, A\psi_n)^* \\ \langle n | A | m \rangle &= \langle m | A | n \rangle^* \end{aligned}$$

(Element einer hermiteschen Matrix)

Alle Rechenregeln folgen damit wegen der alten Definition des Skalarprodukts aus §5.3.

**Axiom II**

Den Physikalischen Observablen  $a$  entsprechen hermitesche Operatoren auf  $\mathcal{H}$ , wobei der Observablen  $f(a)$  der Operator  $f(A)$  entspricht.

**Bemerkung 5.5.15.** Siehe Fazit 5.3.33

Diskrete Eigenzustände  $|a_n\rangle$  eines hermiteschen Operators  $A$  sind wechselweise orthonormiert; wenn sie vollständig sind, können die  $|a_n\rangle$  als Orthonormalbasis verwendet werden. Deswegen indizieren Eigenwerte die Ket und Bra Vektoren.

**Bemerkung 5.5.16.**

Spezielle nützliche Operatoren sind Projektionsoperatoren

$$P_{a_n} = |a_n\rangle \langle a_n|$$

die erfüllen

- $P_{a_n} |\psi\rangle = |a_n\rangle \langle a_n | \psi \rangle$   
parallel zu  $|a_n\rangle$
- $P_{a_n}^2 = P_{a_n}$
- hermitesch
- $1 = \sum_n P_{a_n}$  vollständig

### 5.5.3 Uneigentliche Elemente des Hilbertraum

**Probleme:**

- Damit Ket  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  (z.B.  $L^2$ ) ist, muss

$$\langle \psi | \psi \rangle < \infty$$

Jedoch:

- (i) Eigenzustände zum Impuls  $p$   
Impulsoperator  $\hat{p}$

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$$

( $p$  Eigenwert  $p \in \mathbb{R}$ )  
sind ebene Wellen

$$\langle x | p \rangle = ce^{i\frac{px}{\hbar}}, \text{ die nicht normierbar sind}$$

$$\langle p | p \rangle = \int dx \left| ce^{i\frac{px}{\hbar}} \right|^2 = \int dx |c|^2 = \infty$$

- (ii) Was sind die Eigenzustände und Eigenwerte zum Ortsoperator  $\hat{x}$

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle?$$

Was ist die Wellenfunktion

$$\langle x' | x \rangle = \delta(x - x')?$$

Diracs Lösung: Diese nichtnormierten Impuls- und Energiezustände entsprechen ebene Wellen in weiten Bereichen, und sie gehören zu kontinuierlichen Eigenwerten, und deswegen ist es sinnvoll zu normieren:

$$\langle p' | p \rangle = (2\pi\hbar)\delta(p - p') \text{ (Dirac-Delta-Distribution)}$$

womit also

$$\int_{p-\varepsilon}^{p+\varepsilon} \frac{dp'}{2\pi\hbar} \langle p' | p \rangle = 1 \text{ für alle } \varepsilon > 0$$

**Bemerkung 5.5.17.**

Dies legt nahe, die Überlagerung als Wellenpaket zu betrachten, und ein enges Wellenpaket mit  $p'$  verteilt um  $p$  zu verwenden.

Dieses lässt sich in  $\mathcal{H}$  rigoros einbauen. (Alternativen sind der Kasten (§5.3.5.9.2) oder „aufgetakelte Hilberträume“ (rigged Hilbert spaces)).

Damit wird die Vollständigkeitsrelation im Impulsraum:  
Jedes  $|\psi\rangle$  lässt sich schreiben als:

$$|\psi\rangle = \int \frac{dp}{(2\pi\hbar)} \varphi(p) |p\rangle$$

mit  $\varphi(p) = \langle p|\psi\rangle$ , damit

$$1 = \int \frac{dp}{(2\pi\hbar)} |p\rangle\langle p|$$

Analog definiert man für die Ortseigenfunktion

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x' - x)$$

Ausgewertet mit Bra Vektor  $|x'\rangle$  und Eigenzustand des Ortsoperators  $\hat{x}$  mit Eigenwert  $x$ .

Links

$\langle x'|$  ist nun auch der Bra Vektor zum Ortsoperator zum Eigenwert  $x'$ .

$$\langle x'|\hat{x} = \langle x'|x'$$

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$$

Damit ist  $\langle x'|x\rangle$  und das Skalarprodukt  $\langle \chi|\psi\rangle$  konsistent: da wir überall die Vollständigkeitsrelation

$$1 = \int dx |x\rangle\langle x|$$

einschieben können; sie bedeutet, dass jeder  $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(x)|x\rangle$$

mit  $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$  wegen:

$$\begin{aligned} \langle x'|\psi\rangle &= \psi(x') = \int dx \psi(x)\langle x'|x\rangle \\ &= \int dx \psi(x)\delta(x - x') = \psi(x') \end{aligned}$$

### 5.5.4 Spektralzerlegung und Observablen

Definieren: Können wir einen beliebigen normierbaren Zustand  $|\psi\rangle$  nach den Eigenzuständen eines hermiteschen Operators  $A$  entwickeln, d.h.

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle + \int d\nu \varphi(\nu) |\nu\rangle$$

mit  $c_n = \langle n|\psi\rangle$  und  $\varphi(\nu) = \langle \nu|\psi\rangle$ .

Weil  $\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$ ,  $\langle n,\nu\rangle = 0$ ,  $\langle \nu'|\nu\rangle = \delta(\nu - \nu')$

was also geschrieben werden kann als

$$1 = \sum_n |n\rangle\langle n| + \int d\nu |\nu\rangle\langle \nu|,$$

so heißt System der Zustände  $|n\rangle$  und  $|\nu\rangle$  von  $A$  vollständig.

( $A|n\rangle = a_n|n\rangle$  und  $A|\nu\rangle = a(\nu)|\nu\rangle$ )

Das Spektrum des Operators  $A$  ist die Menge aller  $a_n$  und  $a(\nu)$  und  $A$  hat die Darstellung

$$A = \sum_n a_n |n\rangle\langle n| + \int d\nu a(\nu) |\nu\rangle\langle \nu|$$

### Definition 5.5.18.

Hermiteische Operatoren, deren System vollständig ist, heißen Observablen.

### Bemerkung 5.5.19.

Die Diracschen Rechenregeln konnten erst später mathematisch abgeleitet werden. Die Frage der Vollständigkeit ( $1 = \sum_n |n\rangle\langle n| + \int |\nu\rangle\langle \nu| d\nu$  und  $A = \sum_n |n\rangle\langle n| + \int a(\nu) |\nu\rangle\langle \nu| d\nu$ ) eines Operators  $A$  (jedes  $|\psi\rangle = \sum c_n |n\rangle + \int \varphi(\nu) |\nu\rangle d\nu$ ) lässt sich nur selten streng beantworten (Annahme).

## 5.5.5 Darstellung der Schrödinger-Gleichung

### Axiom III der Quantenmechanik:

Die Zeitentwicklung von Zustandsvektoren  $|\psi\rangle$  wird durch die Schrödingergleichung gegeben:

$$i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

mit dem Hamilton-Operator  $H = \frac{xp^2}{2m} + V(\hat{x})$

#### 5.5.5.1 Ortsdarstellung

(alte Schrödingergleichung folgt mit  $\langle x| \dots$ )

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \langle x|\psi(t)\rangle &= i\hbar \partial_t \psi(x, t) = \langle x|H|\psi(t)\rangle = \int \langle x|H|x'\rangle \langle x'|\psi(t)\rangle dx' \\ &= \int \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \delta(x-x') + V(x) \delta(x-x') \right] \psi(x', t) dx' \\ i\hbar \partial_t \psi(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x, t) \end{aligned}$$

Mit dieser Interpretation von  $\langle x|H|x'\rangle$  folgt die vertraute Schrödingergleichung für  $\langle x|\psi(t)\rangle$

#### 5.5.5.2 Impulsdarstellung

Mit  $\langle p|\psi(t)\rangle = \varphi(p, t) = \int \langle p|x\rangle \langle x|\psi(t)\rangle = \int e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \psi(x, t) dx$  (entspricht Fourier-Trafo) folgt:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \varphi(p, t)}{\partial t} &= \frac{p^2}{2m} \varphi(p, t) + \int \langle p|x\rangle \langle x|V(\hat{x})|x'\rangle \langle x'|\psi(t)\rangle dx dx' \\ &= \frac{p^2}{2m} \varphi(p, t) + \int e^{-\frac{ipx}{\hbar}} V(x) \psi(x, t) dx \end{aligned}$$

$$= \frac{p^2}{2m} \varphi(p, t) + \int V(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}) e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \psi(x, t) dx$$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \varphi(p, t)}{\partial t} = \left[ \frac{p^2}{2m} + V(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}) \right] \varphi(p, t)}$$

die Fourier-Transformation im verallgemeinerten Sinne.

**Bemerkung 5.5.20.**

- Berechnung von  $\langle x'|x \rangle$  in Impulsdarstellung

$$\langle x'|x \rangle = \int \frac{1}{(2\pi\hbar)} \langle x'|p \rangle \langle p|x \rangle dp = \int \frac{1}{(2\pi\hbar)} e^{-\frac{ip(x'-x)}{\hbar}} dp = \delta(x - x')$$

- $\frac{p^2}{2m} = E_{\text{kin}}$  Energie in Impulsdarstellung

$$\rightarrow \langle p|E_{\text{kin}}|p' \rangle = \frac{p^2}{2m} \delta(p - p')$$

daraus  $\Rightarrow \langle x|E_{\text{kin}}|x' \rangle$

**Bemerkung 5.5.21.** Was ist  $\langle p|x \rangle \langle p|x \rangle = \langle x|p \rangle^*$  Darstellung des Impulseigenzustandes in Orts-Basis  $\hat{p}|p \rangle = p|p \rangle$

**Korrespondenzprinzip:** Im Ortsraum  $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

$$\langle x|\hat{p}|p \rangle = p \langle x|p \rangle$$

$$\langle x|\hat{p}|x' \rangle = -i\hbar \partial_x \delta(x - x')$$

$$\langle x|\hat{p} = \langle x| - i\hbar \partial_x$$

$$\langle \hat{p}|x' \rangle = \langle x| - i\hbar \partial_x |x' \rangle$$

mit  $\langle x|x' \rangle = \delta(x - x')$

$$\langle x|\hat{p}|p \rangle = \int \langle x|\hat{p}|x' \rangle \langle x'|p \rangle dx' = \int -i\hbar \partial_x \delta(x - x') \langle x'|p \rangle dx'$$

$$\langle x|\hat{p}|p \rangle = -i\hbar \partial_x \langle x|p \rangle = p \langle x|p \rangle$$

Lösung:  $\langle x|p \rangle = ce^{\frac{ipx}{\hbar}}$  ebene Welle.

### 5.5.5.3 Diskrete Basis

Projektion auf  $\langle n|$  gibt lineares Gleichungssystem  $\langle n|\psi(t) \rangle = c_n(t)$

$$\Rightarrow i\hbar \partial_t c_n(t) = \sum_m H_{nm} c_m(t) \text{ mit } H_{nm} = \langle n|H|m \rangle$$

**Bemerkung 5.5.22.**

einfachste Realisierung für 2 Zustände  $|0 \rangle$  und  $|1 \rangle$

Spezialfall: Aufgabe 46

### 5.5.5.4 Basiswechsel und unitäre Operatoren

Seien  $\{|n\rangle\}$  und  $\{|n'\rangle\}$  zwei Ortonormal-Basissysteme eines Hilbertraumes  $\mathcal{H}$  da  $\langle m|n\rangle = \delta_{nm} = \sum_{n'} \langle m|n'\rangle \langle n'|n\rangle = \sum_{n'} \langle n'|m\rangle^* \langle n'|n\rangle = \langle n, m\rangle^*$  gilt für die Transformationsmatrix  $S_{n'n} = \langle n'|n\rangle$

$$\Rightarrow \delta_{n,m} = \sum_{n'} S_{n'm}^* S_{n'n} = \sum_{n'} (S^{-1})_{mn'} S_{n'n} \text{ nach Definition des Inversen}$$

also  $(S^{-1})_{mn} = S_{mn}^*$  d.h.  $S^{-1} = S^\dagger$  also

$$\boxed{S^\dagger S = E}$$

Die Transformationsmatrix ist unitär.

Basiswechsel:

$$|n\rangle = \sum_{n'} |n'\rangle \langle n'|n\rangle = \sum_{n'} S_{n'n} |n'\rangle$$

Für den Operator  $A$  gilt:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{n,m} |n\rangle \langle n| A |m\rangle \langle m| \text{ in } \{|n\rangle\} \\ &= \sum_{n',m'} \sum_{m,n} |n\rangle \langle n|n'\rangle \underbrace{\langle n'|A|m'\rangle}_{A'_{n'm'}} \langle m'|m\rangle \langle m| \end{aligned}$$

Also:

Vergleich mit

$$A = \sum_{n',m'} |n'\rangle \langle n'| A |m'\rangle \langle m'| \text{ in } \{|n'\rangle\}$$

$$\Rightarrow A_{nm} = \langle n|A|m\rangle = \sum_{n',m'} \langle n|n'\rangle \langle n'|A|m'\rangle \langle m'|m\rangle = \sum_{n',m'} (S^\dagger)_{n'm} A'_{n'm'} S_{m'm} = (S^\dagger A' S)_{nm}$$

Die Darstellung in verschiedenen Basissystemen hängt über unitäre Transformationen zusammen. Dies betont, dass Erwartungswerte gleich bleiben.

### 5.5.5.5 Mehrdimensionale Systeme und Vielteilchensysteme

Verallgemeinerung von eindimensionalen ( $x$ -Achse,  $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$ ) zu dreidimensionalen System erfolgt über Produktzustände.

Z.B. für ein Teilchen in drei Dimensionen:

$$\langle \vec{r} | = \langle x | \langle y | \langle z |$$

mit Ort- $y$ -Operator

$$\hat{y}|\vec{r}\rangle = |x\rangle|z\rangle\hat{y}|y\rangle = y(|x\rangle|y\rangle|z\rangle) = y|\vec{r}\rangle \text{ (} y\text{-Koordinate des EW)}$$

$\langle \vec{r} | \psi \rangle$  ist dann die Wellenfunktion  $\psi(\vec{r})$ ; diese soll quadratintegrabel sein, (d.h.  $\langle \vec{r} | \psi \rangle \in L^2$ ;  $\int |\psi(\vec{r})|^2 d^3r < \infty$ ;  $L^2$  über  $\mathbb{R}^3$ , Funktion  $f(\vec{r} \in \mathbb{R}^3)$ ).

Eine Basis dieses  $L^2$  ist gegeben durch Produktzustände:

$$|\vec{n}\rangle = |n_x\rangle |n_y\rangle |n_z\rangle$$

im Produkt läuft jedes  $n_i$  von 0 bis  $\infty$ . Man schreibt für den Hilbertraum

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y \otimes \mathcal{H}_z$$

**Bemerkung 5.5.23.**

$$\langle \vec{r} | \vec{n} \rangle = \langle x | n_x \rangle \langle y | n_y \rangle \langle z | n_z \rangle = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z) = \psi(\vec{r})$$

Jedoch gibt es häufig bessere Zerlegungen von  $\psi(\vec{r})$  statt in kartesischen Koordinaten.

## 5.5.6 Quantenmechanische Zeitentwicklung und Bilder

### 5.5.6.1 Zeitentwicklungsoperator

Die Schrödingergleichung für einen Zustand  $|\psi(t)\rangle$  ist linear

$$\partial_t |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{mit möglicherweise zeitabhängigem } H)$$

und kann deshalb gelöst werden mit Anfangswert  $|\psi(t = t_0)\rangle = |\psi_0\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi_0\rangle \quad \text{wenn } \partial_t U(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} H(t) U(t, t_0) \quad \text{und } U(t = t_0, t_0) = 1$$

wie in §5.3.5.5 verwendet, bedingt Hermitizität von  $H = H^\dagger$ ,

$$\frac{d}{dt} U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) = U^\dagger(t, t_0) \left(-\frac{i}{\hbar}\right) H(t) U(t, t_0) + U^\dagger(t, t_0) \left(\frac{i}{\hbar} H(t)\right) U(t, t_0) = 0$$

Weil für  $t = t_0$   $U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) = U^\dagger(t, t_0) U(t_0, t_0) = 1$  gilt, folgt:  $U(t, t_0)$  ist unitär.

Wenn  $H(t) = H$  zeitunabhängig ist, dann ist  $U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$  formale Lösung.  
(=  $\sum_k \frac{1}{k!} \left(-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\right)^k H^k = U(t, t_0)$ )

### 5.5.6.2 Schrödinger-Bild

Wie bisher verwendet, trägt der Zustand die Zeitabhängigkeit

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} |\psi(t = t_0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} |\psi(t = t_0)\rangle$$

wenn  $|\psi\rangle$  Eigenzustand von  $H$  mit Eigenwert  $E$  ist.

### 5.5.6.3 Heisenberg-Bild

Hier sind die Zustände  $t$ -unabhängig, aber die Operatoren  $t$ -abhängig.  
Erwartungswert  $\langle A \rangle$ :

$$\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | e^{\frac{iHt}{\hbar}} A e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | \psi(0) \rangle$$

mit zeitabhängigem Operator  $A_H(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} A e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$

$$\boxed{\langle A(t) \rangle = \langle \psi(0) | A_H(t) | \psi(0) \rangle} \text{ in Heisenberg-Bild}$$

( $\langle \psi(0) |$  zeitunabhängiges Bra in Heisenberg-Bild, gleich dem  $\langle \psi |$  im Schrödinger Bild,  $|\psi(0)\rangle$  zeitunabhängiges Ket)

**Heisenbergsche Bewegungsgleichung für Operator  $A_H(t)$ :**

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{d}{dt} \left( e^{\frac{iHt}{\hbar}} A e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \right) = \frac{i}{\hbar} (H A_H(t) - A_H(t) H) + \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_H$$

$$\boxed{\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H_H, A_H(t)] + \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_H}$$

wobei  $H_H = H = e^{\frac{iH}{\hbar}t} H e^{-i\frac{H}{\hbar}t}$

Im Heisenberg-Bild tritt formale Analogie zu klassischen Bewegungsgleichungen mit Poisson-Klammern auf (siehe Ehrenfest §5.3.5.7.)

### 5.5.6.4 Erhaltungssätze

Wenn  $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$  gilt, dann ist  $\langle A \rangle_t$  für jeden beliebigen Zustand zeitunabhängig  $\Leftrightarrow \frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H_H, A_H(t)] = 0 \Leftrightarrow [H_H, A_H(t)] = 0$  (Heisenbergbild)  $\Leftrightarrow [H, A] = 0$  (Schrödingerbild). Eine zeitunabh. Größe  $A$  ( $\partial_t A = 0$ ) ist Konstante der Bewegung in jedem Zustand  $|\psi\rangle$  genau wenn sie kommutiert mit  $H$ .

#### Bemerkung 5.5.24.

In einem stationären Zustand ist jede Größe zeitunabhängig.  
Dies ist etwas anderes!

### 5.5.6.5 Wechselwirkungs- und Diracbild

Häufig liegt  $H(t) = H_0 + \delta V(t)$  vor, wobei  $H_0$  ein zeitunabhängiger, oft lösbarer, Hamiltonian ist. Mit  $|\psi_I(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} |\psi(0)\rangle$  und  $A_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} A e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}$  (besonders für  $\delta V(t) \rightarrow \delta V_I(t)$ )

d.h.  $\frac{d}{dt} A_I(t) = \frac{i}{\hbar} [H_0, A_I(t)]$ , Operatoren bewegen sich mit  $H_0$ , gilt:

$$\boxed{i\hbar \partial_t |\psi_I(t)\rangle = \delta V_I(t) |\psi_I(t)\rangle}$$

Zustände bewegen sich mit  $\delta V$ .

## 5.5.7 Quantenmechanische Messprozesse und Wahrscheinlichkeitsinterpretation

### 5.5.7.1 Interpretationsaxiom

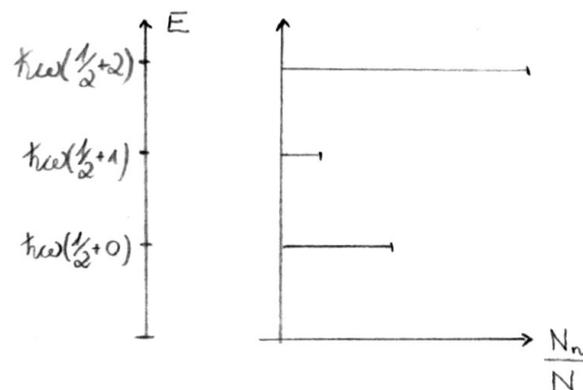
Ein quantenmechanisches System sei im Zustand  $|\psi\rangle$ , der mit den Eigenzuständen der Observable  $a$  mit dem Operator  $A$  lautet:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle + \int \varphi(\nu) |\nu\rangle d\nu$$

**Axiom IV:** (Interpretationsaxiom)

Die Eigenwerte  $a_n$  und  $a(\nu)$  sind die einzig möglichen Messwerte von  $a$ . Die Koeffizienten  $|c_n|^2$  und  $|\varphi(\nu)|^2 d\nu$  sind die Wahrscheinlichkeiten  $a_n$  bzw. Werte zwischen  $a(\nu)$  bis  $a(\nu+d\nu)$  zu messen, wenn das System sich im Zustand  $|\psi\rangle$  befindet.

**Bemerkung 5.5.25.**



Energiemessungen am harmonischen Oszillator: bei  $N$  Messungen zum identischen Zustand  $|\psi\rangle$  (man nennt diese  $N$  Realisierungen von  $|\psi\rangle$  dann „reine Gesamtheit“)

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

( $\sum_n |c_n|^2 = 1$  weil  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ )  
wird  $N_n$  mal der Eigenwert  $E_n$  gemessen.

Und es gilt:

$$|c_n|^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N}$$

und der Energiemittelwert ist

$$\langle H \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_n \frac{N_n}{N} E_n = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

Bei jeder Messung eines Eigenwertes  $E_n$  wird offensichtlich, dass diese Realisierung von  $|\psi\rangle$  im Eigenzustand  $|n\rangle$  war. („Kollaps der Wellenfunktion“)

Wenn  $|\psi\rangle$  selber ein Eigenzustand ist,  $|\psi\rangle = |n\rangle$ , ergibt jede Energiemessung den Wert  $E_n$ . („scharfe Messung“)

Wenn der Zustand  $|\psi\rangle$  nicht bei jeder Wiederholung der Messung identisch ist, (z.B. harmonischer Oszillator mit unterschiedlichen Anregungen, oder Quelle, die Elektronen mit verschiedenen Impulsen, Spin, etc. aussendet), so nennt man die  $N$ -Realisierungen „Gemisch“ und hat  $|\psi^{(\gamma)}\rangle$  für  $\gamma = 1, \dots, \Gamma$  verschiedene Zustände, die je mit Häufigkeit  $\rho_\gamma$  auftreten, wobei

$$\sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \rho_\gamma = 1$$

Der Erwartungswert von  $H$  ist dann

$$\langle H \rangle = \sum_{\gamma} \rho_\gamma \langle \psi^{(\gamma)} | H | \psi^{(\gamma)} \rangle$$

$$\langle \psi^{\gamma'} | H | \psi^{(\gamma)} \rangle \text{ für } \gamma' \neq \gamma$$

(keine  $\gamma' \neq \gamma$ -Beiträge)

Das Gemisch ist eine Summe unabhängiger Einzelsysteme. (Werden in statistischer Mechanik wichtig)

### 5.5.7.2 Kommutierende Observablen

**Frage 5.5.26.** Für Eigenzustände (z.B.  $|n\rangle$  der Energie des harmonischen Oszillators) ergibt jede Messung denselben Eigenwert, welche anderen Observablen  $A, B, \dots$  existieren, sodass nur feste Werte  $a_n, b_n$  im Zustand  $|n\rangle$  gemessen werden?

