Einführung in die Quantenmechanik

Vorlesungsskriptum

nach der Vorlesung von Prof. Dr. Christof Gattringer

Wintersemester 2008/09
erstellt von Stefan Scherz

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **i**

1 Die grundlegenden Experimente der Quantenmechanik **1**
- 1.1 Das Strahlungsspektrum schwarzer Körper . . . 1
- 1.2 Der Photoelektrische Effekt . . . 3
- 1.3 Doppelspaltexperiment . . . 4
- 1.4 Compton-Effekt . . . 7
- 1.5 Atomspektren, Bohr'sches Atommodell und Franck-Hertz Versuch . . . 8
- 1.6 Stern-Gerlach Versuch . . . 11

2 Die freie Schrödingergleichung **13**
- 2.1 Materiewellen und die Schrödingergleichung . . . 13
- 2.2 Interpretation der Wellenfunktion . . . 16
- 2.3 Wellenpakete . . . 17
- 2.4 Unschärferelation . . . 19
- 2.5 Ortsraumdarstellung und Impulsraumdarstellung . . . 20

3 Die Schrödingergleichung mit Potential **22**
- 3.1 Einbau eines Potentials in die Schrödingergleichung . . . 22
- 3.2 Der unendlich tiefe Potentialtopf . . . 23
- 3.3 Arbeiten mit Wellenfunktionen . . . 26
- 3.4 Die Potentialbarriere . . . 29
- 3.5 Der quantenmechanische Tunneleffekt . . . 33

4 Drehimpuls, Wasserstoffproblem und Spin **36**
- 4.1 Der Drehimpuls in der Quantenmechanik . . . 36
- 4.2 Zentralpotentiale . . . 37
- 4.3 Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators $\widehat{L}^2$ . . . 38
- 4.4 Radialgleichung . . . 39
- 4.5 Spin . . . 41

Kapitel 1

Die grundlegenden Experimente der Quantenmechanik

1.1 Das Strahlungsspektrum schwarzer Körper

Ein Schwarzer Körper ist eine idealisierte Vorstellung eines Körpers, der alle einfallende Strahlung komplett absorbiert. Im Experiment ist es ein Hohlraum mit einem kleinen Loch.
Die Strahlung, die ein schwarzer Körper emittiert, wenn er auf eine Temperatur T erhitzt wird, bezeichnet man als Schwarzkörperstrahlung oder Hohlraumstrahlung.

Erfahrungstatsachen

- Er strahlt auf verschiedenen Frequenzen (z.B. ein glühender Draht mit Wärme und optischer Strahlung).
- Die Frequenz (Wellenlänge) des Maximums hängt von der Temperatur ab.
- Die Gesamtintensität über alle Wellenlängen ist proportional zu T^4 (*Stefan-Boltzmann Gesetz*).
- Maximum ist bei $\lambda_{max} = 2,9 \cdot 10^{-3} \frac{mK}{T}$ (*Wien'sches Verschiebungsgesetz*) mit $m \ldots$ Meter, $K \ldots$ Kelvin und $T \ldots$ Temperatur in Kelvin.

Beispiel: *Sonnenlicht strahlt mit $\lambda_{max} = 500\ nm$. Wie groß ist die Temperatur an der Oberfläche?*

$$500 \cdot 10^{-9} m = 2,9 \cdot 10^{-3} \frac{mK}{T}$$
$$T = \frac{2,9}{500} \cdot 10^6\ K = \frac{29}{5} \cdot 10^3\ K \approx 6 \cdot 10^3\ K$$

Wenn heiße Körper Strahlung abgeben, entstehen durch Wärme Schwingungen der Moleküle/Atome. Dadurch kommt es zu bewegten Ladungen und somit zu elektromagnetischer Strahlung.
Das Problem ist, dass klassische Konzepte die Verteilung der Intensität u nicht korrekt wiedergeben.
Es gab folgende Versuche dieses Problem zu lösen:

1. *Wien'sches Strahlungsgesetz*: $u \sim e^{-A\frac{\nu}{K_B T}}$
   mit $\nu \ldots$ Frequenz, $K_B \ldots$ Boltzmannkonstante und $T \ldots$ Temperatur
   Die Grundidee war die Verwendung der Boltzmannverteilung. Da $\lambda = \frac{c}{\nu}$ gilt, folgt:

   $$u \sim e^{-A\frac{c}{\lambda K_B T}}$$

   Daher ist die Anwendung dieses Gesetzes gut für kleine λ bzw. große ν.