Also welche Observablen  $A, B, \dots$  besitzen Eigenzustände

$$\boxed{A|a_n b_n\rangle = a_n |a_n b_n\rangle}$$

$$\boxed{B|a_n b_n\rangle = b_n |a_n b_n\rangle}$$

für  $n = 0, \dots, \infty$ .

#### Satz 5.5.27.

Zwei Operatoren  $A, B$  besitzen genau dann eine gemeinsame Orthonormalbasis  $\{|a_n b_n\rangle\}$   $n = 0, \dots, \infty$ , die diese Eigenschaft besitzen, wenn sie kommutieren;  $[A, B] = 0$ .

$|\psi\rangle = |a_n b_n\rangle$  ist Eigenzustand zu  $A, B$

$$\langle x | \psi \rangle = \langle x | a_n b_n \rangle = \psi_{a_n, b_n}(x)$$

#### Beispiel 5.5.28.

$$A = \hat{p}, B = H = \frac{p^2}{2m}$$

**Beispiel 5.5.29.** Harmonischer Oszillator

$$H, N = a^\dagger a$$

$$H = (N + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

**Beweis.** „ $\Rightarrow$ “

Seien die Eigenschaften erfüllt für Orthonormalbasis  $\{|a_n, b_n\rangle\}$ .

Dann gilt für beliebiges  $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n b_n\rangle$$

$$\Rightarrow AB|\psi\rangle = \sum_n c_n a_n b_n |a_n b_n\rangle$$

$$BA|\psi\rangle = \sum_n c_n b_n a_n |a_n b_n\rangle$$

$$\Rightarrow (AB - BA)|\psi\rangle = 0 \text{ für alle } |\psi\rangle$$

„ $\Leftarrow$ “

Sei  $[A, B] = 0$  mit Basis  $|a_n\rangle$  von  $A$  folgt

$$[A, B]|a_n\rangle = 0$$

$$\Rightarrow AB|a_n\rangle = BA|a_n\rangle = a_n B|a_n\rangle$$

somit ist auch  $B|a_n\rangle$  Eigenzustand von Operator  $A$  zum Eigenwert  $a_n$ .

I) Ist der Eigenwert  $a_n$  nicht entartet:

$$\Rightarrow B|a_n\rangle = b_n |a_n\rangle \text{ (} B|a_n\rangle \text{ muss proportional zu } |a_n\rangle \text{ sein.)}$$

Dies ist wieder eine Eigenwertgleichung (für  $B$ ).

Deswegen Notation:  $|a_n\rangle \rightarrow |a_n b_n\rangle$ .

II) Ist der Eigenwert  $a_n$  entartet:

$$AB|a_n^{(i)}\rangle = a_n B|a_n^{(i)}\rangle \text{ (} i = 1, \dots, \# \text{ Zahl der Entartungen)}$$

Bei zweifacher Entartung:

$$AB|a_n^{(1)}\rangle = a_n B|a_n^{(1)}\rangle = a_n (b_n^{(1)}|a_n^{(1)}\rangle + b_n^{(2)}|a_n^{(2)}\rangle)$$

$$AB|a_n^{(2)}\rangle = a_n (b_n^{(1)}|a_n^{(1)}\rangle + b_n^{(2)}|a_n^{(2)}\rangle)$$

Mit dem Schmidtschen Orthogonalisierungsverfahren ergibt sich eine Orthonormale Basis.

□

**Bemerkung 5.5.30.**

Die größtmögliche Information über einen Zustand ergibt sich durch Messung aller Eigenwerte der maximal vielen kommutierenden Observablen  $A, B, C, \dots$

$$\{|a_n b_n c_n \dots\rangle\} \rightarrow |\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n b_n c_n \dots\rangle$$

**Bemerkung 5.5.31.**

$H$  und eine Erhaltungsgröße  $A$  ( $[H, A] = 0$ ) besitzen gemeinsame Eigenzustände.

**5.5.7.3 Heisenbergsche Unschärferelation**

Zwei Observablen  $A$  und  $B$ , die nicht kommutieren, sind nicht gleichzeitig gemeinsam scharf messbar.

**Allgemeine Heisenbergsche Unschärferelation**

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle i[A, B] \rangle|$$

**Beweis.**

Abkürzung:

$$\begin{aligned} \hat{A} &= A - \langle A \rangle \\ \hat{B} &= B - \langle B \rangle \\ \Rightarrow \Delta A^2 &:= \langle \hat{A}^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \\ \Delta B^2 &:= \langle \hat{B}^2 \rangle = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \\ \Rightarrow \Delta A^2 \Delta B^2 &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle \langle \psi | \hat{B}^2 | \psi \rangle \end{aligned}$$

mit der Schwarzschen Ungleichung:

$$\begin{aligned} \Delta A^2 \Delta B^2 &\geq |\langle \psi | \hat{A} \hat{B} | \psi \rangle|^2 \\ &= \left| \langle \psi \left| \underbrace{\frac{\hat{A} \hat{B} + \hat{B} \hat{A}}{2}}_{\text{hermitisch, also reelle Eigenwerte}} + \underbrace{\frac{\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}}{2}}_{\text{antihermitisch, also imaginiäre Eigenwerte}} \right| \psi \rangle \right|^2 \\ \Delta A^2 \Delta B^2 &\geq \frac{1}{4} \left| \langle \psi | \hat{A} \hat{B} + \hat{B} \hat{A} | \psi \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi | \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} | \psi \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

$\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}$  ist rein imaginär, da antihermitisch:  $(\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A})^\dagger = -(\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A})$

$$\Rightarrow \Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | i[\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle|$$

□

**Beispiel 5.5.32. Orts-Impuls-Unschärfe**

$$\begin{aligned} A &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, & B &= x \\ [p, x] &= \frac{\hbar}{i} \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar \end{aligned}$$

## 5.6 Drehimpuls und Bewegung im Zentralfeld

Der Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  hat eine wichtige Rolle bei dreidimensionalen Problemen. Er ist definiert durch

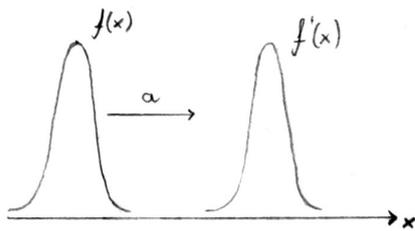
$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad (\text{in Ortsdarstellung})$$

nach dem Korrespondenzprinzip.

### 5.6.1 Symmetrien und ihre Erzeugenden

Die quantenmechanischen Analogien zu den Noether-Theoremen.

#### 5.6.1.1 Translationen



Bei einer Verschiebung des Koordinatensystems

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}$$

wird beliebige Funktion  $f(\vec{r})$  einfach verschoben:

$$f'(\vec{r}') = f(\vec{r})$$

$$\Leftrightarrow f'(\vec{r}') = f(\vec{r}' - \vec{a})$$

wir schreiben:

$$\boxed{f'(\vec{r}') = f(\vec{r}' - \vec{a})}$$

dies werde bezeichnet mit dem Operator  $T(\vec{a})$

$$\Leftrightarrow T(\vec{a})f(\vec{r}') = f'(\vec{r}') = f(\vec{r}' - \vec{a})$$

Das ist eine Verschiebung.

Schrödingergleichung (zeitunabhängig)

$$T(\vec{a})H(\vec{r}')\psi(\vec{r}') = H(\vec{r}' - \vec{a})\psi(\vec{r}' - \vec{a})$$

$$= H(\vec{r}' - \vec{a})T(\vec{a})\psi(\vec{r}')$$

$$\Leftrightarrow T(\vec{a})H(\vec{r}') = H(\vec{r}' - \vec{a})T(\vec{a})$$

Wenn gilt:  $H(\vec{r}' - \vec{a}) = H(\vec{r}')$ , d.h.  $H$  translationsinvariant ist, genau dann gilt,  $[T(\vec{a}), H(\vec{r}')] = 0$

$T(\vec{a})$  ist also eine Erhaltungsgröße.

Es genügt,  $T(\vec{a})$  für infinitesimale Verschiebungen  $\delta a \rightarrow 0$  zu finden, durch

$$\begin{aligned} T(\delta\vec{a})f(\vec{r}) &= f(\vec{r} - \delta\vec{a}) \stackrel{\text{Taylor}}{=} f(\vec{r}) - \left. \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \right|_{\vec{r}} \cdot \delta\vec{a} + \dots \\ &= f(\vec{r}) - \delta\vec{a} \cdot \nabla f(\vec{r}) = (1 - \delta\vec{a} \cdot \nabla) f(\vec{r}) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot \vec{p}\right) f(\vec{r}) \end{aligned}$$

Also: infinitesimale Verschiebungen sind im wesentlichen mit dem Impulsoperator  $\vec{p}$  verknüpft und

$$[T(\delta\vec{a}), H(\vec{r})] = 0 \text{ ist äquivalent}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{[\vec{p}, H(\vec{r})] = 0}$$

Impulserhaltungssatz ( $\vec{p}$  ist Erhaltungsgröße) ist äquivalent dazu, dass  $H$  translationsinvariant ist.

Endliche Verschiebungen folgen dann

$$\begin{aligned} f(\vec{r} - \vec{a}) &= T(\vec{a})f(\vec{r}) \stackrel{\text{Taylor}}{=} \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} (\vec{a} \cdot \nabla)^n f(\vec{r}) \\ &\Leftrightarrow T(\vec{a}) = e^{-\vec{a} \cdot \nabla} = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{p}} \end{aligned}$$

(unitärer Translationsoperator  $T(\vec{a})$ ) Man sagt  $\vec{p}$  ist Erzeugender von Translationen.  
Also:

$$T(\vec{a}) = f(\vec{p}, \vec{a})$$

also aus  $[p, H] = 0$  folgt  $[T(\vec{a}), H] = 0$ .

### 5.6.1.2 Drehungen

$$\vec{v}' = \vec{v} + \delta\vec{\varphi} \times \vec{v}$$

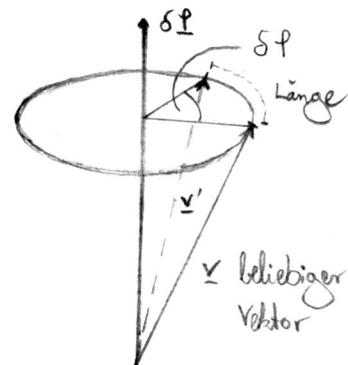
$$v \sin \vartheta \delta\varphi = |\delta\vec{\varphi} \times \vec{v}|$$

$\vec{v}$  beliebiger Vektor

$$\boxed{\vec{v}' = \vec{v} + \delta\vec{\varphi} \times \vec{v}}$$

für beliebigen Vektor bei infinitesimaler Drehung um die Achse  $\delta\vec{\varphi}$ .

Der Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  ist die Erzeugende von Drehungen  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$



#### Bemerkung 5.6.1.

$\vec{L} = \vec{L}^\dagger$  hermitesch, da z.B.  $L_z^\dagger = (xp_y - yp_x)^\dagger = p_y x - p_x y = xp_y - p_x y = L_z$

Bei infinitesimaler Drehung um Achse  $\delta\vec{\varphi}$

$$\vec{r}' = \vec{r} + \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}$$

$$\Rightarrow R(\delta\vec{\varphi})\psi(\vec{r}) = \psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r} - \delta\vec{\varphi} \times \vec{r})$$

da nur das Koordinatensystem rotiert wurde.

$$\stackrel{\text{Taylor}}{=} \psi(\vec{r}) - \delta\vec{\varphi} \times \vec{r} \cdot \nabla\psi(\vec{r}) + \dots$$

$$= [1 - \delta\vec{\varphi} \cdot (\vec{r} \times \nabla)]\psi(\vec{r})$$

$$\text{Also } \boxed{R(\delta\vec{\varphi}) = 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L}}$$

Die Drehung wird also von  $\vec{L}$  erzeugt.

Wenn  $H(\vec{r})$  rotationsinvariant bei einer infinitesimalen Drehung um die Achse  $\hat{\alpha}$  ist, d.h.

$$[L_\alpha, H(\vec{r})] = 0,$$

dann ist  $L_\alpha$  Erhaltungsgröße (auch bei endlichen Drehungen gegeben durch den unitären Drehoperator

$$\boxed{R(\varphi\hat{\alpha}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi L_\alpha}}$$

), da diese auch durch  $L_\alpha$  erzeugt werden.

**Beweis.** Völlig analog zu §5.6.1.1 bei Impuls  $\vec{p}$ .

$$\text{Aus } \boxed{\vec{v}' = \vec{v} + \delta\vec{\varphi} \times \vec{v}} \text{ und } \boxed{R(\delta\vec{\varphi}) = 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L}}$$

d.h der Transformation eines beliebigen Vektors  $\vec{v}$  folgt:

Für Operator gilt:

$$\vec{v}' = R(\delta\vec{\varphi})^\dagger \vec{v} R(\delta\vec{\varphi})$$

unter Drehung; (Operator unter Basiswechsel)

$$\Rightarrow \vec{v}' = \left(1 + \frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L}\right) \vec{v} \left(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L}\right)$$

$$\doteq \vec{v} + \frac{i}{\hbar} \sum_\alpha \delta\varphi_\alpha [L_\alpha, \vec{v}] + \dots$$

Durch Vergleich (wähle  $\delta\vec{\varphi} = \delta\varphi\hat{x}$ ) folgt:

$$[L_x, \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}] = i\hbar\delta\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ v_z \\ -v_y \end{pmatrix}$$

also:

$$\boxed{[L_x, v_x] = 0}$$

$$\boxed{[L_x, v_y] = i\hbar v_z}$$

$$\boxed{[L_x, v_z] = -i\hbar v_y}$$

analog mit  $\delta\vec{\varphi} = \delta\varphi\hat{y}$ ; mit  $\rightarrow\delta\varphi = \delta\varphi\hat{z}$

$$\boxed{[L_y, v_x] = -i\hbar v_z, [L_z, v_x] = i\hbar v_y}$$

$$\boxed{[L_y, v_z] = i\hbar v_x, [L_z, v_y] = -i\hbar v_x}$$

$$\boxed{[L_x, v_x] = [L_y, v_y] = [L_z, v_z] = 0}$$

speziell gilt für Drehimpuls selber (wähle  $\vec{v} = \vec{L}$ )

$$\boxed{[L_x, L_y] = i\hbar L_z} \text{ Mit zyklischer Vertauschung}$$

$$\boxed{[L_z, L_x] = i\hbar L_y}$$

$$\boxed{[L_y, L_z] = i\hbar L_x}$$

diese Kommutator-Regeln definieren allgemein einen Drehimpulsoperator. (Es gibt z.B. Bahndrehimpulse und Spin-Operatoren), für allgemeine Drehimpulse verwenden wir das Symbol  $\vec{J}$ .

## 5.6.2 Eigenwerte von $\vec{J}$

### 5.6.2.1

#### 5.6.2.1 Kommutatoren

Verwende über  $\vec{j}$

- $\vec{J}^\dagger = \vec{J}$  hermitesch
- $[J_x, J_y] = i\hbar J_z$  und zyklisch vertauscht.

#### Bemerkung 5.6.2.

2 verschiedene Komponenten von  $\vec{J}$  sind nicht gemeinsam scharf messbar, d.h. haben keine gemeinsame Orthonormalbasis.

definiere:  $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  suche Orthonormalbasis von  $J^2$  und  $J_z$ .  
dann folgt:

$$\begin{aligned} [J_z, J^2] &= [J_z, J_x^2] + [J_z, J_y^2] = [J_z J_x] J_x + J_x [J_z, J_x] + [J_z, J_y] J_y + J_y [J_z, J_y] \\ &= i\hbar(J_y J_x + J_x J_y - J_x J_y - J_y J_x) = 0 \end{aligned}$$

analog:  $[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = 0$

wir wählen  $J_z$  und  $J^2$  als zwei Observablen, die eine gemeinsame Basis liefern wegen  $[J^2, J_z] = 0$ .

definiere  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$  ( $J_+^\dagger = J_-$ ) weil  $\vec{J}$  hermitesch.

$$\Rightarrow [J^2, J_{\pm}] = 0$$

$$[J_+, J_-] = i[J_y, J_x] - i[J_x, J_y] = 2\hbar J_z$$

$$[J_{\pm}, J_z] = [J_x, J_z] \pm i[J_y, J_z] = -i\hbar J_y \mp \hbar J_x = \mp \hbar J_{\pm}$$

und

$$J^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2$$

und

$$J_+ J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z$$

$$J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$$

### 5.6.2.2 Eigenwerte von $J^2$

Es lassen sich wegen  $[J_{\pm}, J_z] \neq 0$  keine gemeinsamen Eigenzustände von  $J^2$ ,  $J_z$  und  $J_{\pm}$  finden.

Gesucht werden nun die Eigenzustände von  $J^2$  und  $J_z$

Wegen  $\langle \psi | J^2 | \psi \rangle = \langle \psi | J_x^2 | \psi \rangle + \|J_y | \psi \rangle\|^2 + \|J_z | \psi \rangle\|^2 \geq 0$  mit  $\langle \psi | J_x^2 | \psi \rangle = \|J_x | \psi \rangle\|^2$   
(Norm gegeben durch Skalarprodukt)

deswegen sind die Eigenwerte von  $J^2$  positiv.

Man schreibt sie als

$$J^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \text{ (Eigenfunktionen } \psi_{jm}\text{)}$$

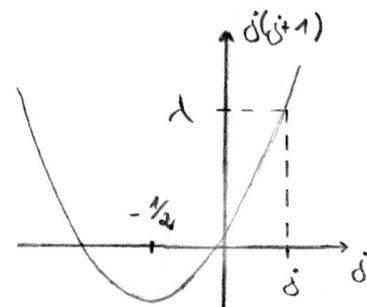
Der positive Eigenwert  $\lambda \hbar^2 \geq 0$  wird also als  $\hbar^2 j(j+1)$  geschrieben, was genau eine Lösung  $j > 0$  besitzt.

Die Eigenwerte von  $J_z$  seien bezeichnet durch  $m$

$$J_z |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle$$

mit  $j \in \mathbb{R}$  und  $m \in \mathbb{R}$  und  $j \geq 0$ .

Wobei:  $\langle j'm' | jm \rangle = \delta_{j,j'} \cdot \delta_{m,m'}$  Orthogonal-Basis.



**Behauptung.**

Es gilt  $-j \leq m \leq j$ .

**Beweis.**

$$0 \leq \|J_+|jm\rangle\|^2 = \langle jm|J_-J_+|jm\rangle \quad (5.21)$$

weil  $J_+^\dagger = J_-$ .

$$0 \leq \|J_-|jm\rangle\|^2 = \langle jm|J_+J_-|jm\rangle \quad (5.22)$$

$$(5.21) = \langle jm|J^2 - J_z^2 - \hbar J_z|jm\rangle = \hbar^2(j(j+1) - m(m+1)) \geq 0$$

$$(5.22) = \langle jm|J^2 - J_z^2 + \hbar J_z|jm\rangle = \hbar^2(j(j+1) - m(m-1)) \geq 0$$

Damit beide Gleichungen erfüllt sind, muss  $m \leq j$  und  $m \geq -j$  sein. □

**Behauptung.** Es gilt:

a)  $J_+|jm = j\rangle = j_+|jj\rangle = 0$

b)  $J_-|jm = -j\rangle = J_-|j - j\rangle = 0$

c) für  $m > -j$  gilt:

$J_-|jm\rangle$  ist Eigenfunktion zu  $J^2$  und  $J_z$  mit Eigenwert  $\hbar^2 j(j+1)$  und  $\hbar(m-1)$ .

d) für  $m < j$  ist  $J_+|jm\rangle$  Eigenzustand zu  $J^2$  und  $J_z$  mit Eigenwert  $\hbar^2 j(j+1)$  und  $(m+1)\hbar$ .

**Beweis.**

a) Aus (5.21) folgt  $J_+|jm\rangle = 0$  für  $m = j$ .

b) Aus (5.22) folgt  $J_-|jm\rangle = 0$  für  $m = -j$ .

c),d) Aus  $[J_z, J_\pm]|jm\rangle = \pm\hbar J_\pm|jm\rangle$  folgt:

$$J_z(J_\pm|jm\rangle) = \hbar(m \pm 1)J_\pm|jm\rangle$$

□

**Bemerkung 5.6.3.**

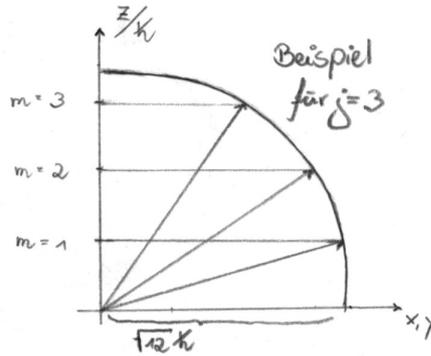
Mit  $J_+$  ( $J_-$ ) zählt man also

$m = -j, m = -j+1, \dots, m = j-1, m = j$  herauf, d.h. es gibt  $2j+1$  Eigenzustände

zu festen  $j$  mit  $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ . ( $J_-$  zählt herunter.)

Für festes  $j$  gibt es also  $2j+1$  Eigenzustände zu  $J^2$  und  $J_z$ .

- Es gibt zwei Klassen von  $j$ -Werten:  $2j + 1$  ganzzahlig!  
 Also  $j$  ganzzahlig (dann ist auch  $m$  ganzzahlig) (relevant für Bahndrehimpuls)  
 Oder  $j$  halbzahlig (dann ist  $m$  auch halbzahlig) (relevant für Spin)
- Sommerfeldsches Vektormodell  
 $\vec{J}$ : Vektor der Länge  $\hbar\sqrt{j(j+1)}$  mit Projektion auf die  $z$ -Achse.



- Es gilt:

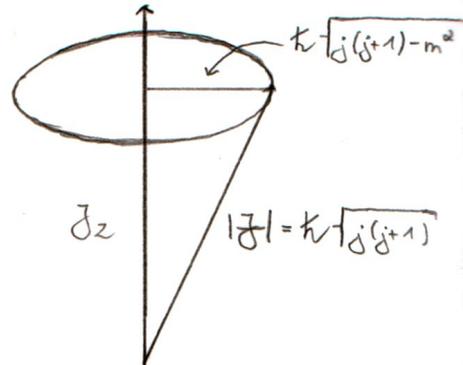
$$0 < \langle jm | J_x | jm \rangle = \langle jm | J_y | jm \rangle = \langle jm | J_{\pm} | jm \rangle$$

Aus (5.21):  $J_+ |jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |jm+1\rangle$

Aus (5.22):  $J_- |jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |jm-1\rangle$

- $\langle jm | J_x^2 + J_y^2 | jm \rangle = \langle jm | J^2 - J_z^2 | jm \rangle = \hbar^2(j(j+1) - m^2)$

$\Rightarrow$  Die Richtung von  $J$  ist unscharf (alle Richtungen sind gleichwahrscheinlich). Selbst für  $m = \pm j$  hat  $J_x^2 + J_y^2$  den Eigenwert  $\hbar^2 j$ ; d.h. keine Parallelstellung von  $J$  zur  $z$ -Achse (Vertauschungsrelation).



### 5.6.2.3 Kugelflächenfunktionen als Eigenfunktionen zu $L^2$ und $L_z$

Zurück zum Bahndrehimpuls  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ , der in Ortsdarstellung lautet:

$$L_z = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)$$

und in Polarkoordinaten:

$$\vec{r} \begin{cases} x = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z = r \cos \vartheta \end{cases}$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \partial_{\vartheta} (\sin \vartheta \partial_{\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial^2 \varphi \right)$$

$$L_z = -i\hbar \partial_{\varphi}$$

$$L_+ = \hbar e^{i\varphi} (\partial_{\vartheta} + i \cot \vartheta \partial_{\varphi})$$

aus  $\nabla$ -Operator polar

$$\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \\ \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}$$

Suche gemeinsame Eigenfunktionen

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \langle \vartheta \varphi | lm \rangle$$

( $l$  statt  $j$ , da Bahndrehimpuls)

für  $L^2$  und  $L_z$  ( $[L^2, L_z] = 0$ ).

Mit  $L_z$ :  $L_z Y_l^m = -i\hbar \partial_{\varphi} Y_l^m \stackrel{!}{=} \hbar m Y_l^m$

$\Leftrightarrow Y_l^m(\vartheta, \varphi) = F_l^m(\vartheta) \cdot e^{im\varphi}$  (reine Funktion von  $\vartheta$  bzw.  $\varphi$ ) **Separationsansatz**

Wegen der Bedeutung von  $\varphi$  muss gelten: Beim Übergang  $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$  muss die Wellenfunktion gleich sein.

$\Leftrightarrow e^{im2\pi} = 1 \Leftrightarrow m$  ganzzahlig  $\Rightarrow l$  ganzzahlig

$l = 0, 1, 2, \dots$  und  $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$

Für Drehungen der Wellenfunktion im Ortsraum muss  $l$  ganzzahlig sein (nicht halbzahlig!). Für  $F_l^m(\vartheta)$  ergibt sich aus

$$L^2(e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta)) \stackrel{!}{=} \hbar^2 l(l+1) e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\sin \vartheta} \partial_{\vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial F_l^m}{\partial \vartheta}) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} F_l^m(\vartheta) + l(l+1) F_l^m(\vartheta) = 0$$

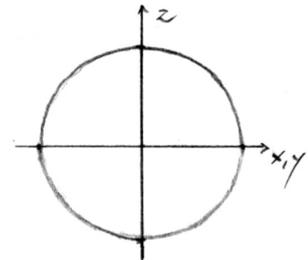
(Da  $L^2(e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta)) - \hbar^2 l(l+1) e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta) = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \partial_{\vartheta} (\sin \vartheta \partial_{\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_{\varphi}^2 \right] [e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta)] - \hbar^2 l(l+1) e^{im\varphi} F_l^m(\vartheta)$  mit Lösungen gegeben durch die (zugeordneten) Legendre-Polynome  $P_l^m(\cos \vartheta)$ . Mit Normierung erhält man die Kugelflächenfunktionen

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} (-1)^m e^{im\varphi} P_l^m(\cos \vartheta)$$

sihe Aufgabe 54. Einige Beispiel sind

$l = 0$ : „s-Orbital“  $\Rightarrow m = 0$

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \text{ in Polardarstellung}$$



$l = 1$ : „p-Orbitale“  $\Rightarrow m = -1, 0, 1$

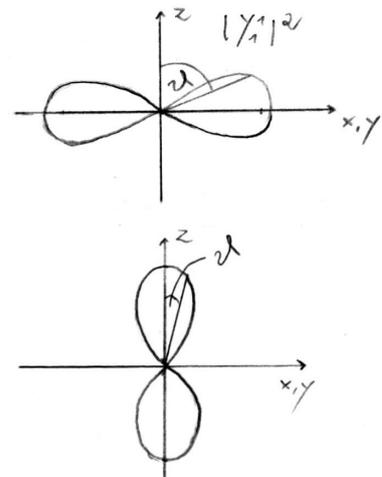
$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

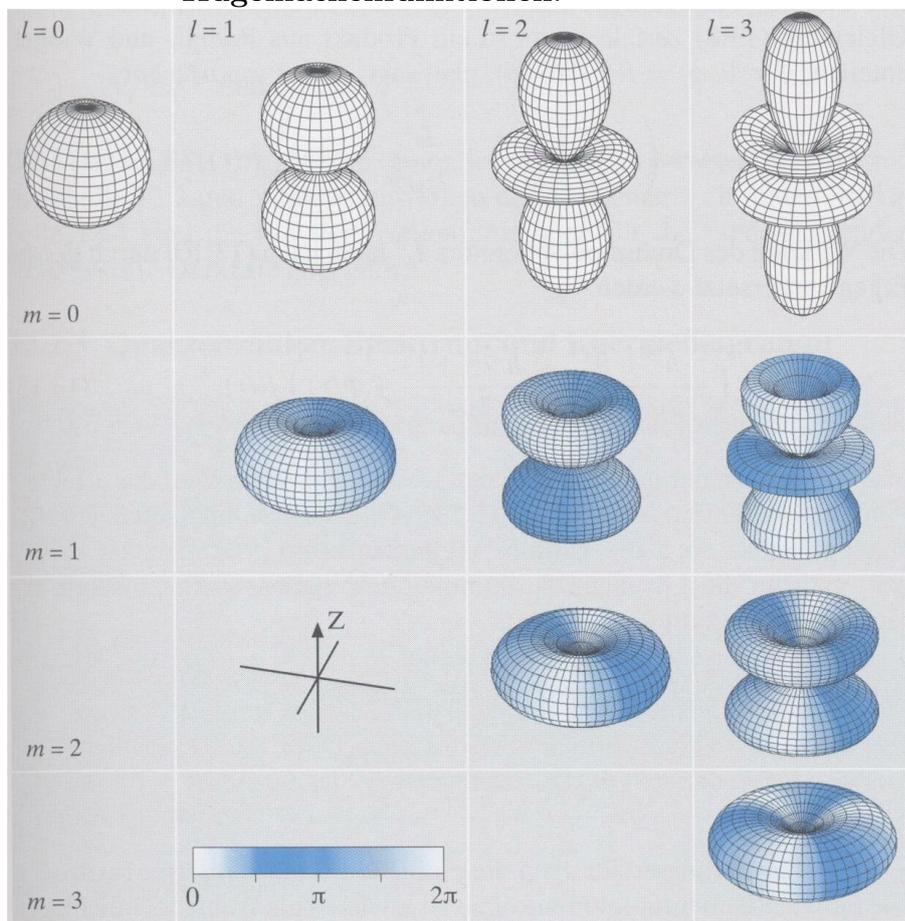
$$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{-i\varphi} = -(Y_1^1)^*$$

mit Polarauftragung  $|Y_l^m|^2$  als Funktion von  $\vartheta$

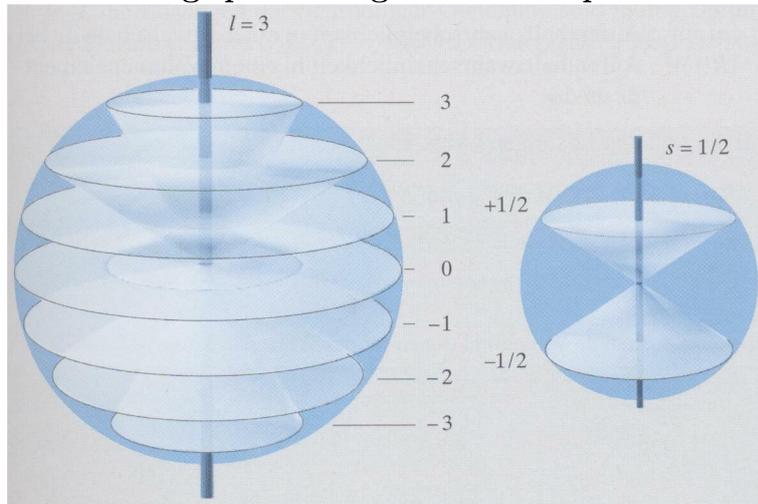
Cohen-Tahnoudji S. 649 ff.



**Kugelflächenfunktionen:**



### Richtungsquantelung des Drehimpulses:



## 5.7 Das Wasserstoffatom

### 5.7.1 Grundlegende Experimente

Bereits bei Versuch Photoeffekt:

- optisches Spektrum der Hg-Hochdrucklampe zeigt scharfe Linien
- Compton-Effekt, Röntgenspektrum von Molybdän: scharfe Linien

**Bemerkung 5.7.1.** Es werden auch Aussagen über größere Atome gemacht.

**Versuch.**

#### 1. Balmer-Serie

Aufbau: Glimmladungsröhre, gefüllt mit Wasserstoff (Energieübertragung durch Elektronen)

Beobachtung: 3 (bis 4) Linien im sichtbaren Bereich

Farbe	Bezeichnung	$\lambda$ [nm]
rot	$H_{\alpha}$	656
türkisblau	$H_{\beta}$	486
violett I	$H_{\gamma}$	434
violett II	$H_{\delta}$	410



In der Kamera waren nur zwei Linien sichtbar.

## 2. Natrium-D-Linie

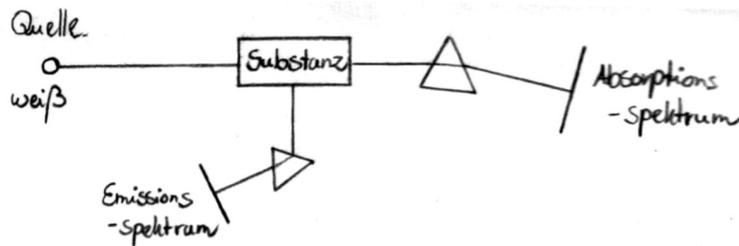
Im Prinzip gleicher Aufbau wie in 1., aber Gitterspektrometer

$$\lambda_1 = 589,593 \text{ nm}$$

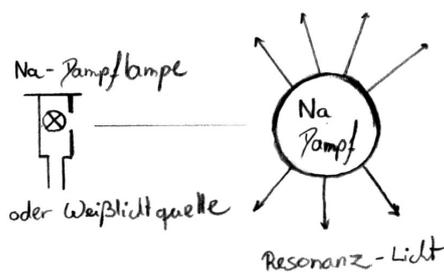
$$\lambda_2 = 588,996 \text{ nm}$$

$$\Rightarrow \Delta\lambda = 0,6 \text{ nm}$$

## 3. Beobachtung in Emission oder Absorption



## 4. Resonanz-Fluoreszenz



Bestrahle eine Substanz mit dem Licht des gleichen Spektrums. Man beobachtet Emission in alle Richtungen.

Das durchgehende Licht ist geschwächt, wenn mit weißem Licht bestrahlt wird.

Beobachtung: Bei Beleuchtung mit weißem Licht scheint der Kolben leer. Bei Beleuchtung mit Na-Licht wird Na-Dampf sichtbar.

**Zurück zum H-Atom**

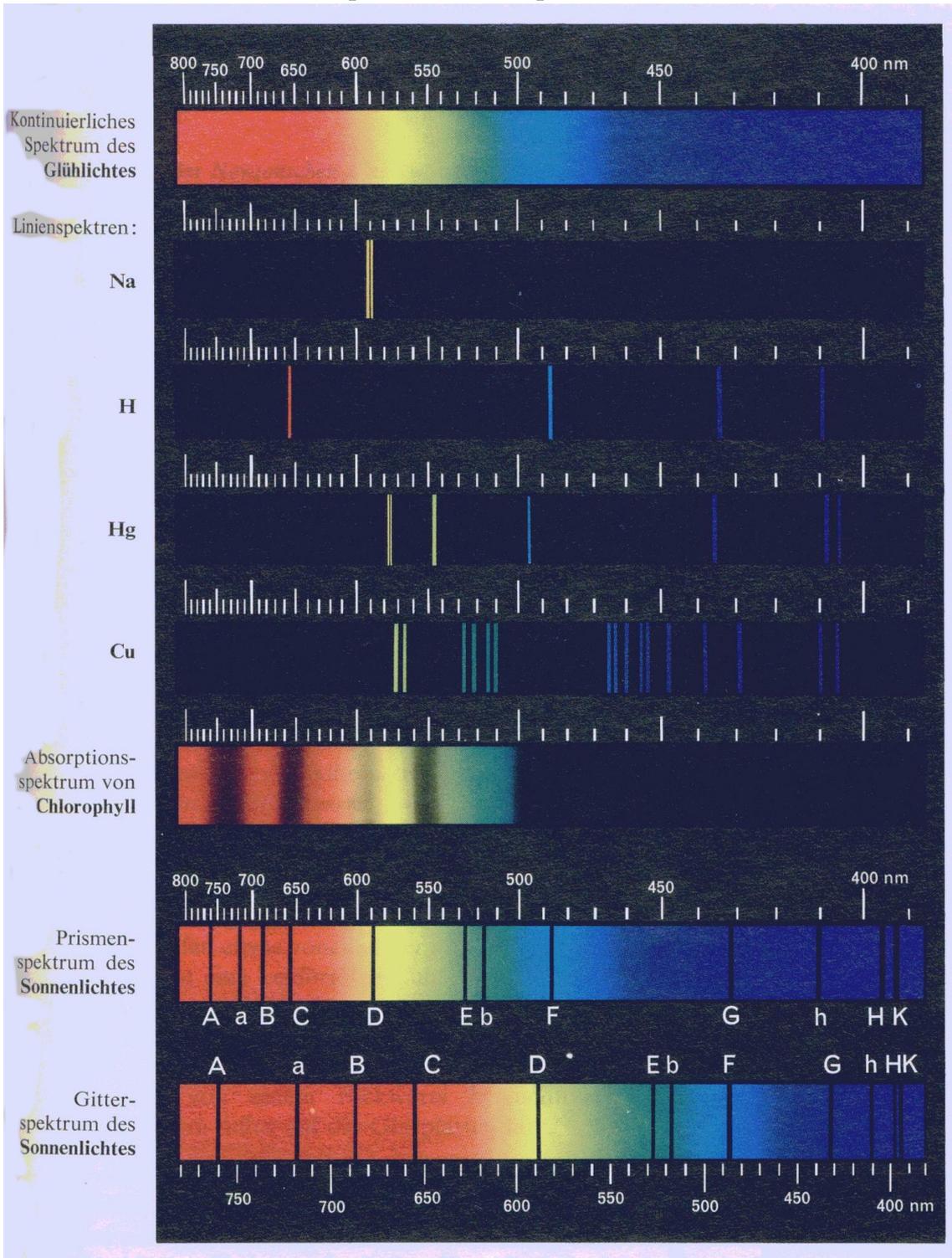
Fragen: Warum scharfe Linien? Warum diese Wellenlängen?

Empirische Formel für Balmer Serie

$$\lambda = \frac{m^2}{m^2 - 4} \cdot G \text{ mit } m = 3, 4, \dots, \quad G = 364,6 \text{ nm}$$

Spektrum, Linien  $m \rightarrow \infty$

Optische Atomspektren



**Bemerkung 5.7.2.** Was ist  $\langle p|x\rangle$   $\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^*$  Darstellung des Impulseigenzustandes in Orts-Basis  $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$

**Korrespondenzprinzip:** Im Ortsraum  $\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{p}|p\rangle &= p\langle x|p\rangle \\ \langle x|\hat{p}|x'\rangle &= -i\hbar\partial_x\delta(x-x') \\ \langle x|\hat{p} &= \langle x| - i\hbar\partial_x \\ \langle \hat{p}|x'\rangle &= \langle x| - i\hbar\partial_x|x'\rangle \end{aligned}$$

mit  $\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{p}|p\rangle &= \int \langle x|\hat{p}|x'\rangle \langle x'|p\rangle dx' = \int -i\hbar\partial_x\delta(x-x') \langle x'|p\rangle dx' \\ \langle x|\hat{p}|p\rangle &= -i\hbar\partial_x \langle x|p\rangle = p\langle x|p\rangle \end{aligned}$$

Lösung:  $\langle x|p\rangle = ce^{\frac{ipx}{\hbar}}$  ebene Welle.

Umschreibung der Balmer-Formel

$$h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

mit  $R_H = \frac{4hc}{G} \approx 13,6 \text{ eV}$  **Rydberg-Konstante** des H-Atoms

Grenzwellenlänge der Balmer-Serie  $\frac{hc}{\lambda_{2,\infty}} = \frac{R_H}{4}$  ( $m = \infty$ )

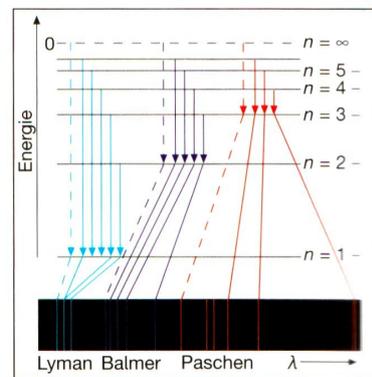
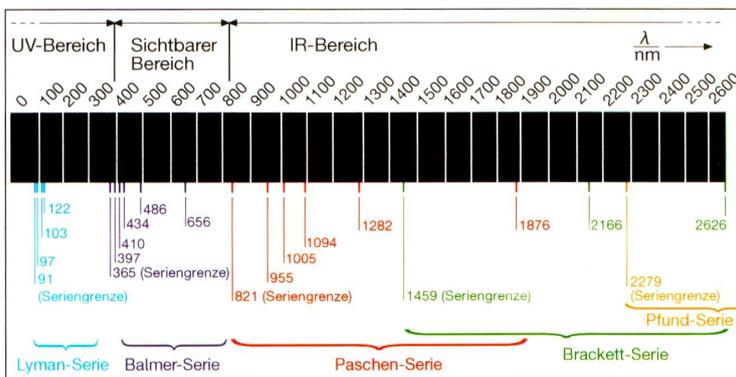
Weitere Serien nicht im Sichtbaren mit allgemeinem Gesetz **Rydberg-Ritz-Formel:**

$$\frac{h \cdot c}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ mit } n' < n \in \mathbb{N}$$

$n' = 1$ :	Lyman-Serie	UV	$\lambda_{1,\infty} =$	91 nm	$\hat{=} 13,6 \text{ eV}$
$n' = 2$ :	Balmer-Serie	sichtbar	$\lambda_{2,\infty} =$	364 nm	$\hat{=} 3,4 \text{ eV}$
$n' = 3$ :	Paschen-Serie	IR	$\lambda_{3,\infty} =$	820 nm	$\hat{=} 1,5 \text{ eV}$
$n' = 4$ :	Brackett-Serie	fernes IR	$\lambda_{4,\infty} =$	1458 nm	$\hat{=} 0,85 \text{ eV}$
$n' = 5$ :	Pfund-Serie	fernes IR	$\lambda_{5,\infty} =$	2280 nm	$\hat{=} 0,54 \text{ eV}$

**Ritzsches Kombinationsprinzip:**

Durch Addition und Subtraktion der Frequenzen bekannter Linien kann man neue Linien erhalten.



### 5.7.1.1 Der Franck-Hertz-Versuch

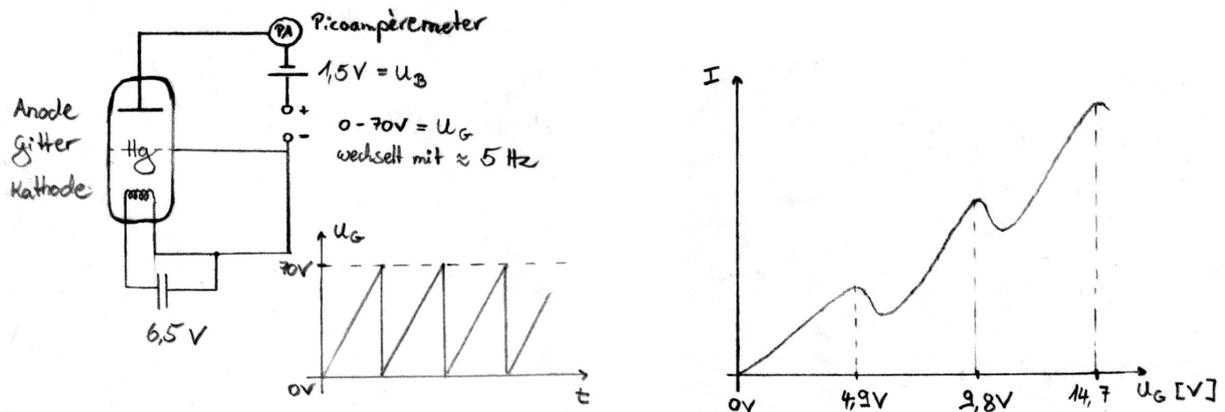
#### Durchführung

Aus  $K$  werden Elektronen emittiert und durch  $U_G$  beschleunigt. Sie können nur nach  $A$  gelangen, wenn ihre Energie größer ist als  $|eU_B|$ .

Messung des Stroms von  $K$  nach  $A$  mit dem  $PA$ -Messverstärker. Hier:  $U_G$  auf  $X$ -Kanal und  $I$  auf  $Y$ -Kanal des Oszilloskops.

#### Beobachtung:

Weitere Beobachtung: UV-Strahlung mit 254 nm



#### Interpretation:

Haben die Elektronen die Energie 4,9 eV erreicht, können sie die bekannte Hg-Linie mit  $\lambda_1 = 254 \text{ nm} \hat{=} 4,9 \text{ eV}$  anregen, verlieren dadurch Energie und können die Bremsspannung nicht mehr überwinden.

Dadurch sinkt der Strom. Wenn  $U_G = 9,8 \text{ V}$  erreicht ist, kann jedes Elektron zweimal anregen.

#### Bemerkung 5.7.3.

Na-Reonanzfluoreszenz: Anregung ist nur möglich, wenn die Energie exakt stimmt.

Hier: Bei Anregung durch Elektronenstoß beobachtet man auch Emission, wenn  $eU_G \geq \frac{U_G}{\lambda_1}$ . Es bleibt also kinetische Energie übrig (die kinetische Energie ist also nicht quantisiert).

⇒ Im Atom gibt es diskrete Energieniveaus. Zum Übergang auf ein anderes Niveau ist ein bestimmter Energiebetrag nötig. Die Anregungsenergie kann in Form von Strahlung wieder abgegeben werden.

⇒ Spektrallinien charakterisieren Übergänge zwischen Energieniveaus mit einer Grenzwellenlänge (für H)

$$\frac{hc}{\lambda_{1,\infty}} = R_H = E_\infty \approx 13,6 \text{ eV (Ionisierungsenergie des H-Atoms)}$$

## 5.7.2 Quantenmechanik des H-Atoms

### 5.7.2.1 Bewegung im Zentralfeld

$$H = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(r) \text{ Zentralpotential mit } r = |\vec{r}|$$

Ortsdarstellung:

Kinetische Energie:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$

$\Delta$ -Operator in Kugelkoordinaten:

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]}_{= -\frac{L^2}{\hbar^2}}$$

Entspricht der Ortsdarstellung von  $L^2$ .

Da  $\vec{L}$  in Ortsdarstellung unabhängig von  $r$  ist, vertauscht  $\vec{L}$  und  $\Delta$ . Es folgt mit Drehinvarianz von  $H$  (da  $V = V(r)$ ):

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} [H, \vec{L}] = 0 \\ [H, L^2] = 0 \end{array} \right\} \vec{L} \text{ ist Konstante der Bewegung}$$

$\Rightarrow$  Es gibt gemeinsame Eigenzustände von  $H$ ,  $L^2$  und  $L_z$ :  $|Elm\rangle$

Außerdem gilt:  $[H, L_{\pm}] = 0 \Rightarrow HL_{\pm}|Elm\rangle = L_{\pm}H|Elm\rangle = EL_{\pm}|Elm\rangle$

Auch  $L_{\pm}|Elm\rangle$  ist ein Eigenzustand zu  $H$  mit demselben Eigenwert  $E$ .

$\Rightarrow$  Jeder Eigenzustand mit Energie  $E$  und Drehimpulsquantenzahl  $l$  ( $E, l$ ) ist  $(2l+1)$ -fach entartet.

Dies entspricht  $2l+1$  Einstellmöglichkeiten von  $\vec{L}$  bezüglich einer beliebigen festen Richtung, da  $V = V(r)$  ein Zentralpotential ist, also keine Richtung auszeichnet.

Schrödingergleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) - E \right] \psi = 0$$

Da  $\psi$  Eigenfunktion zu  $L^2$  und  $L_z \rightarrow$  Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = R_l(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

Normierung:

$$\int d^3r |\psi|^2 = \int_0^\infty \underbrace{dr r^2 |R_l(r)|^2}_{=1} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int d \cos \vartheta |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2}_{=1}$$

einsetzen des Ansatzes ergibt:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l(r) = 0$$

**Radialgleichung**

$\Rightarrow E$  hängt ab von  $V(r)$  und  $l$ , aber nicht von  $m$ .