2. *Rayleigh-Jeans Gesetz*: $u \sim \nu^2 \sim \lambda^{-2}$
   Die Grundidee der Herleitung war das Abzählen von Fouriermoden.

Der Kern des Problems liegt darin, dass für den klassischen Oszillator gilt:

$$E = m\frac{v^2}{2} + \frac{Kx^2}{2}$$

Also ist E kontinuierlich und beliebig groß.

In der Quantenmechanik kann ein Oszillator Energie jedoch nur in Paketen der Größe

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega \text{ mit } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

aufnehmen und abgeben (*Quantenhypothese*).
Das abgestrahlte Licht ist ebenfalls in Einheiten von $\Delta E = h\nu = \hbar\omega$ quantisiert.
Die Auswertung der Quantenhypothese und Rechnung (Boltzmannfaktor $e^{-\frac{E}{KT}}$ und Abzählen der Schwingungsmoden) führen zur *Planck'schen Strahlungsformel*:

$$u(\omega, T) = \frac{d(\frac{E}{Vol})}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1} \sim \begin{cases} e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}} & \text{für } \omega \to \infty \\ \omega^2 & \text{für } \omega \to 0 \end{cases}$$

Intensität ist somit $\frac{E}{Vol}$ pro $\Delta\omega$.

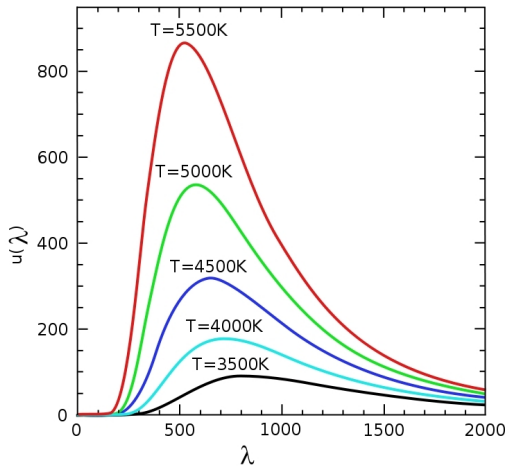

Abbildung 1.1: Intensität $u(\lambda)$ der Strahlung eines schwarzen Körpers als Funktion der Wellenlänge λ des emittierten Lichtes für verschiedene Temperaturen T

Bestimmung von $\hbar$ (*Planck'sches Wirkungsquantum*) durch Fit an die Daten:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054571596\ (82) \cdot 10^{-34}\ Nm \cdot s \qquad ([E] \cdot [t])$$

Dies war der Beginn der Quantenmechanik im Jahr 1900.

1.2 Der Photoelektrische Effekt

Dieser Effekt erlaubt einen direkten Nachweis der Quantisierung von Licht. Einstein postulierte 1905, dass die Energie der Photonen in Quanten kommt, also $E = h\nu = \hbar\omega$. Die Wechselwirkung mit Elektronen sollte wie ein Stoßprozess beschrieben werden.

Der Photoelektrische Effekt besagt nun, dass Elektronen emittiert werden, wenn eine geladene Metallplatte mit Licht bestrahlt wird.
Beim Versuch werden eine Spannungsquelle, ein Amperemeter und eine Photozelle wie in folgender Skizze verwendet:

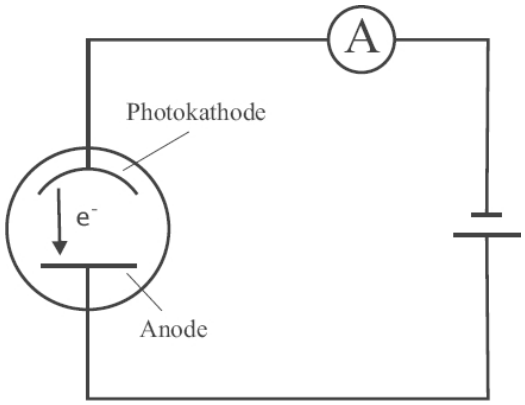

Abbildung 1.2: Versuchsanordnung des photoelektrischen Effektes

Fragestellungen Einsteins

- Wie hängen Intensität und kinetische Energie der austretenden Elektronen von der Frequenz ν (ω) des Lichtes, d.h. der Farbe des Lichtes, ab?
- Wie hängen Intensität und kinetische Energie der austretenden Elektronen von der Intensität des Lichtes, d.h. der Lichtstärke, ab?