$\Rightarrow (2l + 1)$ -fache Entartung

Term:  $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$ : „Zentrifugalbarriere“

abstoßend für kleine  $r$ . Er verhindert, dass Teilchen mit  $l \neq 0$  nahe an den Ursprung gelangen.

Zur Lösung (analog Aufgabe 45) sei  $R_l(r) =: \frac{u_l(r)}{r}$  notwendig für Normierbarkeit bei  $r = 0$ .  
Durchmultiplizieren mit  $r$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] u_l(r) = 0$$

dies ist eine nur eindimensionale Schrödingergleichung für  $0 \leq r < \infty$  (halbunendliche Bewegung).

$r \rightarrow \infty$ : Sei  $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , vernachlässige Zentrifugalterm

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u_l(r) = E u_l(r)$$

$E > 0$ :  $u_l \propto e^{\pm ikr}$ ,  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$R_l(r) = \underbrace{c_1 \cdot \frac{e^{ikr}}{r}}_{\text{auslaufende Kugelwelle}} + \underbrace{c_2 \cdot \frac{e^{-ikr}}{r}}_{\text{einlaufende Kugelwelle}}$$

$E < 0$ :  $u_l \propto e^{\pm \kappa r}$ ,  $E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$

$$R_l(r) = c_1 \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} + \underbrace{c_2 \cdot \frac{e^{\kappa r}}{r}}_{=0, \text{ da wegen Normierbarkeit } c_2=0}$$

$r \rightarrow 0$ : Sei  $r^2 V(r \rightarrow 0) \rightarrow 0$  (ist für Coulombpotential und  $l \neq 0$  erfüllt)

Dann überwiegen der erste Term und die Zentrifugalbarriere.

Ansatz:  $u_l(r) \propto r^n$  für  $r \rightarrow 0$

$\Rightarrow -n(n-1) + l(l+1) = 0$

also gilt für  $n = -l$ :  $R_l \propto r^{-(l+1)}$  (nicht normierbar), bzw. für  $n = l+1$ :  $R_l \propto r^l$

Überlegungen zum Spektrum:

Übergang zwischen den Lösungen für  $r \rightarrow 0$  und  $r \rightarrow \infty$

$E > 0$ : Kugelwellen; zwei Konstanten, deren Verhältnis von  $E$  abhängt

$\rightarrow$  kontinuierliches Spektrum

$E < 0$ : Ausschluss exponentiell anwachsender Terme ( $c_2 = 0$ ), nur für bestimmte  $E$  erfüllbar  $\rightarrow$  diskretes Spektrum

**Zusammenfassung:**

Quantenzahlen des diskreten Spektrums:

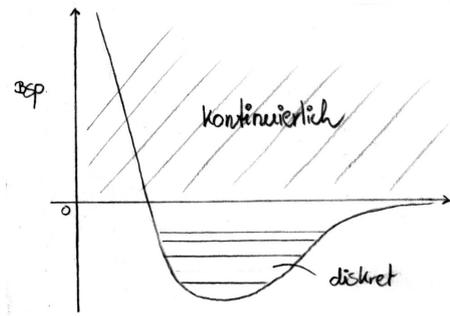
Wellenfunktion  $R_{n+l}(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$

$n_r$ : radiale Quantenzahl, charakteristische Energie

$l$ : Drehimpulsquantenzahl  $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$

spektroskopische Bezeichnung:

$l$	$=$	$0$	$1$	$2$	$3$	$4$
		$s$	$p$	$d$	$f$	$g$



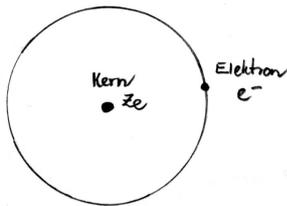
**5.7.2.2 Spektrum des H-Atoms und wasserstoffähnlicher Atome**

$H, He^+, Li^{++}, \dots$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Spezielle Wahl von  $V(r)$

Suchen Wellenfunktion und Spektrum für gebundene Zustände  $E < 0, R = \frac{u}{r}$



Radialgleichung:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] u = 0$$

Einführung dimensionsloser Variablen:

$$\rho = Z \frac{r}{a_0} \sqrt{|\epsilon|}$$

$$\epsilon := \frac{E}{Z^2 R_y} < 0, \quad R_y = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{l^2}{2a_0}$$

mit

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \text{ Bohr-Radius}$$

Werte für H-Atom mit  $Z = 1: a_0 = 0,53 \text{ \AA}, R_y = 13,6 \text{ eV}$

Division der Gleichung durch  $Z^2 R_y 4(-\epsilon)$ :

$$\left[ -\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho\sqrt{\epsilon}} + \frac{1}{4} \right] u(\rho) = 0$$

Verhalten für  $\rho \rightarrow 0: u \propto \rho^{l+1}$

$\rho \rightarrow \infty: u \propto e^{-\frac{\rho}{4}}$

Ansatz:  $u = \rho^{l+1} e^{-\frac{\rho}{4}} \cdot F(\rho)$  wobei  $F(\rho)$  konstant für  $\rho \rightarrow 0$  und nicht schneller als Potenzen anwachsend für  $\rho \rightarrow \infty$ .

Einsetzen und dividieren durch  $\rho^{l-1}$  und  $e^{-\frac{\rho}{2}}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & - \left[ l(l+1)F + \rho^2 \frac{1}{4} F + \rho^2 F'' + 2(l+1)\rho \left( -\frac{1}{2} \right) F + (l+1)\rho F' + \rho^2 \left( -\frac{1}{2} \right) F' \right] \\ & + l(l+1)F - \frac{\rho}{\sqrt{|\varepsilon|}} F + \frac{1}{4} \rho^2 F = 0 \\ & \rho F'' + \underbrace{(2(l+1) - \rho)}_{\beta \in \mathbb{Z}} F' - \underbrace{\left( (l+1) - \frac{1}{\sqrt{|\varepsilon|}} \right)}_{\alpha \in \mathbb{R}} F = 0 \\ & \boxed{\rho F'' + (\beta - \rho) F' - \alpha F = 0} \end{aligned}$$

Lösen durch Potenzreihenansatz:

$$F = F(\alpha, \beta, \rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \rho^{\nu} \quad \text{ObdA } a_0 = 1$$

Analog zum harmonischen Oszillator werden die  $a_{\nu}$  so bestimmt, dass sie ab bestimmten  $\nu$  verschwinden. Einsetzen des Ansatzes

$$\begin{aligned} \Rightarrow & a_{\nu+1}(\nu+1)\nu + \beta a_{\nu+1}(\nu+1) - a_{\nu} \cdot \nu - \alpha a_{\nu} = 0 \\ \Rightarrow & a_{\nu+1} = \frac{1}{\nu+1} \cdot \frac{\alpha + \nu}{\beta + \nu} a_{\nu} \Rightarrow a_{\nu} = \frac{1}{\nu!} \frac{\alpha(\alpha+1) \cdot \dots \cdot (\alpha + \nu - 1)}{\beta(\beta+1) \cdot \dots \cdot (\beta + \nu - 1)} \cdot a_0 \end{aligned}$$

Falls  $\alpha$  eine ganze Zahl  $\leq 0$  ist, bricht die Potenzreihe ab.

$\Rightarrow$  Polynom für  $F$ .

Falls  $\alpha \notin \mathbb{Z}_0^-$  gilt:  $F(\alpha, \beta, \rho) \propto e^{\rho}$  asymptotisch, denn für hinreichend großes  $\nu_0$  gilt dann für alle  $\nu > \nu_0$ , dass

$$\alpha_{\nu+1} \propto \frac{1}{\nu+1} \alpha_{\nu} \Rightarrow \alpha_{\nu} = \frac{1}{\nu!} \Rightarrow F = e^{\rho}$$

$\Rightarrow$  Radialfunktion würde divergieren für  $\alpha \notin \mathbb{Z}_0^-$

$\Rightarrow \alpha \in \mathbb{Z}_0^-$

Für  $\alpha = 0$  folgt  $F(\rho)a_0 = 1$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{|\varepsilon|}} - (l+1) = n_r \text{ mit } n_r = 0, 1, 2$$

$F(\lambda, \beta, \rho) =$  Polynom  $n_r$ -ten Grades mit  $n_r$  Nullstellen, genannte Laguerre'sche Polynome.

Festlegung der Eigenwerte:

Wähle  $n := n_r + l + 1$  „Hauptquantenzahl“

$$\Rightarrow \varepsilon = -\frac{1}{n^2} \text{ oder } E_n = -\frac{Z^2 R_y}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

mögliche  $l$ -Werte:  $l \leq n - 1$

Erwartung des  $n$ -ten Niveaus:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

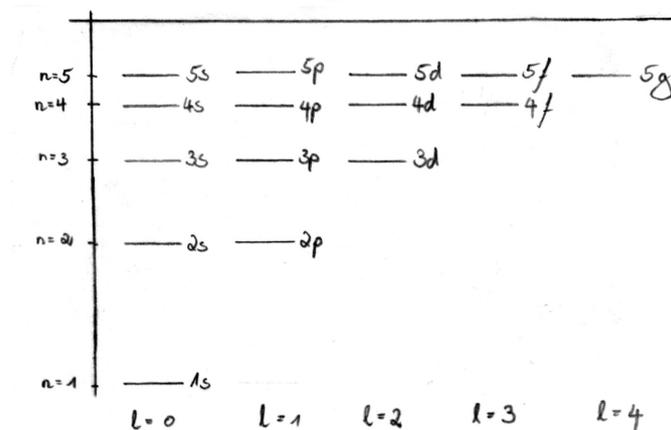
kommt Zustände durch die spezielle Form des Coulomb-Potentials. Abweichung von  $\frac{1}{r}$  Gestalt des Potentials (z.B. Alkali-Atome) führt zur Aufhebung der Entartung.

#### Bemerkung 5.7.4.

Zusätzliche Entartung durch Spin

$\Rightarrow 2, 8, 18, 32, \dots \rightarrow$  Periodensystem.

#### Spektrum des H-Atoms



#### 5.7.2.3 Radialfunktionen

$$\rho = \frac{2rZ}{n \cdot a_0} \text{ ab jetzt } Z = 1$$

$$R_{n,l} = a_0^{-\frac{3}{2}} N_{n,l} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} F_{n,l}(\rho), \quad n = n_r + l + 1$$

$F_{n,l}(x) = L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$  verallgemeinerte Laguerresche Polynome vom Grad  $n - l - 1$

$$L_p^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{p+k}^0 \text{ Grad } p$$

$$L_p^0(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x}) \text{ Laguerresches Polynom vom Grad } p$$

$$N_{n,l} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \text{ Normierungsfaktor so gewählt, dass } \int_0^\infty dr r^2 |R_{n,l}(r)|^2 = 1$$

**Gesamtwellenfunktion:**

$$\langle r, \vartheta, \varphi | n, l, m \rangle \equiv \psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

**Beispiel 5.7.5.**

- $R_{1,0} = \sqrt{\frac{2}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit:  $r^2 (R_{1,0})^2 = p_r$

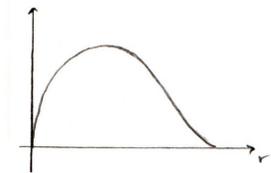
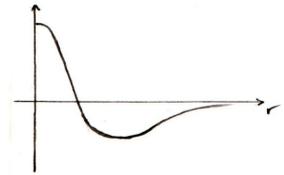
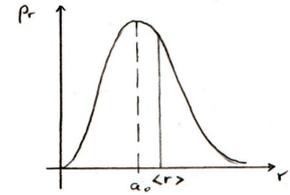
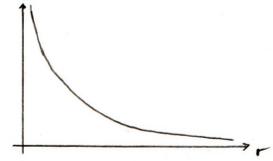
$$\langle r \rangle = \int_0^\infty dr r^2 |R_{1,0}|^2 = \frac{3}{2} a_0$$

- $R_{2,0} = \frac{1}{(2a_0)^{\frac{3}{2}}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$

- $R_{2,1} = \frac{1}{(2a_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$

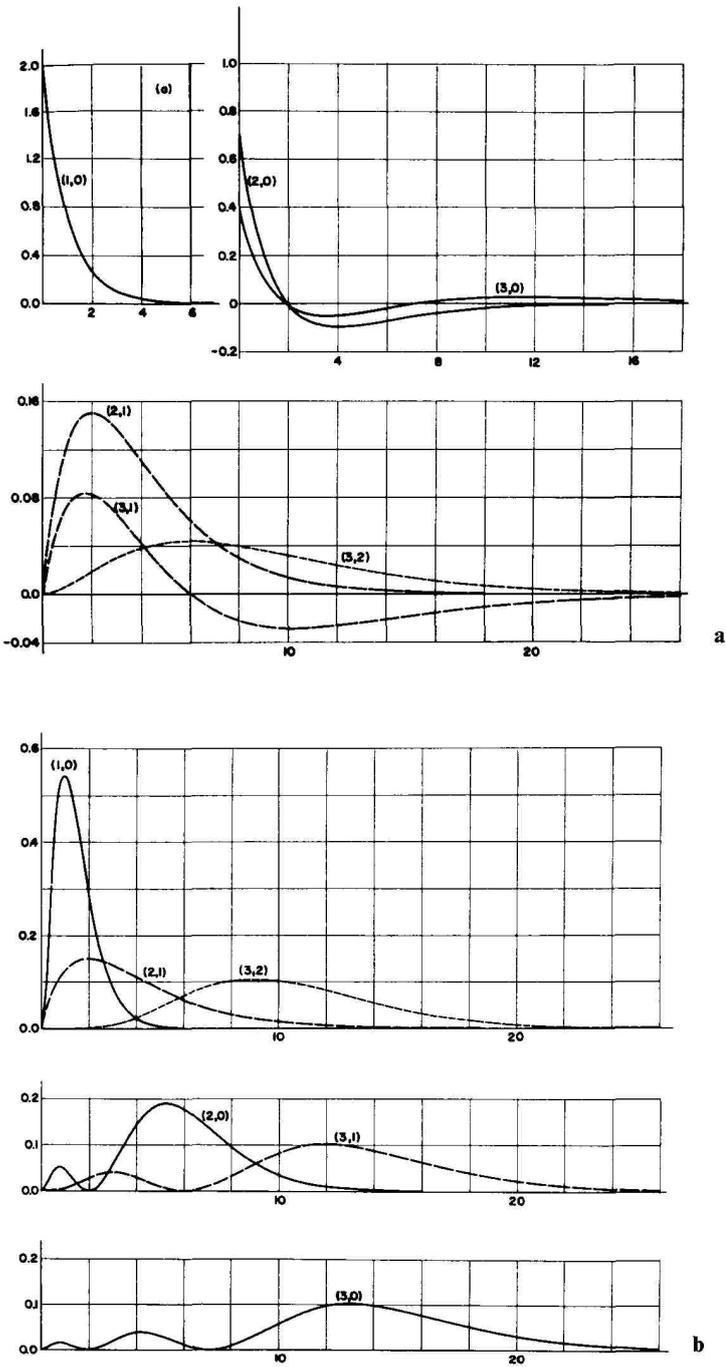
Für hohe  $l$  bei festem  $n_r$  wächst die „Ausdehnung“  $\langle r \rangle$  an.

$$\langle r \rangle_{n,l} = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)]$$

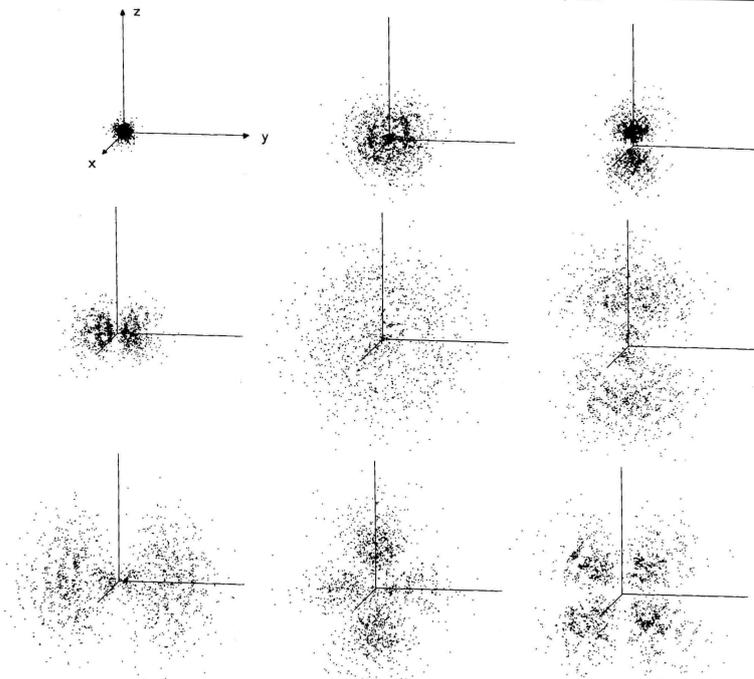


Nur  $s$ -Elektronen haben Aufenthaltswahrscheinlichkeiten am Kernort.

Wellenfunktion des H-Atoms:



### Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im H-Atom:



**Bemerkung 5.7.6.** Zur vollständigen Beschreibung des Wasserstoffatoms fehlen noch zwei Effekte, die zur Feinstruktur beitragen:

- Spin-Bahn-Wechselwirkung
- Relativistische Effekte

Durch diese Feinstruktur wird die Entartung leicht aufgehoben. Zwei weitere Effekte:

- Zur Hyperfeinstruktur trägt der Kernmagnetismus bei.
- Wechselwirkung mit Strahlungsfeld ergibt Lambshift.

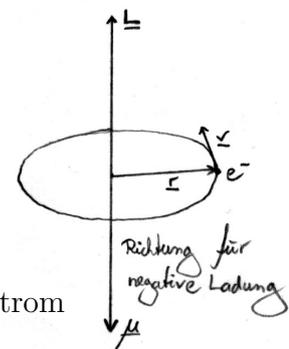
## 5.8 Magnetische Momente

$m$ : magnetische Quantenzahl.

Sichtbarmachung der einzelnen  $m$ -Zustände durch nichtrotations-symmetrisches Potential.

- Bahnmoment des Elektrons entspricht klassisch einem Kreisstrom
- Spinnmoment des Elektrons entspricht keinem Kreisstrom!

→ Spin-Bahn-Kopplung zweier magnetischer Momente (Dipole)



### 5.8.1 Magnetisches Moment eines Kreisstroms

Wiederholung IK II

$v$ : Bahngeschwindigkeit

Strom

$$I = \frac{q}{t} = -\frac{e}{T} = \frac{-ev}{2\pi r}$$

Vorzeichen:  $e = |e|$ .

Magnetisches Moment = Strom  $\times$  Fläche

$$\mu = I\pi r^2 = -\frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = -e\frac{L}{2m} \text{ mit } v = \frac{L}{mr}$$

oder vektoriell:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_0}\vec{L} \quad (m_0 \text{ Ruhemasse des Elektrons})$$

Bahnmoment für Elektron mit Bahndrehimpuls  $\vec{L}$ .

Maßeinheit: Bohr'sches Magneton  $\mu_B$  entspricht magnetischem Moment des Elektrons für  $|L| = \hbar$ .

$$\mu_B := \frac{e}{2m_0}\hbar = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 = 5,77 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$$

Betrag des Bahn-Magnetischen-Moments:

$$\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

oder vektoriell:

$$\vec{\mu}_l = -g_l \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}$$

mit dem  $g$ -Faktor  $g_l = 1$  für Bahnmoment des Elektron.

#### Bemerkung 5.8.1.

Es gibt verschiedene  $g$ -Faktoren.

Sie sind messbar über

- a) Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld (Zeeman-Effekt)
- b) Einstein-de Haas-Effekt
- c) De-Haas-van Alphen-Effekt  
(Festkörperphysik)
- d) Elektronenspinresonanz

und viele andere

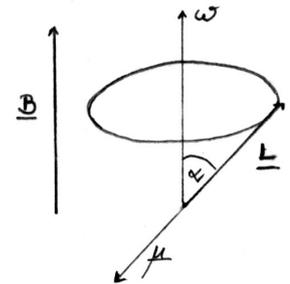
### 5.8.2 Bahnmoment im äußeren Magnetfeld

- Präzession mit der Kreisfrequenz  $\omega$  um  $\vec{B}$
- Winkel  $\alpha$  zwischen  $\vec{L}$  und  $\vec{B}$ .  
Drehmoment = Drehimpuls  $\cdot$  Kreisfrequenz  $\cdot \sin \alpha$

$$\dot{\vec{L}} = \vec{L} \times \vec{\omega}$$

$$\dot{\vec{L}} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \mu B \cdot \sin \alpha$$

$$\rightarrow \boxed{\omega_L = \frac{\mu B}{|\vec{L}|} = \frac{e}{2m_0} B \text{ Larmorfrequenz}}$$



- $\omega_L$  hängt nur von  $B$  ab (nicht von  $L$  oder  $\mu$ )
- $\omega_L = \frac{e}{2m_0} B$  nur für Bahnmoment.

Für allgemeine Drehimpulse

$$\omega = \frac{g\mu_B}{\hbar} B = \gamma B$$

$\gamma$ : gyromagnetisches Verhältnis.

Korrespondenzprinzip liefert geeigneten Operator für Schrödingergleichung  
Energie eines magnetischen Dipols  $\vec{\mu}$  im Feld  $\vec{B}$

$$V_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{g_l \cdot \mu_B}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{B}$$

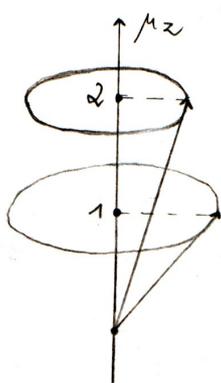
#### Bemerkung 5.8.2.

$$\vec{\mu} \parallel \vec{B} \Rightarrow V_{\text{mag}} < 0$$

$$\vec{L} \parallel \vec{B} \Rightarrow V_{\text{mag}} > 0$$

Magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  entspricht bis auf einen Faktor dem Drehimpuls  $\vec{L}$ .

- $\vec{\mu}$  hat Eigenschaften eines quantenmechanischen Drehimpulses
- $\vec{\mu}^2$  und  $\mu_z$  sind gemeinsam scharf messbar.

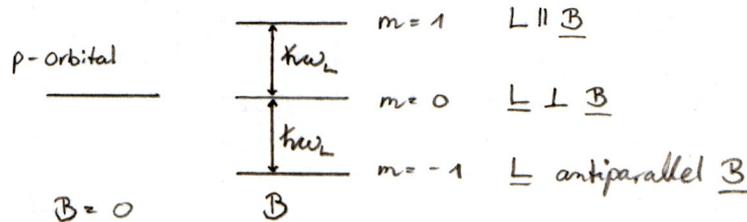


Änderung von  $L_z$  um  $\hbar$  entspricht Änderung der potentiellen Energie um

$$\Delta V_{\text{mag}} = \frac{\Delta \mu_z B}{\hbar} = \frac{g \mu_B}{\hbar} \Delta L_z B = g \mu_B B = \hbar \omega_L$$

- Drehung des magnetischen Dipols um eine Einheit  $\Delta m = 1 = \frac{\Delta L_z}{\hbar} = 1$  führt zu Änderung der Energie. Kann erfolgen durch Absorption oder Emission eines Photons der Energie  $\hbar \omega_L$ .  
Aufspaltung der Energieniveaus im Magnetfeld

Beispiel 5.8.3.



### 5.8.3 Abstrahlung

#### 5.8.3.1 Übergangswahrscheinlichkeiten

Bisher: Nur stationäre Wellenfunktion und Eigenwerte.

Jetzt: Wahrscheinlichkeit, mit der ein System vom Anfangszustand  $\psi_i$  in den Endzustand  $\psi_f$  übergeht.

Atom: Übergänge erfolgen überwiegend durch Dipolstrahlung.

Wiederholung: IK III klassische Dipolstrahlung.

Schwingende Achse  $\parallel$   $z$ -Achse

$$\dot{W} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \overline{\ddot{z}^2}$$

$\dot{W}$  pro Zeiteinheit abgestrahlte Energie

$\overline{\ddot{z}^2}$ : mittleres Beschleunigungsquadrat.

Quantenmechanik: Zusätzlich zum Zeitmittel Mittelung  $\langle Z_{fi} \rangle$ : Maß für Übergangswahrscheinlichkeit, also Intensität des Übergangs  $i \rightarrow f$ .

Wähle hier Ortsdarstellung, „Schrödingerbild“

$$u_i(\vec{r}, t) = \psi_i(\vec{r}) e^{-i\omega_i t}$$

$$u_f(\vec{r}, t) = \psi_f(r) e^{i\omega_f t}$$

Da  $\psi_{i,f}$  Orthonormalbasis, sind auch  $u_{i,f}$  orthonormiert.

Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_i = \int |u_i|^2 d^3r = \text{const.}$$

später wird gezeigt:

$$\langle z_{f,i} \rangle = \int u_i^* z u_f d^3r + \int u_f^* z u_i d^3r$$

(aus Symmetriegründen)

$$= e^{i(\omega_i - \omega_f)t} \underbrace{\int \psi_i^* z \psi_f d^3r}_{M_{i,f}} + e^{i(\omega_f - \omega_i)t} \underbrace{\int \psi_f^* z \psi_i d^3r}_{M_{f,i}}$$

$$\langle z_{f,i} \rangle = e^{i(\omega_i - \omega_f)t} M_{i,f} + e^{i(\omega_f - \omega_i)t} M_{f,i}$$

mit Matrixelementen  $M_{i,f}$  und  $M_{f,i}$

Daraus

$$\langle \ddot{z}_{f,i} \rangle = -(\omega_i - \omega_f)^2 \langle z_{f,i} \rangle$$

Berechnung des Quadrats

$$\langle \ddot{z}_{f,i} \rangle^2 = (\omega_f - \omega_i)^4 \left[ e^{2i(\omega_i - \omega_f)t} |M_{i,f}|^2 + e^{-2i(\omega_i - \omega_f)t} |M_{f,i}|^2 + 2 \underbrace{M_{i,f} \cdot M_{f,i}^*}_{(M_{i,f})^2, \text{ da } M_{i,f}^* = M_{f,i}} \right]$$

(gilt für Dipolstrahlung)

Zeitliche Mittelung

$$\overline{e^{2i(\omega_i - \omega_f)t}} = \overline{e^{-2i(\omega_i - \omega_f)t}} = 0$$

$$\boxed{\langle \ddot{z}_{f,i} \rangle^2 = 2(\omega_i - \omega_f)^4 |M_{i,f}|^2}$$

Wenn  $\psi_i, \psi_f$  bekannt sind, sind also  $M_{i,f}$  bekannt.

Für bestimmte  $\psi_i, \psi_f$  kann  $M_{i,f}$  verschwinden.

Hiermit ergeben sich Auswahlregeln.

Ein Übergang durch Dipolstrahlung ist nicht möglich.

### 5.8.3.2 Spezialfall H-Atom: Explizite Bestimmung der Auswahlregeln

Wähle Koordinaten

$$x^+ = x + iy = r \sin \vartheta e^{i\varphi}$$

$$x^- = x - iy = r \sin \vartheta e^{-i\varphi}$$

a)  $M_{i,f}^z$  Dipol schwingt parallel zur  $z$ -Achse

$$\boxed{\psi_{n,l,m} = R_{n,l} Y_l^m}$$

$$\boxed{Y_l^m = C_{l,m} \cdot e^{im\varphi} \cdot P_l^m}$$

$$\Rightarrow M_{ij}^z = \int \underbrace{\psi_{n',l',m'}}_{\text{Endzustand}} z \underbrace{\psi_{n,l,n}}_{\text{Anfangszustand}} d^3r$$

$$\begin{aligned}
&= \int \int \int C_{l'm'} R_{n'l'}^* e^{-im'\varphi} P_{l'm'}^* \underbrace{r \cos \vartheta}_z C_{lm} R_{nl} e^{i\varphi} P_{lm} \cdot \underbrace{r^2 \sin \vartheta}_{d^3r} dr d\vartheta d\varphi \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \int_0^\pi \dots d\vartheta \int_0^\infty \dots dr \\
&= \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq m' \\ 1 & \text{für } m = m' \end{cases}
\end{aligned}$$

**1. Auswahlregel:**  $M^z \neq 0$  für  $\Delta m = m - m' = 0$

b) Klassische Vorstellung: Ein Elektron auf einer Kreisbahn um die  $z$ -Achse wird beschrieben durch

$$M_{fi}^\pm \quad (\hat{=} x^\pm = x \pm iy)$$

$x^+$ : rechtsläufig,  $x^-$ : linksläufig.

$$\begin{aligned}
M^{x^\pm} &= \int \int \int C_{l'm'} R_{n'l'}^* P_{l'm'}^* (\cos \vartheta) e^{im'\varphi} \cdot r \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} C_{lm} R_{nl} P_{lm} (\cos \vartheta) e^{im\varphi} r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'\pm 1)\varphi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \dots \int_0^\infty dr \dots \\
&= \begin{cases} 0 & \text{für } m - m' \neq \pm 1 \\ 1 & \text{für } m - m' = \pm 1 \end{cases}
\end{aligned}$$

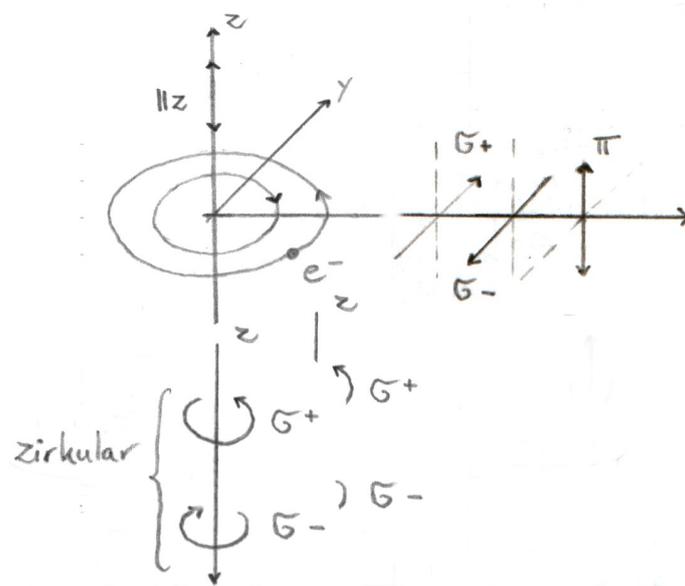
**2. Auswahlregel:**  $\Delta m = \pm 1$

c) Auswertung des  $\vartheta$ -Integrals liefert:  $\Delta l = \pm 1$   
für alle Orientierungen des Dipols  $\Rightarrow$  Drehimpuls  $L = 1\hbar$  wird von Photon mitgenommen

d) Auswertung des  $r$ -Integrals liefert keine weiteren Auswahlregeln  $\rightarrow \Delta n$  beliebig.  
 $\Rightarrow$  Beim H-Atom nur optische Übergänge mit  $\Delta m = 0, \pm 1$  und  $\Delta l = \pm 1$

### Gedankenexperiment:

Drehimpuls des Elektrons sei durch ein Magnetfeld in eine bestimmte Richtung ( $z$ ) fixiert.

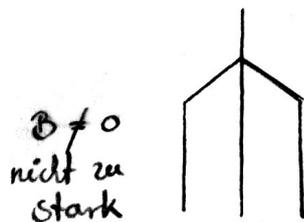
**Beobachtung:**Parallel zu  $z$ : $\Delta m = 0$ : keine Lichtemission $\Delta m = \pm 1$ : zirkular polarisiertes LichtSenkrecht zu  $z$ : $\Delta m = 0$ : linear polarisiertes Licht parallel zu  $z$  $\Delta m = \pm 1$ : linear polarisiertes Licht in der  $x$ - $y$ -Ebene.**5.8.4 Atome im Magnetfeld (ohne Spin), Zeeman-Effekt**

Experimentelle Beobachtung:

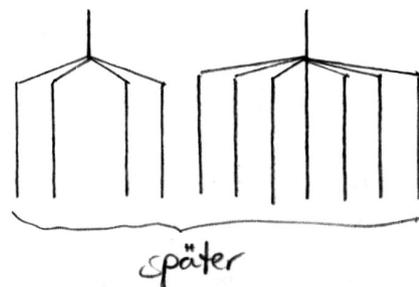
Aufspaltung der Linien im Magnetfeld, proportional zu dessen Stärke, falls dieses nicht zu stark ist (1–3 T).

Hier: Cadmium  $\lambda = 643,8$  nm (rot)Normaler Zeemaneffekt

Selten, aber klassisch erklärbar.

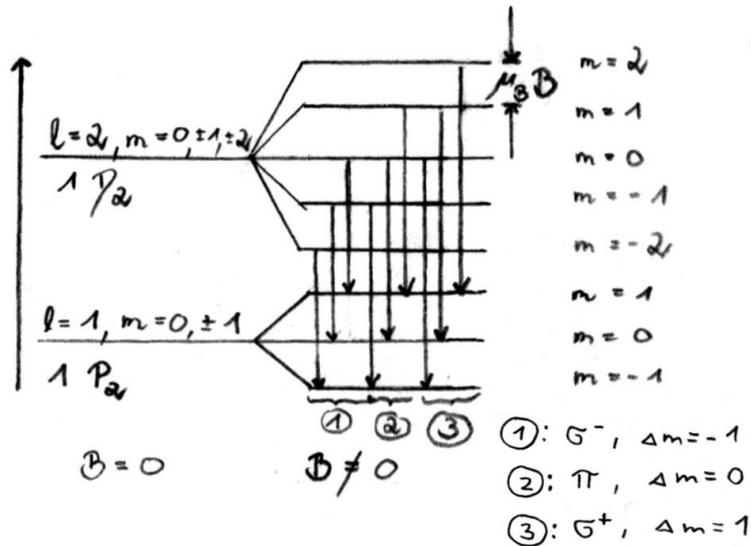
Anormaler Zeemaneffekt

Häufig, nicht klassisch erklärbar

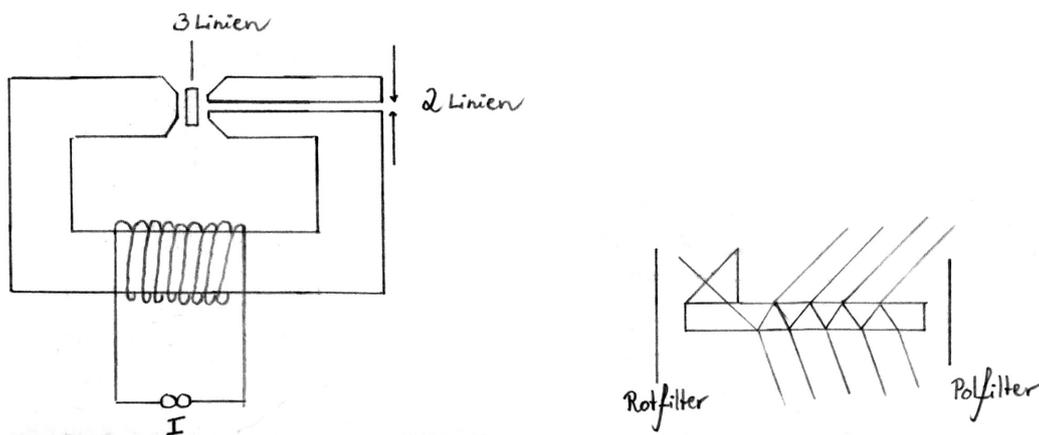


Hier: Na-D-Linie (siehe später)

Beobachtung: Parallel zum Magnetfeld zwei Linien  $\sigma^\pm$   
 $\mu_B = 5,8 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{T}$   
 $\Delta E$  für  $B = 0$ :  $\approx 1-10$  eV  
 $\Rightarrow$  Spektralapparat.



**Aufbau** und Abbildung durch Lummer-Gehrcke-Platte:



$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = m \cdot n = \text{Ordnung} \cdot \text{Strahlzahl} = \text{Gangunterschied}$$

Hier: Beobachtung senkrecht zu  $z$ , trotzdem nur zwei Linien, da ein Polfilter die  $\pi$ -Polarisation ausblendet.

## 5.9 Der Elektronenspin

### 5.9.1 Das Stern-Gerlach-Experiment (1922)

Idee: Kraft auf Dipol mit Moment

$$\vec{\mu} = -\frac{ge}{2m_0} \vec{L}$$

im inhomogenen Magnetfeld  $\nabla B \parallel \hat{z}$

$$U_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \vec{B}$$

Kraft:

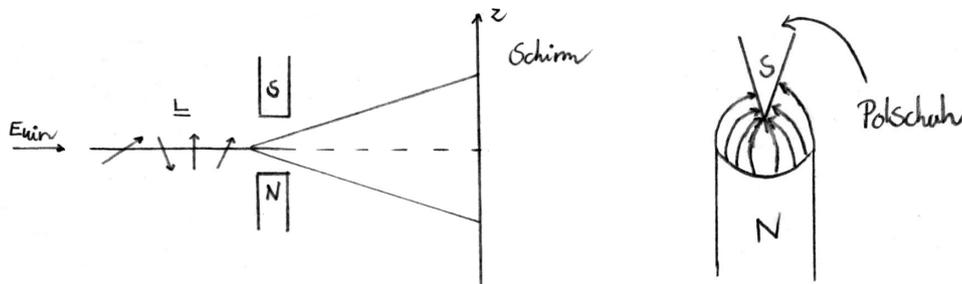
$$F_z = \mu_z \frac{dB_z}{dz} \cos \alpha, \quad \alpha = \angle(\vec{\nabla} B, \vec{\mu})$$

$\vec{\mu} \parallel \vec{\nabla} \vec{B}$  Beschleunigung in Richtung wachsendem  $\vec{B}$

$\vec{\mu}$  antiparallel  $\vec{\nabla} \vec{B}$  Beschleunigung in Richtung sinkendem  $\vec{B}$

$\vec{\mu} \perp \nabla B$  keine Kraft.

Aufbau und Ansicht des Polschuhs von vorne:



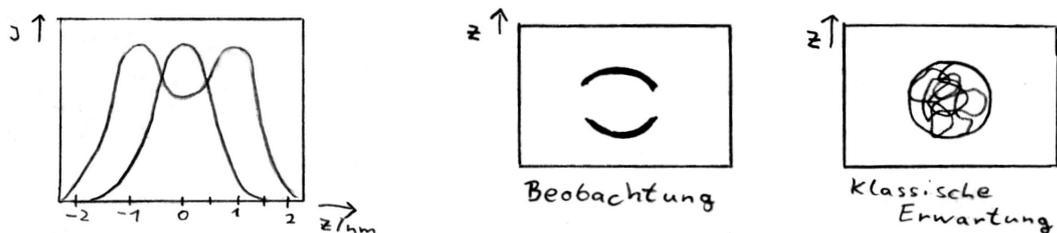
Durchführung:

Atomstrahl mit Energie  $E_{\text{kin}}$  und ungeordneten magnetischen Momenten durchläuft ein inhomogenes Magnetfeld

$$\vec{v} \perp \vec{B}, \quad \vec{v} \perp \nabla \vec{B}, \quad \vec{B} \parallel \nabla \vec{B}$$

Elemente: Ag, H, Na.

Beobachtung:



Interpretation:

- Richtungsaufspaltung: Atome haben diskrete Einstellungsmöglichkeiten ihres magnetischen Moments bezüglich  $B$ . Hier 2 parallel, 2 antiparallel.

Klassisch:

$$M\ddot{z} = \mu_z \frac{dB}{dz} = \text{const.} \quad (M = \text{Masse der Atome})$$

$$\Rightarrow \Delta z = \frac{1}{2} \ddot{z} t^2 = \frac{1}{2} \frac{\mu_z}{M} \frac{dB}{dz} \frac{MA^2}{2E_{\text{kin}}} = \frac{1}{4E_{\text{kin}}} \frac{dB}{dz} A^2 \underbrace{\mu_B g m_z}_{\mu_z}$$

Beobachtung:  $\mu_z = \pm \mu_B$  also:  $g m_z = \pm 1$  nur zwei Einstellungsmöglichkeiten.

- Weitere Beobachtung:

Die ablenkende Kraft ist für alle Atome, die nur ein s-Elektron haben, gleich. s-Elektronen haben  $\vec{L} = 0$ , also kein Bahnmoment  $\Rightarrow$  Spinmagnetismus

Zwei Einstellungsmöglichkeiten sind nur möglich, wenn  $m_z = \pm \frac{1}{2}$

(da  $|m| \leq j \Rightarrow j = \frac{1}{2} \Rightarrow g = 2$ )

Allgemein: Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

( $\vec{S}$ : halbzahlige Quantenzahl)

Hier:  $\vec{L} = 0 \Rightarrow \vec{J} = \vec{S}$  mit  $s = \frac{1}{2}$

### Bemerkung 5.9.1.

Andere Atome mit mehreren Elektronen auf der äußersten Schale: Aufspaltung in mehr als zwei Komponenten.

Anzahl gerade:  $j$  halbzahlig  
ungerade:  $j$  ganzzahlig.

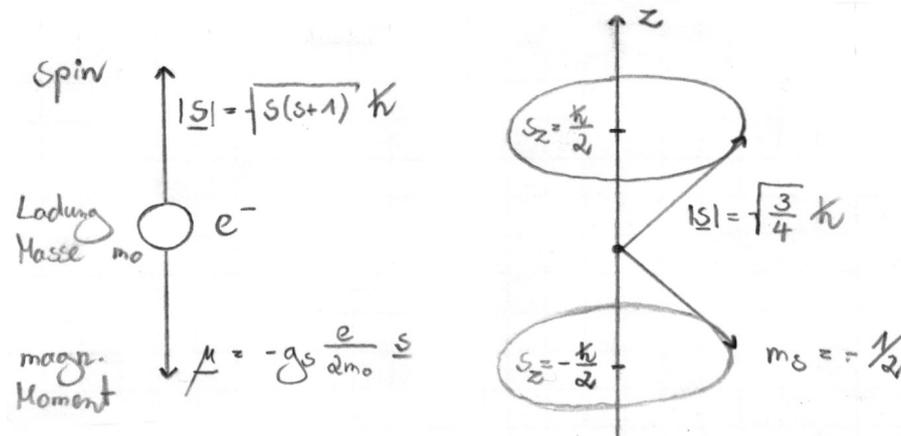
## 5.9.2 Eigenschaften des Spins

Uhlenbeck und Goudschmit, 1925

Weiter experimentelle Beobachtungen:

- anormaler Zeemaneffekt
- Einstein-de Haas-Effekt

Elektronen besitzen einen Eigendrehimpuls  $\vec{S}$  mit  $|S| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$  und  $s = \frac{1}{2}$  und magnetischem Moment  $\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_0} \vec{S}$  und  $g_s = 2,0023$  (empirischer Wert) nicht mit klassischem Drehimpuls verbunden, sondern „innere“ Eigenschaft des Elektrons.



$$\text{Spin } |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$\vec{\mu} = -g_s \frac{e}{2m_0} \vec{S}$$

$$m_s = +\frac{1}{2}$$

$$s_z = \frac{\hbar}{2}$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$$

$$s = -\frac{\hbar}{2}$$

$$m_s = -\frac{1}{2}$$

$$S_z = m_s \hbar$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$\mu_{s,z} = -g_s m_s \mu_B = \pm 1,0016 \mu_B$$

Normaler Zeemaneffekt: nur Bahnmagnetismus

Anormaler Zeemaneffekt: Spinmagnetismus oder Spin- und Bahnmagnetismus.

### Spinoperator, Paulimatrizen

Der Spin ist ein quantenmechanischer Drehimpuls:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z \text{ zyklisch}$$

$$\vec{S}^2 |sm_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |sm_s\rangle$$

$$S_z |sm_s\rangle = \hbar m_s |sm_s\rangle$$

Zustände:

$$|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = |\uparrow\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ spin up}$$

$$|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle = |\downarrow\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ spin down}$$

((0T1) Pauli-Darstellung)

Operatoren:

$$S_z \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ da } S_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, S_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Definition:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

(Pauli-Matrizen)

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \text{ und zyklisch}$$

$$\sigma_i^+ = \sigma_i, \quad \sigma_i^2 = \underline{\underline{1}}$$

### Über Pauli-Matrizen

Für jeden Spinoperator, unabhängig von seiner Darstellung, gilt:

$$\hat{S}^2 \chi = \hbar^2 s(s+1) \chi$$

( $\chi$  Eigenfunktion zu  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$ )

Zum Beispiel:

$$\chi^+ : \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\chi^- : \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

mit  $s = \frac{1}{2}$  folgt:

$$\hat{S}^2 \chi = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi$$

wenn  $\hat{S}^2$  über Pauli-Matrizen ausgedrückt werden soll, also

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x$$

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y$$

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z$$

mit  $\hat{S}_i^2 = \frac{\hbar^2}{4} \hat{\sigma}_i^2$  mit  $i = x, y, z$  folgt:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) = \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbf{1}$$

Die Eigenwertgleichung ist dann auch eine Matrixgleichung

$$\hat{S}^2 \chi = \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbf{1} \chi.$$

In manchen Büchern wird dies geschrieben als

$$\hat{S}^2 \chi = \frac{3}{4} \hbar^2 \hat{\sigma}_z^2 \chi$$

### 5.9.3 Messung des gyromagnetischen Verhältnisses

#### 5.9.3.1 Einstein–de Haas–Versuch (1915)

Idee: Zu jedem magnetischen Moment  $\mu_z$  gehört ein mechanischer Drehimpuls  $j_z$ :

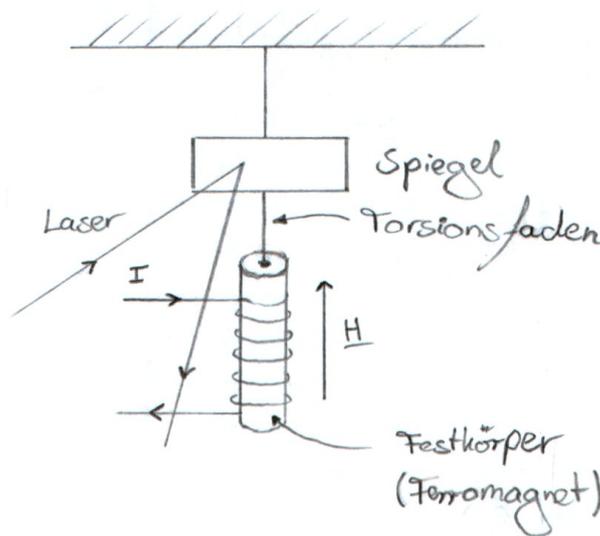
$$-\frac{\mu_z}{j_z} = \gamma = g \frac{\mu_B}{\hbar} = g \frac{e}{2m_0} \quad (\text{für Elektron})$$

Ausnahme: Makroskopischer Festkörpermagnetismus wird durch  $N$  Elementarmagnete mit jeweils  $\mu_z$  verursacht

$$\gamma = \frac{|N\mu_z|}{|Nj_z|} = \frac{M_z}{J_z} = \frac{\text{Magnetisierung}}{\text{Drehimpuls}}$$

Erzeugung einer Magnetisierung  $M_z$  erzeugt einen Drehimpuls  $J_z$ . Wegen Drehimpulserhaltung folgt makroskopische Drehung des Festkörpers. Messung der Drehung ähnlich wie Gravitationswaage.