In der klassischen Beschreibung oszillieren in einem oszillierenden elektrischen Feld die Elektronen mit, nehmen Energie auf und werden herausgeschleudert.

Zur Erinnerung: *(Intensität der Strahlung)* $\sim$ *(Amplitude)*^{2}

Vorhersagen:

- hohe kinetische Energie bei hoher Intensität
- viele Elektronen bei hoher Intensität
- Wellenlänge spielt eine untergeordnete Rolle
- Einschwingen der Elektronen führt zu zeitlicher Verzögerung

In der Beschreibung mit der Quantenhypothese (Photonen) wird monochromatisches Licht mit fester Frequenz verwendet. Dann haben alle Photonen die gleiche Energie $E = h\nu = \hbar\omega$.
Einstein behauptete, dass das Elektron beim Stoß mit dem Photon aus der Oberfläche gelöst wird und dabei die gesamte Energie auf das Elektron übertragen wird. Um die Metalloberfläche verlassen zu können, müssen laut Einstein die Elektronen eine Mindestenergie W_0 haben (Austrittsarbeit).

Vorhersagen:

- Ist die Energie der Photonen kleiner als W_0, so werden keine Elektronen herausgeschlagen, das heißt aufgrund von $E = h\nu < W_0$ bzw. $\nu < \frac{W_0}{h} = \nu_0$, dass keine e^- herausgeschlagen werden, wenn $\nu < \nu_0$ ist.
- Erhöhung der Frequenz ν führt zu höherer kinetischer Energie, denn $E = h\nu = W_0 + E_{kin}$ und daher $E_{kin} = h\nu - W_0$.
- Erhöhung der Intensität führt zu mehr Elektronen, aber zu keinem Anstieg von E_{kin}.

Experimente von Robert Millikan (1913/14) zeigten die Linearitätsbeziehung sowie dass es keine Zeitverzögerung gibt. Damit wurde die Photonen- bzw. Quantennatur des Lichtes direkt nachgewiesen.

1.3 Doppelspaltexperiment

Dieses Experiment wurde in der Zeitschrift 'Physics World' 2002 zum 'schönsten Experiment aller Zeiten' gewählt. Es wurde erstmals 1802 von Thomas Young mit Licht durchgeführt, später auch mit Teilchen. Für das Experiment werden eine Quelle Q (Lichtquelle), eine Blende mit 2 Spalten und ein Schirm mit Photoplatte verwendet.

Wenn man Photonen als Teilchen betrachtet, würde man klassisch eine Abbildung der Spalten, also folgendes Bild erwarten:

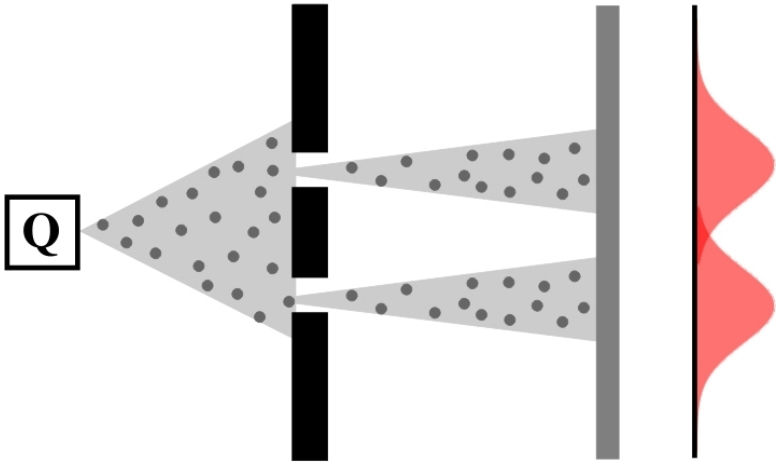

Abbildung 1.3: Klassische Erwartung des Ergebnisses des Doppelspaltexperiments

Das tatsächliche Experiment zeigt allerdings die Wellennatur des Lichtes durch ein Interferenzmuster, wie in folgendem Bild dargestellt:

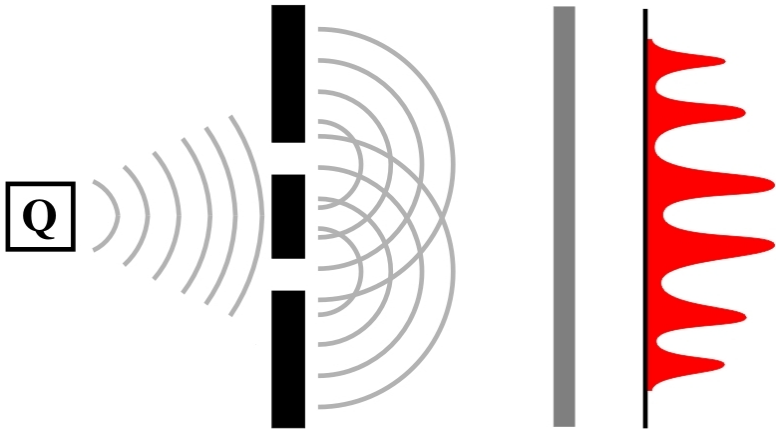

Abbildung 1.4: Tatsächliches Ergebnis des Doppelspaltexperiments

Dieses Interferenzmuster ergibt sich durch die konstruktive und destruktive Interferenz der sich (aufgrund der gleiche Quelle) in Phase befindenden Wellen.

Mathematisch kann das Doppelspaltexperiment mit Hilfe der folgenden Skizze beschrieben werden:

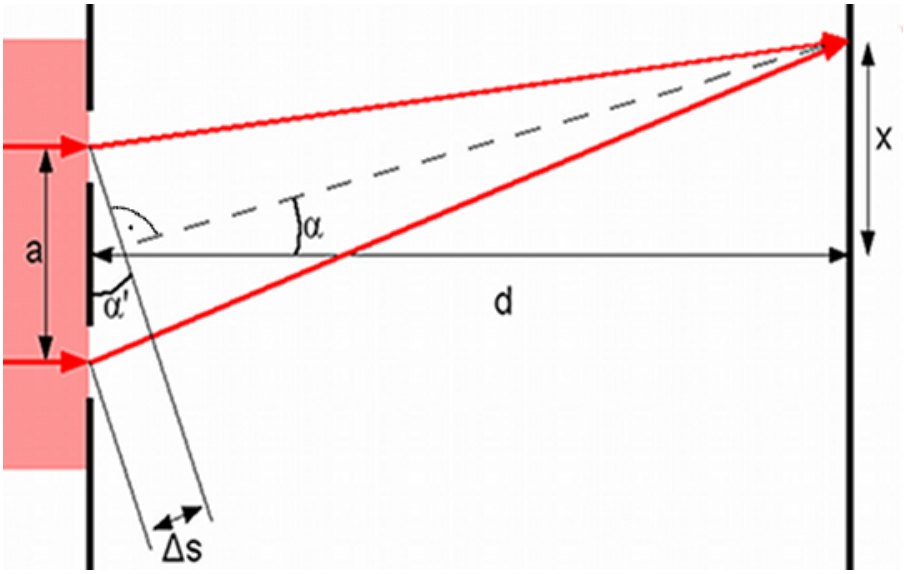

Abbildung 1.5: Mathematische Betrachtung des Doppelspaltexperiments

In der Skizze bezeichnet a den Spaltmittenabstand, d den Abstand des Schirms vom Doppelspalt, x die Entfernung des Beobachtungspunktes auf dem Schirm vom Mittelpunkt und Δs den gesuchten Längenunterschied der Wellen. Als erstes fallen folgende Beziehungen auf

$$tan(\alpha) = \frac{x}{d} \text{ und } sin(\alpha') = \frac{\Delta s}{a}$$

Für α bzw. $\alpha' << 1$ folgen $sin(\alpha') \sim \alpha'$ und $tan(\alpha) \sim \alpha$ und somit in weiterer Folge

$$\alpha \sim \alpha' \sim \frac{\Delta s}{a} \sim \frac{x}{d}, \text{ also } \Delta s \sim x \, \frac{a}{d}$$

Für die konstruktive Interferenz gilt $\Delta s = n\lambda$ mit $n \in \mathbb{N}$ und daher folgt $\Delta s \sim x_{max} \, \frac{a}{d} = n\lambda$ bzw. $x_{max} = n\lambda\frac{d}{a}$.