**Durchführung:**



- Magnetisierung  $M_z$  durch  $H$ -Feld (proportional zu  $I$ )
- Umklappen der atomaren Momente durch Ummagnetisieren
- Messung der Drehung durch Lichtzeiger

Wähle  $I = I_0 \cos(\omega t)$  mit  $\omega = \omega_{\text{Res}}$  des Aufbaus  $\Rightarrow$  Resonanzkurve, großes Signal  
Ergebnis für verschiedene Elemente:  $1 < g < 2$

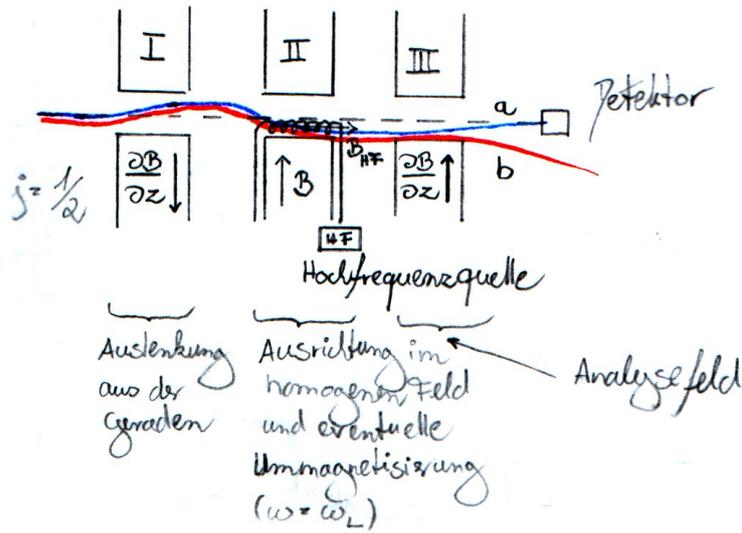
Bei Ferromagneten (z.B. Eisen):  $g = 1,97$ , also überwiegend Spinnmagnetismus

Die Erklärung ist Festkörperphysik.

#### Fazit 5.9.2.

Messung einer quantenmechanischen Eigenschaft mit makroskopischer Messgröße.

5.9.3.2 Resonanzmethode von Rabi

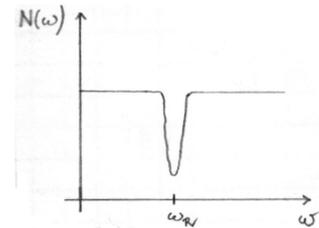


Der Detektor ist so eingestellt, dass a) detektiert wird.

I, III sind inhomogen mit entgegengesetzten Gradienten.  
 II ist homogen, senkrecht dazu ( $\|\vec{U}\|$  kleines HF-Feld mit Frequenz  $\omega$ ).

Bahn a): Elektron mit  $m_z = +\frac{1}{2}$  wird im Detektor nachgewiesen, solange  $\hbar\omega \neq g\mu_B B$ .

Erfüllen der Resonanzbedingung: Für einen Teil der Elektronen klappt der Spin um ( $m_z = -\frac{1}{2} \Rightarrow$  Bahn b)).  
 Es gibt ein Minimum im Detektorsignal bei  $\omega = \omega_{\text{res}}$ .



Durch Aufnahme eines Photons mit  $\hbar\omega_{\text{res}}$  wird der Übergang in den Zustand  $m_z = -\frac{1}{2}$  induziert.  
 $\omega_{\text{res}} \approx 10^{10}$  Hz (cm-Wellen)

**Bemerkung 5.9.3.**

1. Sehr genaue Methode, auch Kernspins messbar

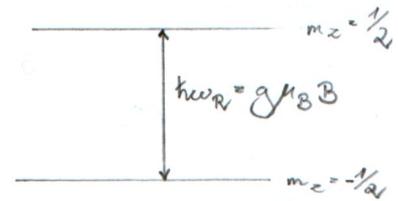
$$\mu_{B,\text{Kern}} = \mu_K = \frac{e\hbar}{2m_{\text{Proton}}} \approx \frac{1}{2000} \mu_B \Rightarrow \omega_{\text{res}} = \text{MHz}$$

2. „Rabioszillationen“ induzierte Übergänge zwischen zwei Zuständen (durch  $B$ -Feld) (allgemeine zwei-Zustandssysteme, nicht nur Spinsysteme)

5.9.3.3 Elektronenspinresonanz (ESR)

Zavoisky (1945)  
 (ähnlich Rabi-Resonanz, aber einfacherer Aufbau)  
 DPPH

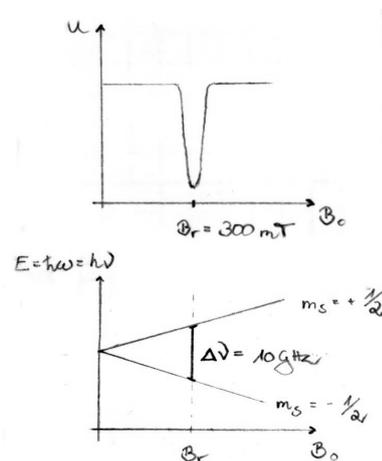
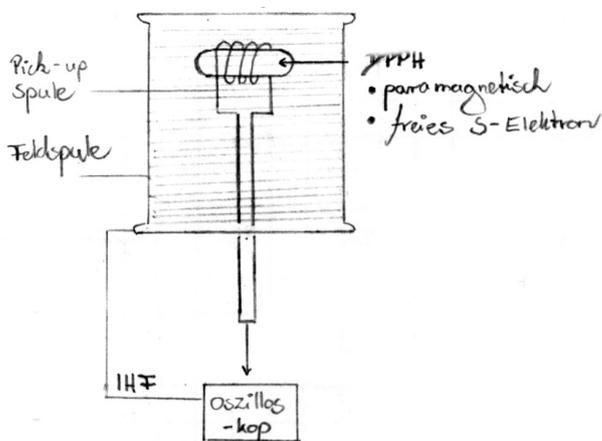
- paramagnetisch
- freies  $s$ -Elektron



Messung der magnetischen Suszeptibilität,  
 Energieabgabe des  $B$ -Feldes

$$dE = g\mu_B\mu_S \cdot B$$

Änderung der Resonanzbedingungen des Schwingkreises



Voraussetzung: Asymmetrie in der Besetzung der Niveaus  
 Hier: Boltzmann-Faktor bevorzugt unteres Niveau.

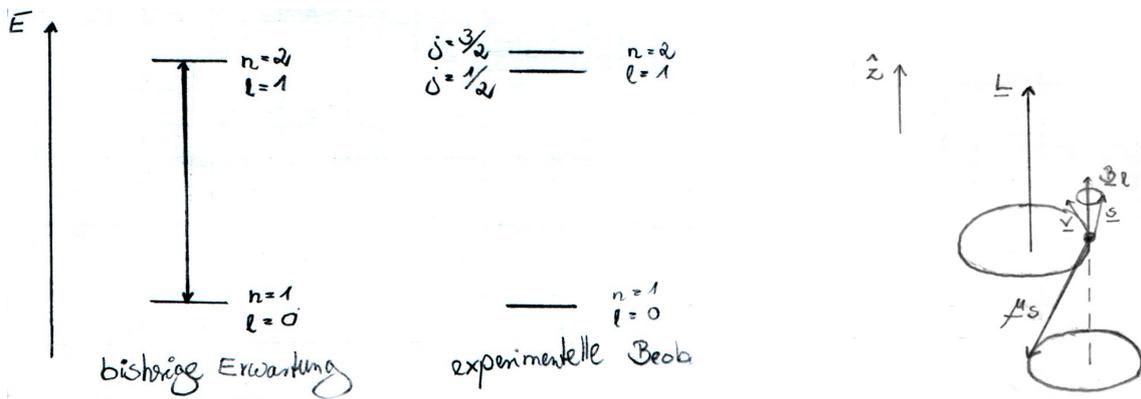
### Information:

- Position der Resonanzlinie
- Linienbreite  $\Rightarrow$  Wechselwirkung mit Umgebung
- Wichtig für Festkörperphysik oder Medizin (NMR)

## 5.9.4 Einfluss des Spins auf Energieniveaus des H-Atoms

### 5.9.4.1 Spin-Bahn-Kopplung, Feinstruktur der Spektren

Experimentelle Beobachtung: Auch ohne äußeres  $B$ -Feld sind die Spektrallinien aufgespalten in zwei Komponenten (Dubletts). Sie liefern einen Beitrag zur Feinstruktur.



**Ursache:** Maxwell-Gleichungen  
 Beobachter mit Geschwindigkeit  $\vec{v}$  in  $\vec{E}$ -Feld spürt  $\vec{B}$ -Feld.

$$\vec{B}_l \propto \vec{v} \times \vec{E}, \quad \vec{B}_l \parallel \vec{L}$$

Das magnetische Moment des Elektron wechselwirkt mit diesem  $\vec{B}_l$ -Feld:  
 Es gibt zwei Einstellmöglichkeiten und damit zwei Energieniveaus.  
 Dies ergibt einen zusätzlichen Term im  $H$ -Operator

$$V_{ls} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l = \mu_B \vec{\sigma} \vec{B}_l$$

( $\vec{\mu}_s$  magnetisches Moment des Spins)  
 Da  $\vec{B}_l \parallel \vec{L}$  lässt sich dies umschreiben als effektive Wechselwirkung

$$V_{ls} = f(\vec{L}, \vec{S})$$

Die Energie hängt also von der relativen Einstellung von  $\vec{L}$  zu  $\vec{S}$  ab.  
 Rechnung für H-Atom und H-ähnliche liefert

$$V_{ls} = \frac{Z^2 e^2 \mu_0}{8\pi m_0^2 r^3} (\vec{L} \cdot \vec{S})$$

Für H-Atom

$$V_{ls} \approx 10^{-4} \text{ eV}; \quad B_l \approx 1 \text{ T}$$

**Bemerkung 5.9.4.**

$$[H, \vec{L}\vec{S}] \neq 0$$

$\Rightarrow \vec{L}, \vec{S}$  sind keine Erhaltungsgrößen mehr.  
 Die neue Erhaltungsgröße ist der Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .  
 Es findet eine Präzessionsbewegung durch den Drehmoment von  $\vec{L}, \vec{S}$  um  $\vec{J}$  statt.

$|\vec{J}|^2, |\vec{L}|^2, |\vec{S}|^2$  und  $j_z = \hbar m_j$  mit  $J = \vec{L} + \vec{S}$  sind neue Quantenzahlen,  
 $j_z = l_z + s_z = \hbar m_l + \hbar m_s, m_l, m_s$  separat nicht scharf messbar (wegen Präzession).  
 Man sagt: „ $m_s$  und  $m_l$  sind keine guten Quantenzahlen.“

$J$  erfüllt die üblichen Drehimpulsregeln

$$|J|^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad |m_j| \leq j$$

Lorentz-Transformation, Elektronen in elektrischen und magnetischen Feldern siehe Berkeley Physik Kurs, Band II

**Bemerkung 5.9.5.**

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + \vec{L}\vec{S} + \vec{S}\vec{L}$$

$m_j$  kann sowohl halbzahlig als auch ganzzahlig sein.

$j$  ganz  $\Rightarrow m_j = 0, \pm 1, \dots, \pm j$

$j$  halb  $\Rightarrow m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j$ .

Die Entartung ist jedoch stets  $(2j+1)$ -fach.

Neue Nomenklatur: Für ein Elektron:  $\vec{j}, \vec{l}, \vec{s}$

Für mehrere Elektronen:  $\vec{J}, \vec{L}, \vec{S}$ .

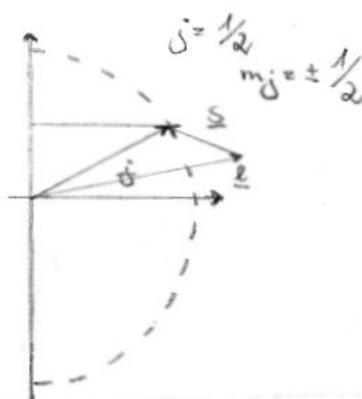
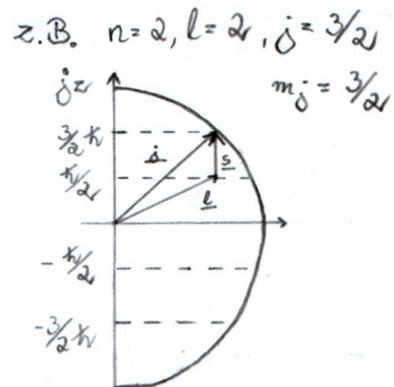
H-Atom:  $s = \frac{1}{2} \Rightarrow$  pro  $l$ -Niveau zwei  $j$ -Zustände:  $j = l + \frac{1}{2}, j = l - \frac{1}{2}$

Ergebnis der Rechnung (siehe unten): Energie hängt nur von  $j$  ab. Pro  $l$ -Niveau gibt es 2  $j$ -Niveaus. Ohne äußeres Feld sind diese  $(2j+1)$ -fach entartet.

$$|\vec{j}| = \hbar \sqrt{\frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1)}$$

$$|\vec{l}| = \hbar \sqrt{1(1 + 1)}$$

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}$$



Allgemein: Vektoraddition zweier Drehimpulse  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  zu  $\vec{J}$  ergeben mögliche  $j$ -Werte.

$$|l - s| \leq j \leq |l + s| \text{ mit } \Delta j = 1$$

Zahl der  $j$ -Werte

$$2 \cdot \min(s, l) + 1, \text{ d.h. für } s < l : 2s + 1, \text{ für } l < s : 2l + 1$$

Stets gilt:  $|m_j| \leq j$

**Zusammenfassung:**

- $\vec{\mu}_s$  kann zwei Einstellungen bezüglich  $\vec{\mu}_l$  einnehmen: „up“ und „down“.
- Kopplung der Drehimpulse führt zu neuen Quantenzahlen  $\vec{j}^2, \vec{l}^2, \vec{s}^2$  und  $j_z$
- $l = 0 \Rightarrow$  keine Aufspaltung, da  $B_l = 0$  da  $\vec{v} = 0$
- höhere  $j$  sind energetisch höher.

- Aufspaltung  $\propto z^4$ , also für große Atome wichtig, z.B. bei Natrium gut sichtbar.
- Aufspaltung ist am größten für kleine  $n$ .

### 5.9.4.2 Relativistische Korrekturen

Größenordnung:

Spin–Bahn–Kopplung  $\approx 10^{-4}$  der Energie der Niveaus, typische Energien  $\approx 10$  eV  
 Geschwindigkeiten  $v = 1 - 3 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \Rightarrow \frac{v^2}{c^2} \approx 1 - 9 \cdot 10^{-5}$

Zunächst klassisch:

nicht-relativistisch:  $H_0 = \frac{p^2}{2m} + U$

relativistisch

$$H_R = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 + U$$

Entwickle  $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots$  für kleine  $x$

$$H_R \approx \frac{p^2}{2m_0} - \underbrace{\frac{1}{8} \cdot \frac{p^4}{m_0^3 c^2}}_{\text{rel. Störung}} + U$$

Quantenmechanik:

$$p = -i\hbar\nabla \Rightarrow \Delta E_{\text{rel}} = - \int \psi_{\text{nem}}^* \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \Delta^2 \psi_{\text{nem}} d^3r$$

### Physikalische Interpretation

- relativistische Massenänderung durch Bahnbewegung im beschleunigten Bezugssystem
- Erzeugung eines magnetischen Feldes durch eine beschleunigte Ladung

$\Delta E_{ls} + \Delta E_{rel}$  bilden Feinstruktur ( $= \Delta E_{FS}$ )

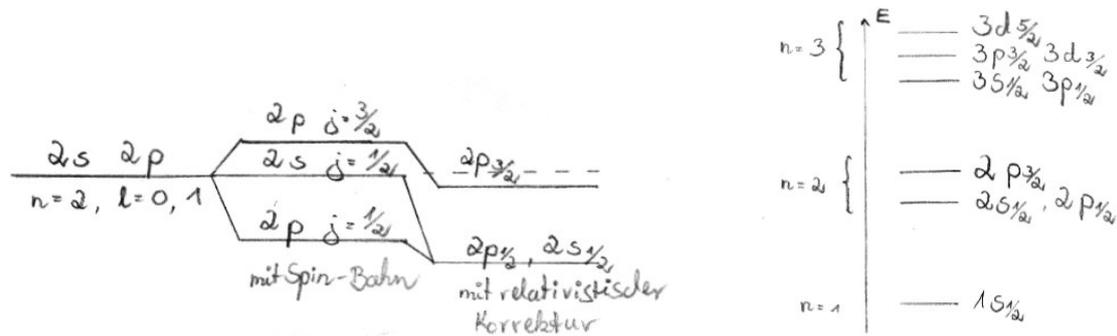
Berechnung durch Diracgleichung oder in einfacheren Fällen durch Störungstheorie liefert:

$$\Delta E_{nj} = -E_n \cdot \frac{(Z\alpha)^4}{n} \left\{ \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right\}$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{32\pi^2} \cdot \frac{e^4 m_0}{\varepsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \text{ mit } \alpha = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 \hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

(Feinstrukturkonstante)

## Zusammenfassung für H-Atom



- Entartung bzgl.  $l$
- keine Entartung bzgl.  $j$
- $(2j + 1)$ -fache Entartung bezüglich  $j_z$  ohne äußeres Feld.

$$|l - \frac{1}{2}| \leq j \leq |l + \frac{1}{2}|$$

$$s: l = 0 \Rightarrow -\frac{1}{2} \leq j \leq \frac{1}{2}$$

$$p: l = 1 \Rightarrow \frac{1}{2} \leq j \leq \frac{3}{2}$$

$$d: l = 2 \Rightarrow \frac{3}{2} \leq j \leq \frac{5}{2}$$

## 5.9.4.3 Quantenmechanische Behandlung des Spins und des Elektrons im Magnetfeld

## Bemerkung 5.9.6.

Nur Idee, nicht Ausführung.

a) Elektron im Magnetfeld ( $\vec{B} = \text{rot}(\vec{A})$ )

- Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m_0} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + V$$

Quantenmechanik  $\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla$

$$\text{Hamiltonoperator: } \hat{H} = \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + e\vec{A} \right)^2 + V$$

b) Spin: Paulimatrizen

$$\hat{s} = \frac{\hbar}{2} \sigma; \quad \hat{s}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \mathbb{1}$$

Klassische Energie eines magnetischen Moments  $\vec{\mu}$  im  $B$ -Feld:

$$V_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \vec{B}$$

Für Elektron:

$$\vec{\mu} = -\frac{eg}{2m_0} \vec{s}$$

Übergang zu Operatoren: Eigenwertgleichung

$$\frac{9s^2}{2m_0} \vec{B} \cdot \vec{s} \chi = \text{Eigenwert} \cdot \chi$$

zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\frac{ge\hbar}{4m_0} B \hat{\sigma} \chi = i\hbar \frac{d\chi}{dt}$$

Solange Spinfreiheitsgrad unabhängig von anderen Freiheitsgraden ist, kann man einen Produktansatz machen (Signatur: Terme im  $\hat{H}$ -Operator sind additiv)

up  $\psi_{\uparrow} = \psi(\vec{r})\chi^+(\vec{s})$

down  $\psi_{\downarrow} = \psi(\vec{r})\chi^-(\vec{s})$

$\chi^+$ ,  $\chi^-$  Eigenfunktionen zu  $s_z$ .

Wellenfunktion mit beliebiger Spinorientierung

$$\psi_{\nearrow} = \alpha^+ \psi_{\uparrow} + \alpha^- \psi_{\downarrow} = \psi(\vec{r})(\alpha^+ \chi^+ + \alpha^- \chi^-)$$

mit  $|\alpha^+|^2 + |\alpha^-|^2 = 1$

c) Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$V_{ls} = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar}{16\pi m_0^2 v^3} \vec{l} \cdot \hat{\sigma} \text{ als Operator}$$

Schrödingergleichung insgesamt lautet

$$\left[ \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + eA \right)^2 + V + \frac{9e\hbar}{4m_0} \hat{\sigma} \vec{B} + \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar}{16\pi m_0^2 v^3} \vec{l} \cdot \hat{s} \right] \psi = E\psi \quad \text{Pauli-Gleichung}$$

#### 5.9.4.4 H-Atom im Magnetfeld mit Spin

Effekt: Aufhebung der  $j_z$ -Entartung

a) Schwaches Magnetfeld:  $V_{\text{mag}} = -\mu B \ll V_{ls}$

$\Rightarrow$  äußeres Magnetfeld ist zu schwach, um die Spin-Bahn-Kopplung zu zerstören  $\Rightarrow$   $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  bleiben zu  $\vec{j}$  gekoppelt,  $m_j$  ist gute Quantenzahl.

$\vec{l}$  und  $\vec{s}$  präzedieren gemeinsam um  $\vec{j}$ .  $\vec{j}$  präzediert um die Richtung von  $\vec{B}$ .

$\vec{\mu}_j$  ist nicht antiparallel zu  $\vec{j}$ , da  $g_s \neq g_l$   
 $\Rightarrow$  Energieniveaus zu  $\vec{j}$  spalten in  $2j + 1$  Unterniveaus auf.

$$E = E_{n_j}(B = 0) - \mu_B \cdot g_j \cdot B \cdot m_j, \quad ((m_j \neq j))$$

anormaler Zeemaneffekt

$g_j$ : Landefaktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

Für 1-Elektronenprobleme:  $s = \frac{1}{2}$ :

$$g_j = \frac{j + \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}} \rightarrow 1 < g_j < 2$$

aus

$$V_{\text{mag}} = \mu_j \cdot B$$

$$\text{mit } \mu_j = \frac{\mu_B}{\hbar} (g_s \vec{s} + g_l \vec{l}) = \frac{\mu_B}{\hbar} (2\vec{s} + \vec{l}) = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{s} + \vec{j})$$

### Konsequenz des $g_i$ -Faktors

- Zeemanaufspaltung prop.  $B$   
(solange  $B \lesssim BT$ )
- Aufhebung der  $m_j$ -Entartung
- Niveaus sind äquivalent in einem „Multiblott“ mit solchem  $j$
- normaler Zeemaneffekt für  $s = 0 \Rightarrow g_j = 1$  (nicht realisierbar für ein Elektron)

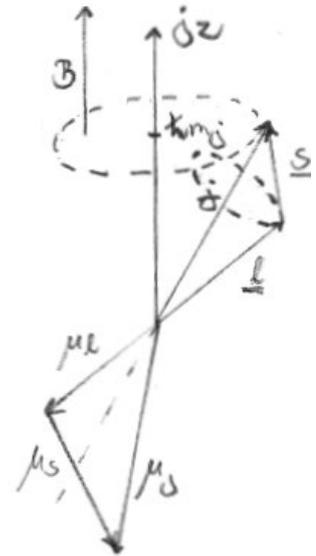
Energiedifferenz zwischen zwei aufgespalteten Niveaus

$$\Delta E_1 - \Delta E_2 = \mu_B B (m_{j1} - m_{j2}) = \hbar \Delta \omega$$

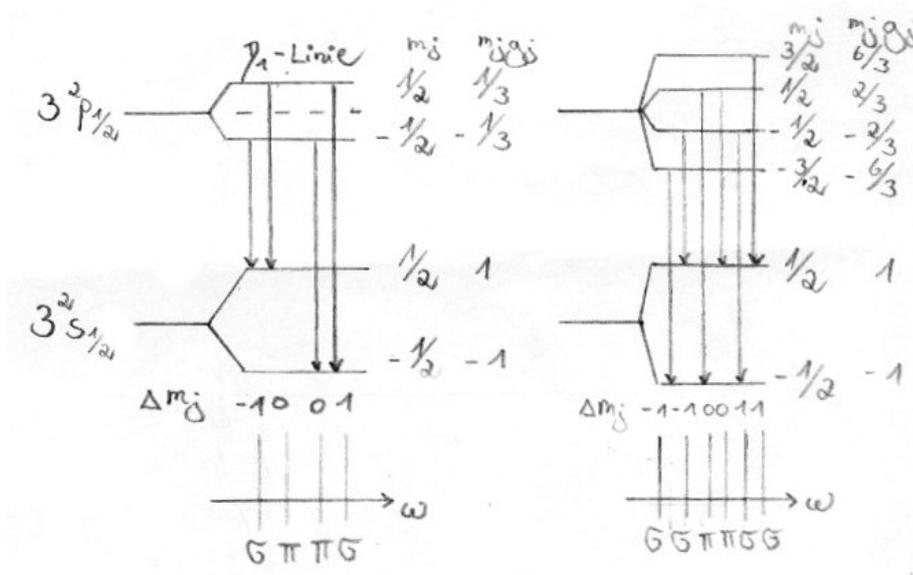
$$\Delta \omega = \pm \frac{\mu_B B}{\hbar} \text{ für } \Delta m_j = \pm 1$$

$$\Rightarrow \Delta \omega = \pm \frac{eB}{2m} \text{ nie in klassischer Rechnung}$$

für  $\Delta m_j = 0 \Rightarrow \Delta \omega = 0$  (unverschobene Linie)



Beispiel 5.9.7 (Na-D-Linie).



Anwendung des Zeeman-Effekts: Termanalyse.

Bemerkung 5.9.8.

Der normale Zeeman-Effekt benötigt mindestens zwei Elektronen, so dass  $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = 0$  (antiparallel)

b) Starkes Magnetfeld (für leichte Atome  $B \approx 3 T$ )

$$V_{\text{mag}} \gg V_{ls}$$

Es erfolgt eine Entkopplung von  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$ .

$\vec{l}, \vec{s}$  präzedieren einzeln um  $\vec{B}$ .

$l_z$  und  $s_z$  sind Erhaltungsgrößen. Daher sind  $m_l$  und  $m_s$  gute Quantenzahlen.

Stets gilt:  $m_j = m_l + m_s$ .

Lösung der Eigenwertgleichung

$$E_{n_l, m_l, m_s} = L(B=0) - \mu_B B (m_l + 2m_s)$$

da  $g_l = 1$  und  $g_s = 2$

Auswahlregeln

$$\Delta m_s = 0$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Beispiel 5.9.9. Na- $D_2$ -Linie

jeweils zwei der sechs Linien fallen zusammen  $\Rightarrow$  drei Linien wie beim normalen Zeemaneffekt

„Paschen-Bach-Effekt“

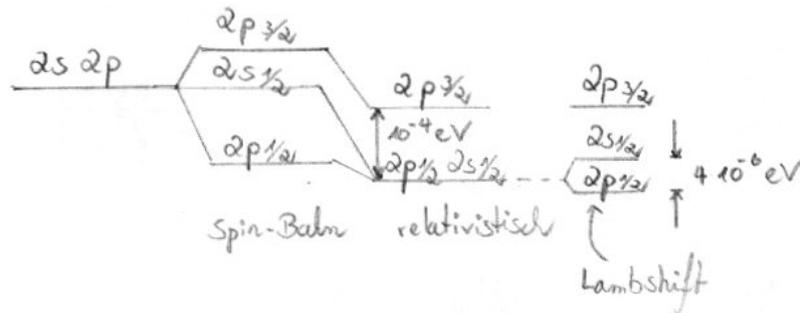
## 5.10 Weitere Effekte auf Energieniveaus des H-Atoms

### 5.10.1 Lambschift, Quantenelektrodynamik

1952: Experimentelle Beobachtung:

Auch beim H-Atom ist die Elektronenentartung aufgehoben.

Die s-Zustände sind systematisch höher als die p-Zustände.



Quantenelektrodynamik (QED):

- Auch Felder sind quantisiert
- Photonen sind Feldquanten
- Elektron und Proton tauschen ständig virtuelle Photonen aus ( $\vec{p}$  imaginär,  $E$  negativ) innerhalb der  $\Delta E$ - $\Delta t$ -Unschärfe
- Schlagwörter: Vakuumfluktuationen, Selbstenergie  
Führt zu einer Renormierung der Masse und der Ladung der Elektronen.

Konsequenz: Die  $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit wird so verändert, dass es für kurze Abstände schwächer ist.

Dadurch werden die Energieniveaus der s-Elektronen angehoben, da ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit näher am Kern ist und sie daher eine geringere Bindungsenergie haben.

- Dieser Effekt wird durch die QED quantitativ bestätigt.

### 5.10.2 Die Hyperfeinstruktur

Auch der Atomkern hat ein magnetisches Moment:

		anormale $g$ -Faktoren
Proton	Spin $\frac{1}{2}$	$5,58 = 9p$
Neutron	Spin $\frac{1}{2}$	$-3,82 = 9n$

magnetisches Moment (Proton)

$$\mu_p = g_p \mu_k \cdot s_p$$

( $\mu_k$  Kernmagneton)

$$\frac{\mu_l}{\mu_p} = \frac{g_e \mu_B s_l}{g_p \mu_k s_k} = \frac{2}{5,58} 1836 = 658$$

- $\vec{\mu}_k$  hat verschiedene Einstellmöglichkeiten im am Kernort durch die Elektronen erzeugten  $B$ -Feld.

$$V_{HFS} = -\vec{\mu}_k \cdot \vec{B}_0$$

Problem:  $\vec{B}_0$  ist im allgemeinen schwer zu berechnen.

- Kopplung der Drehimpulse des Kerns und der Elektronen.
- neue Erhaltungsgröße:

**Gesamtdrehimpuls des Atoms**

$$\vec{F} = \vec{S}_k + \vec{J}$$

(gilt auch allgemein für mehr-Elektronen-Systeme, also große Symbole)

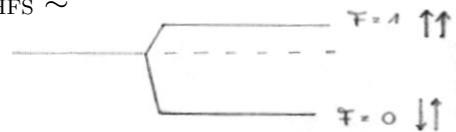
mit  $\vec{F}^2 = \hbar^2 F(F+1)$ ,  $F_z = m_z \cdot \hbar$

$m_F = -F, -F+1, \dots, F-1, F$

Größe der Energieaufspaltung beim H-Atom  $\Delta E_{HFS} \approx$

$6 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \approx \Delta E_{Lamb}$

H-Atom:  $S_k = \frac{1}{2}$ ,  $S_e = \frac{1}{2} \rightarrow F = 0$  oder  $F = 1$ .



Messung und Anwendungen

a) NMR: Nuclear-Magnetic-Resonanz (wie ESR aber mit Hyperfeinniveaus)

- medizinische Diagnostik  
NMR am Proton des Wasserstoffs  
Messung der Protonenverteilung
- Chemie: Chemische Bindung verändert  $\vec{B}$ -Feld am Kernort: Verschiebung der Resonanzlinien
- Cs-Atomuhr: Rabioszillation zwischen zwei HF-Niveaus  
 $^{133}\text{Cs}$ , Kernspin  $I = 7, 2$ ,  $J = \frac{1}{2}$   
 $\Rightarrow F = 3$  oder  $F = 4$
- Quantenoptik

### 5.10.3 Weitere Kerneigenschaften

a) Isotopenverschiebung

Endliche Masse, endliche Ausdehnung der Ladungsverteilung bewirken eine Abweichung vom Coulombpotential. Energieniveaus werden hierdurch verschoben.

NQR: Nuclear-Quadrupole-Resonanz

## 5.11 Stationäre Störungstheorie

### 5.11.1 Motivation

Häufig lassen sich Eigenwerte und stationäre Eigenzustände nicht exakt bestimmen. Wenn das System (sein Hamilton Operator) beschrieben werden kann

$$\vec{H} = H_0 + \lambda V, \quad (\lambda \hat{=} \varepsilon)$$

wobei  $H_0$  (exakt) lösbar („ungestörtes Problem“) und  $\lambda V$  ein „kleine Störung“ ist, dann kann versucht werden, die Eigenwerte und Eigenzustände von  $H$  nach Potenzen in  $\lambda$  zu entwickeln und diese Entwicklungen mit  $H_0$  zu bestimmen.

Sei  $H_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle$  mit  $|n\rangle$  Orthogonal-Basis.

### 5.11.2 Störungstheorie für nicht-entartete Niveaus

Seien die Niveaus  $E_n^{(0)}$  nicht entartet.

Sei  $H|n\rangle = E_n|N\rangle$ .

Dann ergibt sich die Entwicklung:

Zustände:

$$|N\rangle = |n\rangle + \lambda|N^{(1)}\rangle + \lambda^2|N^{(2)}\rangle + \dots$$

Energieeigenwerte:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung,

Vergleichen von Termen derselben Ordnung:

$$\lambda^0 : \quad H_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle$$

$$\lambda^1 : \quad (H_0 - E_n^{(0)})|N^{(1)}\rangle = (V - E_n^{(1)})|n\rangle$$

$$\lambda^2 : \quad (H_0 - E_n^{(0)})|N^{(2)}\rangle + (V - E_n^{(1)})|N^{(1)}\rangle - E_n^{(2)}|n\rangle = 0$$

⋮

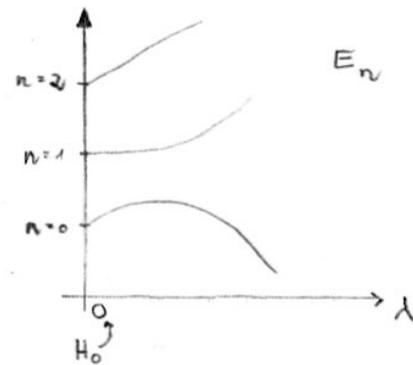
$$\lambda^k : \quad (H_0 - E_n^{(0)})|N^{(k)}\rangle + (V - E_n^{(1)})|N^{(k-1)}\rangle + \dots - E_n^{(k)}|n\rangle = 0$$

Von links mit  $\langle m|$  multiplizieren und Skalarprodukt bilden:

$$\Rightarrow \lambda^0 : \quad \langle m|H_0|n\rangle = E_n^{(0)}\delta_{nm} \text{ weil } \langle m|n\rangle = \delta_{mn}$$

$$\Rightarrow \lambda^1 : \quad \langle m|H_0 - E_n^{(0)}|N^{(1)}\rangle = -\langle m|V - E_n^{(1)}|n\rangle$$

$$\Leftrightarrow \boxed{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\langle m|N^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\delta_{mn} - \langle m|V|n\rangle}$$



(a) wähle  $m = n$

$$0 = E_n^{(1)}\delta_{nn} - \langle n|V|n\rangle$$

$$\Leftrightarrow \boxed{E_n^{(1)} = \langle n|V|n\rangle}$$

Verschiebung der Energie in linearer Ordnung ist gegeben durch

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda\langle n|V|n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

( $\langle n|V|n\rangle$  ist Mittelwert der Störung im ungestörten System)

(b) Allgemein für alle  $m \neq n$  gilt:

$$\langle m|N^{(1)}\rangle = \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

wegen  $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$  folgt für gestörten Zustand:

$$|N^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |m\rangle \cdot \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

deswegen

$$\boxed{|N\rangle = |n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |m\rangle \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^2)}$$

für gestörte Zustände in linearer Ordnung.

Mit Norm:

$$\langle N|N\rangle = \langle n|n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) = 1 + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

Damit Verschiebung der Energie in zweiter Ordnung:

$$\lambda^2 : \quad \langle n|\dots$$

$$E_n^{(2)} = \langle n|V|N^{(1)}\rangle$$

$$\Rightarrow E_n = E_n^{(0)} + \lambda\langle n|V|n\rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{\langle n|V|m\rangle\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

### Bemerkung 5.11.1.

•  $\lambda^2$ -Term:

$$E^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n|V|m\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

• Anwendbarkeit der Störungsrechnung für

$$\underbrace{\left| \frac{\lambda\langle n|V|m\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right|}_{\text{rel. kleiner Parameter}} \ll 1, \quad E^{(0)} \sim E^{(2)} \approx |\langle n|V|m\rangle| \underbrace{\left| \frac{|\langle n|V|m\rangle|}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right|}_{\text{dimensionslos}}$$

- Dieses Verfahren funktioniert also nur für diskrete Niveaus und nicht für entartete Niveaus
- $E_0^{(2)}$ , also zweite Ordnung, Korrektur der Grundzustandsenergie ist immer negativ:  $E_0^{(2)} < 0$ .  
falls  $\langle 0|V|0\rangle = 0$ , folgt  $E_0 < E_0^{(0)} + \mathcal{O}(\lambda^3)$ .

### 5.11.3 Störungstheorie für entartete Niveaus

Sei das Niveaus  $E_n^{(0)}$  von  $H_0$   $r$ -mal entartet, d.h. es gibt orthonormale Zustände

$$|n\ 1\rangle, \dots, |n\ r\rangle$$

mit

$$H_0|n\ i\rangle = E_n^{(0)}|n\ i\rangle \text{ für } i = 1, \dots, r$$

Also Ansatz:

Zustand:

$$|N\rangle = \sum_{i=1}^r C_{ni}|n\ i\rangle + \lambda|N^{(1)}\rangle + \dots$$

(Die  $C_{ni}$  Konstanten, die noch unbekannt sind)

Energie:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_{ni}^{(1)} + \dots$$

Einsetzen und Terme  $\lambda^1$

$$(H_0 - E_n^{(0)})|N^{(1)}\rangle = (E_{ni}^{(1)} - V) \sum_{i=1}^r C_{ni}|n\ i\rangle$$

Mit allen verschiedenen  $\langle n\ j|$  von links multiplizieren und Skalarprodukt bilden.

$$\langle n\ j|H_0 - E_n^{(0)}|N^{(1)}\rangle = (E_n^{(0)} - E_n^{(0)})\langle n\ j|N^{(1)}\rangle = 0$$

$$0 = \sum_i E_{ni}^{(1)} C_{ni} \delta_{ji} - \langle n\ j|V|n\ i\rangle C_{ni}$$

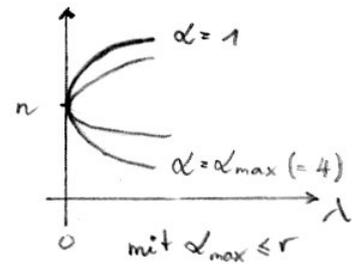
Mit Matrizen geschrieben ( $\mathbf{1})_{ij} = \delta_{ij}$  und  $(\underline{V})_{ij} = \langle n\ i|V|n\ j\rangle$  und  $(\underline{C}_n)_i = C_{ni}$

$$\Leftrightarrow \underbrace{(\underline{V} - E_n^{(1)} \mathbf{1})}_{\langle n\ i|V|n\ j\rangle - E_{ni}^{(1)} \delta_{ij}} \vec{C}_n = 0$$

die Eigenwerte der Matrix  $\underline{V}$  ergeben also die Verschiebungen der Energie  $E_n^{(1)}$ .

D.h. Matrix  $\underline{V}$ , d.h.  $\underline{H} = \underline{H}_0 + \lambda \underline{V}$ , müssen diagonalisiert werden, um gestörte Niveaus zu finden. Weil  $\underline{H}_0$  diagonal ist, d.h.

$$\begin{aligned} \langle n\ j|H_0|n\ i\rangle &= E_n^{(0)} \langle n\ j|n\ i\rangle \\ &= E_n^{(0)} \delta_{ij} \end{aligned}$$



**Bemerkung 5.11.2.**

$$\begin{aligned}\lambda \langle nj | E_{ni}^{(1)} - V | ni \rangle &= \lambda \langle nj | E_{ni}^{(1)} + H_0 - H_0 - V | ni \rangle \\ &= \langle nj | \lambda E_n^{(1)} + E_n^{(0)} - H | ni \rangle = E_{ni} \delta_{ij} - \langle nj | H | ni \rangle\end{aligned}$$

**5.11.4 Beispiel****Störungstheoretische Behandlung der Spin–Bahn Kopplung**

Korrektur:

$$V_{ls} = \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m^2} \cdot \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3}$$

folgt aus Dirac–Gleichung  
Pauli Gleichung für Wfkt des

$$\text{Spin-Up } \langle \vec{r} \vec{s} | \psi_{m_s = \frac{1}{2}} \rangle = \psi_{\uparrow}(\vec{r})$$

$$\text{Spin-Down } \langle \vec{r} \vec{s} | \psi_{m_s = -\frac{1}{2}} \rangle = \psi_{\downarrow}(\vec{r})$$

$$\left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} + V_k(r) \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m^2} \cdot \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\vec{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\vec{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\vec{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

Der erste Term ist  $H_0$ , das letzte Produkt ist nicht diagonal, vermischt  $\uparrow$  und  $\downarrow$ . Es handelt sich um eine kleine Störung.

H–Atom, Schrödinger Problem gelöst

$$E_n \sim -\frac{Ry}{n^2}$$

Die Niveaus von  $H_0$  sind  $2n^2$ -fach entartet.

Welche Orthonormalbasis ist zu wählen?

$L^2, L_z, S^2, m_s, H_0 \Rightarrow |n_r l m_l s m_s\rangle$  die sind keine Basis, die  $V$ -diagonalisiert, weil

$$[\vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{L}] \neq 0 \neq [\vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{S}]$$

$\Rightarrow$  Zur Lösung des Störungsproblems mit dem  $2n^2$ -fach entarteten Energieniveau  $E_n^{(0)}$  muss eine neue Orthonormalbasis der kommutierenden Operatoren  $H, J^2, J_z, L^2, S^2$  mit  $\vec{L} = \vec{L} + \vec{S}$  (Gesamtdrehimpuls) verwendet werden. Kets:  $|n_r l s j m_j\rangle$

**Bemerkung 5.11.3.**

- Kommutierend bedeutet

$$[H, J_z] = [H, J^2] = [L^2 + J^2] = \dots = 0$$

was mit  $\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 \Rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$  folgt.

Daraus

$$\langle n'_r l' s' j' m'_j | V | n_r l s j m_j \rangle \propto \delta_{n'_r, n_r} \delta_{l', l} \delta_{s', s} \delta_{j', j} \delta_{m'_j, m_j}$$

- Energieeigenwerte nach §5.11.3

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= E_{n_r l s j m_j}^{(1)} = E_{n_r l j}^{(1)} \quad (2j + 1\text{-fach entartet bezüglich } m_j) \\ &= \langle n_r l s j m_j | V | n_r l s j m_j \rangle \end{aligned}$$

## 5.12 Mehrelektronensysteme und Periodensystem

### 5.12.1 Identische Teilchen, Pauliprinzip

Identische Teilchen sind ununterscheidbar, z.B. zwei Elektronen im gleichen Raumbereich (z.B. Heliumatom, s.u.).

Wellenfunktionen kohärent addieren führt zu Interferenz.

Erinnerung: §5.2: Doppelspaltinterferenz ist nur dann beobachtbar, wenn der Weg der Teilchen prinzipiell ununterscheidbar ist.

#### Modell unabhängiger Teilchen

D.h. die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander können gegenüber dem Potential vernachlässigt werden.

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \frac{p_1^2}{2m_1} + V(r_1) + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(r_2)$$

(es gibt kein  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ).

**Annahme:**  $\hat{H}_1 \psi_1 = E_1 \psi_1$  und  $\hat{H}_2 \psi_2 = E_2 \psi_2$

$$\Rightarrow \hat{H} \psi = E \psi \quad \text{mit } \psi = \psi_1 \psi_2, \quad E = E_1 + E_2$$

Beweis durch Einsetzen.

Dies gilt analog für  $N$  unabhängige Teilchen

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \dots \cdot \psi_N \quad \text{ist spezielle Lösung}$$

zum Eigenwert  $E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$ .

Ununterscheidbare Teilchen bedeutet ( $N = 2$ ):

$$P_1(\vec{r}) = P_2(\vec{r}) \quad \text{für alle } r$$

(Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 am Ort  $\vec{r}$  zu finden, ist gleich der Wahrscheinlichkeit, Teilchen 2 am Ort  $\vec{r}$  zu finden.) Diese Bedingung ist notwendig, aber nicht hinreichend.

Wähle speziell: Teilchen 1 im Zustand  $\psi_1$ , Teilchen 2 im Zustand  $\psi_2$ .

Eine spezielle Lösung wäre:

$$\psi_{1,2} = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

$$|\psi_{1,2}|^2 \text{ Wahrscheinlichkeit, dass T1 den Zustand } \psi_1$$

und T2 den Zustand  $\psi_2$  besitzt.

Im allgemeinen gilt:  $|\psi_{1,2}|^2 \neq |\psi_{2,1}|^2$ .

Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit, dass irgendein Zustand in  $\psi_1$  ist und das andere in  $\psi_2$ . Konstruiere also eine Lösung, die bei Teilchenaustausch die gleiche Wahrscheinlichkeit ergibt.

$$\text{Symmetrisch: } \psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^1 \psi_2^2 + \psi_1^2 \psi_2^1).$$

$$\text{Antisymmetrisch: } \psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^1 \psi_2^2 - \psi_1^2 \psi_2^1).$$

### Bemerkung 5.12.1.

Verallgemeinerung von  $\psi_a$  für  $N$  Teilchen ist die sogenannte Slater-Determinante

$$\psi_a(N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \dots & \psi_1^N \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N^1 & \dots & \psi_N^N \end{vmatrix}$$

(mehr dazu in statistischer Physik und Quantenphysik 2.

Zurück zu zwei Teilchen

### Definition 5.12.2 (Teilchenaustauschoperator $\hat{A}$ ).

Eigenschaften (ohne Beweis):

- $\hat{A}\psi_s = 1\psi_1$ ,  $\hat{A}\psi_a = -1\psi_a$
- $\psi_s$  und  $\psi_a$  erfüllen Symmetriebedingung:  $|\psi_s|^2$  und  $|\psi_a|^2$  ändern sich nicht bei Teilchenaustausch.
- $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$ , also  $\langle \hat{A} \rangle$  ist Erhaltungsgröße.
- Für  $\psi_1 = \psi_2$  gilt  $\psi_a = 0$ .

Daher kann es keine zwei Teilchen mit antisymmetrischer Wellenfunktion mit gleichen Quantenzahlen geben (**Pauliprinzip**).

Pauli (und Erfahrung) hat gezeigt:

Es gibt einen Zusammenhang zwischen Spin und Symmetriecharakter der Wellenfunktion:

- Spin  $\frac{1}{2}$ -Teilchen haben eine antisymmetrische Wellenfunktion und unterliegen daher dem Pauli-Prinzip (Fermionen)
- Spin 1-Teilchen haben eine symmetrische Wellenfunktion und unterliegen nicht dem Pauli-Prinzip (Bosonen)

Bosonen	Fermionen
Wellenfunktion $\psi_S$ symmetrisch	Wellenfunktion $\psi_A$ antisymmetrisch Wirkung: Pauli-Prinzip
Spin 0, 1, ...	Spin $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
Beispiele: Photon, $\pi$ -Meson, Phonon, $^4\text{He}$	Beispiele: Elektron, Myon, Proton, Neutron, $^3\text{He}$
Amplituden addieren sich gleichphasig (+1)	Amplituden addieren sich entgegengesetzt (-1)
Besetzen bevorzugt die gleichen Quantenzahlen	Können gleiche Quantenzahlen nicht besetzen

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten für einen Zustand der Energie E proportional zu

$$\frac{1}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} - 1}$$

(Bose-Einstein-Statistik)

$$\frac{1}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1}$$

(Fermi-Dirac-Statistik)

für nicht-identische Teilchen

$$\frac{1}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}}}$$

(Maxwell-Boltzmann-Statistik,  
zugleich klassischer Grenzfall  
für  $E \gg kT$ )

### Beispiel 5.12.3.

- Fermionen: Spin  $\frac{1}{2}$   
Elektron, Neutron,  $^3\text{He}$ , Myon, ...