Für die destruktive Interferenz gilt $\Delta s = (n+\frac{1}{2})\lambda$ mit $n \in \mathbb{N}$ und daher folgt $\Delta s \sim x_{min}\ \frac{a}{d} = (n+\frac{1}{2})\lambda$ bzw. $x_{min} = (n+\frac{1}{2})\lambda\frac{d}{a}$.

Das folgende Bild soll das Doppelspaltexperiment mit einem und zwei geöffneten Spalten schematisch darstellen:

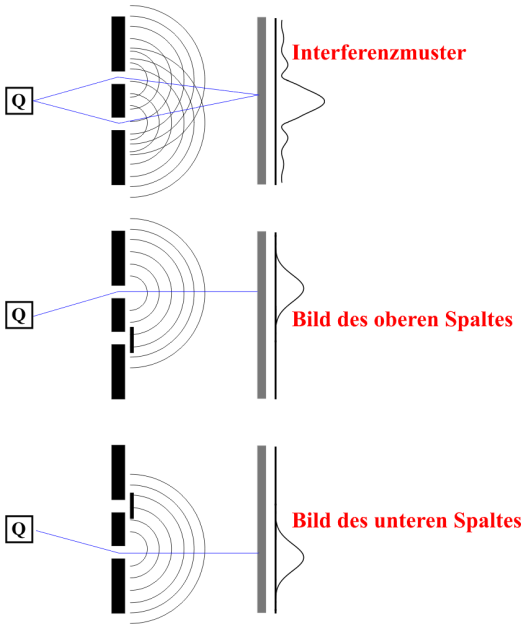

Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Doppelspaltexperiments

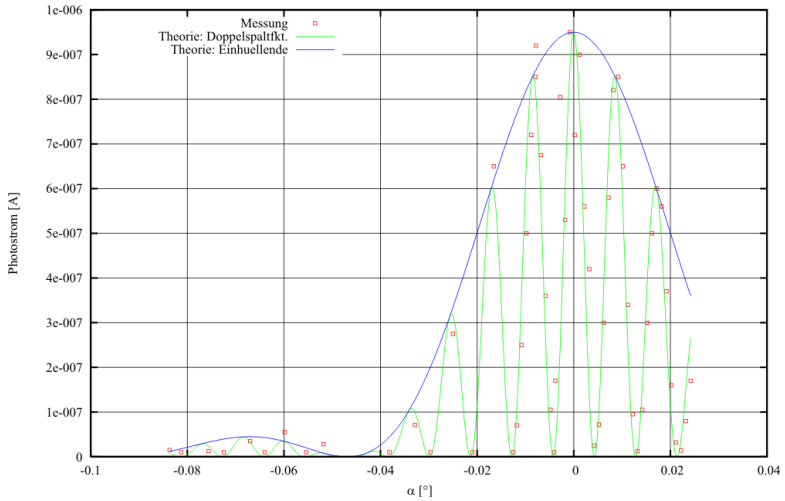

Abbildung 1.7: Gemessene Intensitätsverteilung im Doppelspaltexperiment

Was sind nun Photonen wirklich?

- Hohlraumstrahlung, Photoelektrischer Effekt und Compton-Effekt sprechen für *Quanten*
- Doppelspaltexperiment und Streuung von Röntgenlicht am Kristallgitter sprechen für *Wellen*

Das Doppelspaltexperiment kann auch mit Elektronen, Neutronen und Molekülen C_{60} durchgeführt werden und ergibt abermals ein Interferenzmuster. Es ist auch möglich immer nur ein Teilchen loszuschicken, aber mit der Zeit entsteht trotzdem ein Interferenzmuster. Man sagt dann auch 'Teilchen interferieren mit sich selbt'.
Louis-Victor de Broglie stellte fest 'Auch Teilchen haben Wellencharakter'.