- Bosonen: Spin 1  
Photon,  ${}^4\text{He}$ , Phonon, Pion

Betrachte zwei Elektronen mit Spin  $\frac{1}{2}$   
 Gesamtwellenfunktion  $\psi_{1,2} = \psi_r(1, 2) \cdot \chi(1, 2)$  ( $\psi_r(1, 2)$  Ortswellenfunktion,  $\chi(1, 2)$  Spin-  
 funktion, z.B.  $\chi^+(1) \cdot \chi^-(2)$ )  
 (Produktansatz bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung)  
 Antisymmetrisierung der Gesamtwellenfunktion

$$\psi^s(1, 2) = \psi_r^s(1, 2) \cdot \chi^s(1, 2)$$

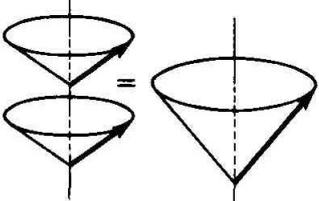
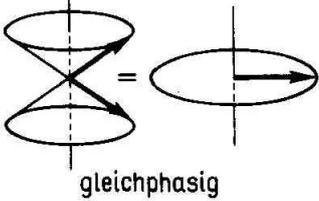
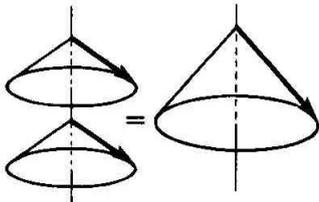
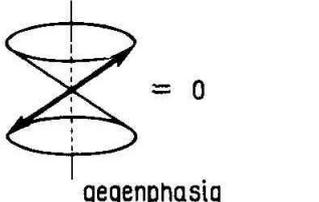
$$\psi^a(1, 2) = \psi_r^s(1, 2) \cdot \chi^a(1, 2)$$

$\chi^s$  entspricht parallelem Spin („Triplett,“)

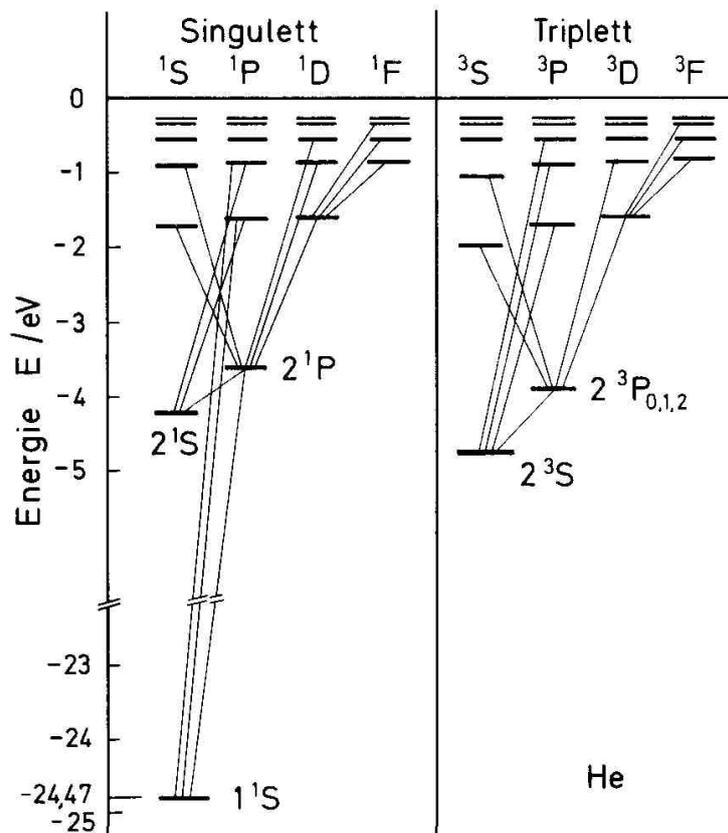
$$S = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \Rightarrow m_s \in \{-1, 0, 1\}$$

$\chi^a$  entspricht antiparallelem Spin („Singulett,“)

$$S = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow m_s = 0$$

$\chi$	$\psi_r$	$\chi$	$S m_s$	
$\chi_s$ , symmetrisch (Triplet, „Spin parallel“)	$\psi_A(r)$ antisymmetrisch	$\chi_1^1 = \chi^+(1) \chi^+(2)$	1 1	
		$\chi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi^+(1) \chi^-(2) + \chi^+(2) \chi^-(1) \}$	1 0	 gleichphasig
		$\chi_1^{-1} = \chi^-(1) \chi^-(2)$	1 -1	
$\chi_A$ (Singulett)	$\psi_s(r)$	$\chi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi^+(1) \chi^-(2) - \chi^+(2) \chi^-(1) \}$	0 0	 gegenphasig

## 5.12.2 Das Heliumatom



## a) Grundzustand

$z = 2$ ,  ${}^4\text{He}$ :  $A=4$  (2 Protonen und 2 Neutronen im Kern)  
Konfiguration  $1s^2$  ( $n = 1$ ,  $l = s$ , zweifach besetzt)

Experimentelle Daten:

Ionisationspotential:  $\text{He} \rightarrow \text{He}^+$ : 24,6 eV,  $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{++}$  54,3 eV, also insgesamt 79 eV.

Werte für Coulombpotential:

1s:  $(13,6) \text{ eV} \cdot z^2 = 54,4 \text{ eV}$ .

Die Erwartung für Helium wäre also zweimal 54,4 eV, also 108,8 eV.

Die Ursache für die große Abweichung ist die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen.

Berechnung: Störungstheorie 1. Ordnung

$$\Delta E_{ll(1s^2)} = \langle \psi_0^{\text{sym}} | V_{ee} | \psi_0^{\text{sym}} \rangle$$

- $\psi_0^{\text{sym}}$  Eigenzustand für beide Elektronen
- Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, Singulett-Zustand  $\Rightarrow \psi_r$  muss symmetrisch sein.

$$\begin{aligned} \bullet V_{ee} &= \frac{l_1 l_2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ \bullet \psi_0^{\text{sym}}{}_{1s2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(1) \cdot \psi_{100}(2) + \psi_{100}(2) \psi_{100}(1) \} \\ &\Rightarrow \Delta E_{l_{1s2}} = 34 \text{ eV} \end{aligned}$$

Vergleich mit Experiment:

54,4 eV - 34 eV = 20,4 eV (Ionisationpotential für He → He<sup>-</sup>)

kleiner als experimentelle Beobachtung.

#### Bemerkung 5.12.4.

- (a) Die erste Ordnung der Störungstheorie überschätzt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, da die Veränderung von  $\psi_r$  durch die Abstoßung vernachlässigt wird.
- (b) Die Näherung wird besser für größere  $Z$ , da dann das Zentralpotential im Vergleich zur Störung größer wird.

b) angeregte Zustände

(ein Elektron wird angeregt, eines verbleibt im Grundzustand)

z.B. 1s1, 2s1 oder 1s1, 2p1 oder 1s1, 3s1 oder ...

Für alle angeregten Zustände gilt:

Es gibt zwei mögliche Zustände:

$$S = 0 : \psi_r \text{ symmetrisch}$$

$$S = 1 : \psi_r \text{ antisymmetrisch}$$

sind energetisch verschieden, da in der antisymmetrischen Ortswellenfunktion die Elektron-Elektron-Wechselwirkung geringer ist.

#### 5.12.2.1 Kopplung der Drehimpulse

- a) Für leichte Elemente ist  $(\vec{l}_j, \vec{s}_j)$ -Kopplung schwächer als  $(\vec{s}\vec{s}_j)$ - und die  $(l_i, l_j)$ -Kopplung.

⇒  $L$ - $S$ -Kopplung (Russel-Saunders-Kopplung)

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots \quad \text{und} \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots$$

Dann Kopplung von  $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$

$$|\vec{L} - \vec{S}| \leq J \leq L + S$$

$L, S, J$ : Quantenzahlen der gekoppelten Drehimpulse.

**Beispiel 5.12.5** ( $L = 2, S = 1 \Rightarrow J = 1, 2, 3$ ).

Auswahlregeln:

- $\Delta J = 0, \pm 1$
- kein  $J = 0 \rightarrow J = 0$
- $\Delta m_j = 0, \pm 1$
- kein  $m_j = 0 \rightarrow m_j = 0$  wenn  $\Delta J = 0$ .

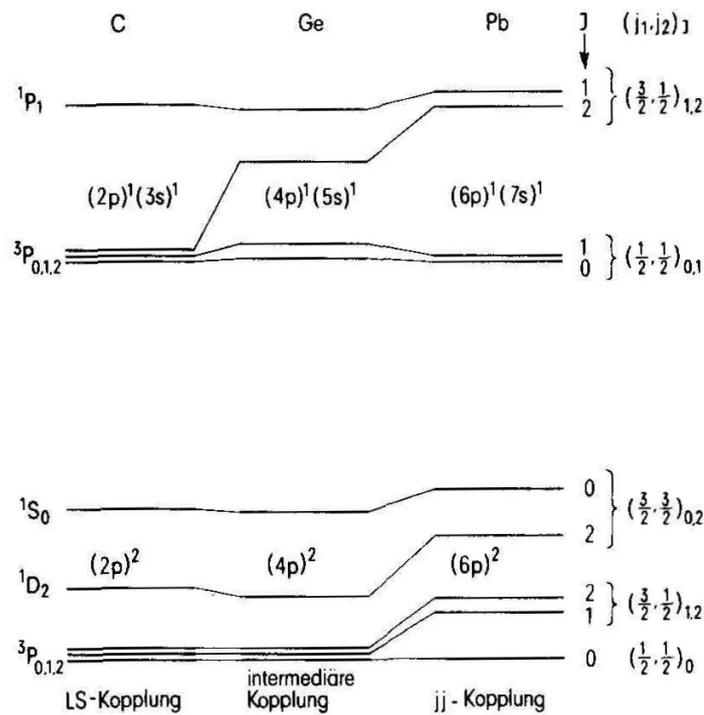
Zusätzlich:

- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- $\Delta l = \pm 1$  für das übergehenden Elektron.

b) für schwere Elemente

ist  $V_{\text{Spin-Bahn}} > V_{\text{Austausch}}$  (Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander)

→  $j-j$ -Kopplung



Für jedes Elektron koppelt zunächst

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i, \text{ dann } \vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2 + \dots$$

- $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  sind nicht definiert
- Beispiel: Blei (Pb)

- Änderung der Energieniveaus

**Erinnerung 5.12.6 (Notation).**

$LS$ -Kopplung:  ${}^{2s+1}Lg$

- Notation der Zustände:  $(j_1, j_2)_J$
- Auswahlregeln:
  - $\Delta J = 0, \pm 1$  (kein  $J = 0 \rightarrow J = 0$ )
  - $\Delta m_J (= \Delta m_j) = 0, \pm 1$  (kein  $m_j = 0 \rightarrow m_j = 0$  wenn  $\Delta j = 0$ )
  - Zusätzlich muss  $\Delta j = 0, \pm 1$  für eines der Elektronen,  $\Delta j = 0$  für alle anderen.
- Die Zahl der Zustände und die möglichen  $J$ -Werte sind gleich wie bei der  $LS$ -Kopplung

**Bemerkung 5.12.7.**

Die reine  $j$ - $j$ -Kopplung gibt es nur bei sehr schweren Elementen. Sie kommt daher sehr selten vor.

Zurück zu leichten Elementen (Helium):

Bei  $LS$ -Kopplung gilt wegen  $\Delta s = 0$  das **Interkombinationsverbot**.

$L, S$  sind gute Quantenzahlen, d.h. es gibt keine Übergänge von z.B.  $s = 0$  zu  $s = 1$ .

Helium:

Vermutung aus der Spektroskopie war: Es gibt zwei Sorten von Helium, Parahelium mit  $s = 0$  und Orthohelium mit  $s = 1$ .

Ursache der Auswahlregel  $\Delta s = 0$  ist, dass die Übergänge überwiegend Dipolstrahlung sind, die die Parität der Wellenfunktion ändert (Siehe §5.8.3. für Wasserstoff).

- Die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion muss erhalten bleiben, für kleine Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich:

$$\psi = \psi_r \cdot \chi$$

- $L$  und  $S$  sind separat erhalten, ebenso die Symmetrie von  $\psi_r$  und  $\chi$ .
- Der Dipoloperator wirkt nicht auf  $\chi$ . Daher bleibt  $\chi$  erhalten, es findet also kein Umkoppeln der Spins von  $S = 1$  zu  $S = 0$  oder umgekehrt statt.
- Das Interkombinationsverbot wird aufgehoben, wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht vernachlässigbar ist (z.B. Quecksilber).

**Berechnung der Austauschenergie beim Helium**

Coulombenergie im angeregten Zustand  $1s1\ 2s2$

$$\psi_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1)\psi_{200}(r_2) \pm \psi_{200}(r_1)\psi_{100}(r_2)] \cdot \chi_{a,s}$$

Energiekorrektur in der ersten Ordnung der Störungstheorie:

$$\begin{aligned} \Delta E_{s,a} &= \langle \psi_{s,a} | V_{ee} | \psi_{sa} \rangle \\ &= \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{e^2}{\Delta r} [\psi_1(r_1)^2 \cdot \psi_2(r_2)^2 + \psi_1(r_2)^2 \cdot \psi_2(r_1)^2] d^3r_1 d^3r_2}_{\text{Coulombterm } \Delta E_{\text{Coul}}} \\ &\pm \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{e^2}{\Delta r} [\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \cdot \psi_2(r_2)\psi_1(r_1) + \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \cdot \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)] d^3r_1 d^3r_2}_{\text{Symmetrieterm oder Austauschterm } \Delta E_{\text{Aus}}} \end{aligned}$$

$$\Delta E_s = \Delta E_{\text{Coul}} + \Delta E_{\text{Aus}} \text{ für } S = 0$$

$$\Delta E_a = \Delta E_{\text{Coul}} - \Delta E_{\text{Aus}} \text{ für } S = 1.$$

Die Energiedifferenz liegt zwischen  $2^1S$  und  $2^3S$ .

$$2\Delta E_{\text{Aus}}$$

### Bemerkung 5.12.8.

- $\Delta E_{\text{Aus}}$  ist Konsequenz der Ununterscheidbarkeit der Teilchen.
- Übereinstimmung mit Experiment  $\approx \pm 1\%$ .

### 5.12.3 Alkaliatome

z.B. Lithium ( $z = 3$ )

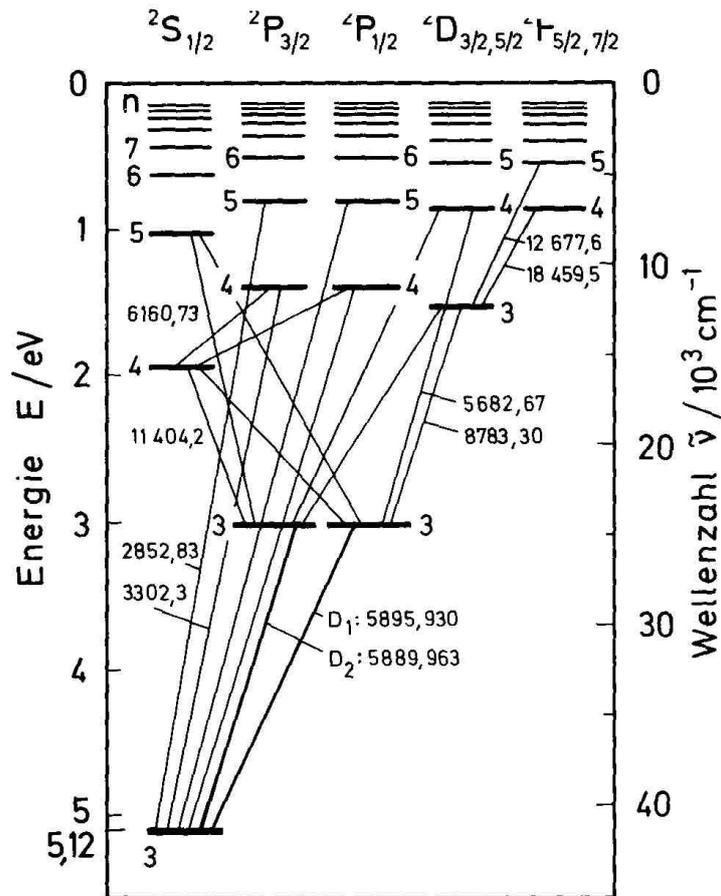
Konfiguration:  $1s^2 2s^1$

Näherung für Alkaliatome:

Ein Einzelnes „Leuchtelektron“ ist auf der äußeren Schale sieht ein  $Z_{\text{eff}} = 1$ , da die inneren Elektronen den positiven Kern abschirmen.

z.B. Natrium:  $Z = 11$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



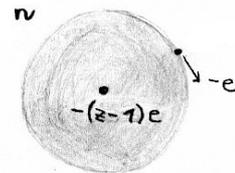
Energieniveaus:

Für „äußere Bahnen“ (mit hohem  $l$ ):  $Z_{\text{eff}} \approx 1$

Für innere Bahnen ( $l = 0$ )  $Z_{\text{eff}} \approx 11$ .

Die  $s$ -Elektronen haben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort. Das ergibt eine erhöhte Bindungsenergie im Vergleich zum H-Atom.

Die  $s$ -Niveaus sind energetisch tiefer als die  $p$ ,  $d$ ,  $f$  usw.



- Die Energieniveaus der Alkaliatome sind ähnlich dem Wasserstoffatom.
- Die  $l$ -Entartung ist aufgehoben, da kein  $\frac{1}{r}$ -Potential vorliegt. Die Reihenfolge der Energieniveaus ist durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung verändert.
- Abschluss: Schalenmodell
- Im Gegensatz zu den Edelgasen, wo die Schalen voll besetzt sind, sind die Alkali-metalle sehr reaktiv. Die Edelgase sind dagegen sehr unreaktiv.

### 5.12.4 Das Schalenmodell

#### a) Bezeichnung der Schalen

- Erinnerung: Je größer  $n$  ist, desto weiter entfernt vom Kern ist das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zu jedem  $n$  gehört eine Schale

$n$	Name der Schale	
1	K	
2	L	
3	M	ab hier
4	N	„durchmischte“
5	O	Besetzung
6	P	
7	Q	

Zu jeder Schale gibt es Unterschalen, zu denen jeweils die Elektronen mit gleichem  $l$  gehören.

Entartungsgrad der  $l$ -Schale:  $2(2l+1) = N_l$

Entartungsgrad der  $n$ -Schale:  $\sum_{l=0}^{n-1} N_l = 2n^2 = N_n$

	$N_n$
K	2
L	8
M	18
N	32
O	50
P	72
Q	98

Experimentelle Beobachtung:

Nicht alle Schalen werden sukzessive mit Elektronen gefüllt, sondern die Bevölkerung einer höheren Schale wird schon dann begonnen, wenn in einer unteren noch Plätze frei sind.

Ursachen hierfür sind die Aufhebung der  $l$ -Entartung, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung, die die Energieniveaus verschieben.

- Elektronen werden gemäß wachsender Energie eingefüllt.

Kommentar zum Energieschema:

	unbekannte Elemente	Name der Schale	Füllung	maximale Füllung gemäß $2n^2$
	X X X X X	7p	Q	
	Rf <sub>104</sub> ... X	6d		
Actinoide	Th <sub>90</sub> ... Lr <sub>103</sub>	5f		
	Ac <sub>89</sub>	6d		
$5f^1 - 5f^{14}$	Fr <sub>87</sub> Ra <sub>88</sub>	7s		
	Tl <sub>81</sub> ... Rn <sub>86</sub>	6p	P	3d 7d
	Hf <sub>72</sub> ... Hg <sub>80</sub>	5d		
Lanthanoide (seltene Erden)	Ce <sub>58</sub> ... Lu <sub>71</sub>	4f (14)		
	La <sub>57</sub>	5d		
$4f^1 - 4f^{14}$	Cs <sub>55</sub> Ba <sub>56</sub>	6s		
	In <sub>49</sub> ... Xe <sub>54</sub>	5p	O	18 50
$4d^1 - 4d^{10}$	Y <sub>39</sub> ... Cd <sub>48</sub>	4d		
	Rb <sub>37</sub> Sr <sub>38</sub>	5s		
über-gangs-elemente	Ga <sub>31</sub> ... Kr <sub>36</sub>	4p	N	18 32
$3d^1 - 3d^{10}$	Sc <sub>21</sub> ... Zn <sub>30</sub>	3d		
	K <sub>19</sub> Ca <sub>20</sub>	4s		
	Al <sub>13</sub> ... Ar <sub>18</sub>	3p	M	8 18
	Na <sub>11</sub> Mg <sub>12</sub>	3s		
	B <sub>5</sub> ... Ne <sub>10</sub>	2p	L	8 8
	Li <sub>3</sub> Be <sub>4</sub>	2s		
	H <sub>1</sub> He <sub>2</sub>	1s	K	2 2

○ Edelgase

- Nur K und L werden sukzessive aufgefüllt.
- Von M-Schale zunächst nur 3s und 3p, 3d liegt energetisch höher als 4s
- Ab K ( $Z = 19$ ) wird die N-Schale begonnen.
- „Energetische Durchmischung“ wächst mit  $n$ .  
In  $P$  und  $Q$  sind jeweils 3  $n$ -Werte beteiligt.
- Lanthanide (Actinide): Zunächst ein Elektron in P-(Q-)Schale, obwohl 5d (6d) und 4f (5f) noch leer sind („Leuchtelektron“). Die chemischen Eigenschaften sind ähnlich.
- Jede Schale schließt mit einem Edelgas

## b) Hund'sche Regeln

- Volle Schalen haben  $L=0$  und  $S=0$ , Experimentelle Zustände der Edelgase:  $^1S_0$
- Besetzung einer l-Schale, so dass  $S$  maximal wird (Pauliprinzip antisymmetrisch  $\psi_r$  liegen energetisch tiefer)
- Unter Einhaltung von 2. und Pauliprinzip wird  $L_z$  maximiert
- Spin-Bahn-Wechselwirkung: Wenn die Teilschale weniger als halb voll ist, liegen Zustände mit minimalen  $J$  tiefer.  
Wenn die Teilschale mehr als halb voll ist, liegt  $J_{\max}$  tiefer ( $V_{ls}$  bevorzugt antiparallele  $L$  und  $S$ )

## 5.12.5 Periodensystem der Elemente

- Einteilung nach chemischen Eigenschaften  
Prinzip: Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften werden in einer Spalte untereinander angeordnet.  
Es gibt 9 Gruppen (Hauptgruppen Ia–VIIa und Edelgase) und 7 Nebengruppen (Ib–VIIb)
- Chemische Eigenschaften sind durch die Elektronen-Konfiguration der äußeren Schale bestimmt.

**Folie:** angegeben ist die Konfiguration in der äußeren Schale, Innere Schalen haben die Konfiguration des voranstehenden Edelgases.

- vergleiche Schalenmodell: 7 Schalen (Perioden) unterschiedlicher Länge
- Schalenmodell und Periodensystem zeigen: Auf der äußeren Schale gibt es immer nur s- und p-Elektronen.  
⇒ maximal 8 Elektronen: daher nur 8 chemische Wertigkeiten (0,1,...,8)  
Das entspricht der Zahl der Gruppen:  
Gruppe 0: Edelgase, Wertigkeit 0, unreaktiv  
Gruppe I (a und b): Ein Elektron auf der äußeren Schale, Wertigkeit 1 (Alkali und

Edeletalle)

Gruppe VII: 7 Elektronen auf äußerer Schale, Wertigkeit 7 (oder -1)

Ausnahme: Gruppe VIII (3 Spalten)

Ab Sc ( $Z=21$ ) wird nicht 4p, sondern die innenliegende 3d-Schale aufgefüllt.

Bei chemischer Bindung geht eine Elektron von 3d in 4p: Übergangselemente, Wertigkeit 3–7

Dann Weiter mit Gruppe IIIb bis VIIIb

ab Fe ( $Z=26$ ) ist 4s und 4p-Schale voll. Ein Übergang ist nicht mehr möglich.

- Die Wertigkeit kann wechseln je nach chemischer Umgebung → besondere Gruppe
- Lanthanide und Actinide sind chemisch so ähnlich, dass jeweils nur 1 Platz im Periodensystem ist, die äußere Schale bleibt gleich.

Genauerer zu den Eigenschaften der Elemente: [www.webelements.com](http://www.webelements.com)