Eine erste Abschätzung der Wellenlänge ergibt sich durch die Vereinigung von $E = mc^2$ und $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ (wegen $\nu\lambda = c$), also

$$\frac{hc}{\lambda} = mc^2 \text{ und daher } \lambda = \frac{h}{mc}$$

Diese Wellenlänge nennt man Compton-Wellenlänge (relatvistischer Teilchen).
Elektron: $\lambda_c = 2,4 \cdot 10^{-12}$ m
Photon: $\lambda_c = 1,2 \cdot 10^{-15}$ m $\sim$ 1 Femtometer

Eine andere Variante ist die de Broglie Wellenlänge (siehe Kapitel 1.5.2).

1.4 Compton-Effekt

Werden Photonen (γ-Strahlen, sehr energiereich) an Elektronen gestreut, so findet man eine Erniedriegung der Frequenz ν bzw. eine Erhöhung der Wellenlänge λ. Dieser Effekt hängt vom Ablenkungswinkel θ der Photonen ab und wird als Stoßprozess zwischen Elektron und Photon beschrieben. Das Elektron wird als frei (ungebunden) beschrieben, da die Energie des Photons sehr viel größer als die Bindungsenergie ist. Dies ist eine relativistische Beschreibung.

Der Zusammenhang zwischen E (Energie) und $\vec{p}$ (Impuls) in einer relativistischen Beschreibung ist gegeben durch

$$E^2 = m^2c^4 + \vec{p}^{\,2}c^2 \tag{1.1}$$

Für Photonen gilt einerseits $m = 0$ und daher $E^2 = \vec{p}^{\,2}c^2$ bzw. $E = \vec{p}c$ und andererseits mit der Quantenhyptothese $E = h\nu$.
Somit folgt $\vec{p}c = h\nu$ bzw. $\vec{p} = \frac{h\nu}{c}$.

Mit $\lambda\nu = c$ folgen für die Energie und den Impuls von Photonen

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$
$$\vec{p} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Beim Stoß von Elektron und Photon sind E_{tot} und $\vec{p}_{tot}$ erhalten.

Photon vorher:	$\vec{p}_p = \frac{h}{\lambda}\vec{n}$	$E_p = \frac{hc}{\lambda}$
Photon nachher:	$\vec{p}_p\,' = \frac{h}{\lambda'}\vec{n}'$	$E_p' = \frac{hc}{\lambda'}$
Elektron vorher:	$\vec{p}_e = 0$	$E_e = mc^2$
Elektron nachher:	$\vec{p}_e\,' \neq 0$	$E_e' > mc^2$

Dabei ist $\vec{n}$ der Richtungsvektor mit $|\vec{n}| = 1$.

Die Energieerhaltung liefert nun

$$\begin{aligned} E_p + E_e &= E_p' + E_e' \\ \frac{hc}{\lambda} + mc^2 &= \frac{hc}{\lambda'} + \boxed{E_e'} \\ E_e' &= hc(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}) + mc^2 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Die Impulserhaltung liefert

$$\begin{aligned} \vec{p}_p + \vec{p}_e &= \vec{p}_p\,' + \vec{p}_e\,' \\ \frac{h}{\lambda}\vec{n} + 0 &= \frac{h}{\lambda'}\vec{n}' + \boxed{\vec{p}_e\,'} \\ \vec{p}_e\,' &= h(\frac{1}{\lambda}\vec{n} - \frac{1}{\lambda'}\vec{n}') \end{aligned} \tag{1.3}$$

Setze nun (1.2) und (1.3) in die relativistische Energie-Impuls-Relation (1.1) für das Elektron nach dem Stoß ein.

$$\begin{aligned} E_e'^{\,2} &= \vec{p}_e\,'^{\,2}c^2 + m^2c^4 \\ (hc(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}) + mc^2)^2 &= (h(\frac{1}{\lambda}\vec{n} - \frac{1}{\lambda'}\vec{n}'))^2c^2 + m^2c^4 \\ h^2c^2(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{2}{\lambda\lambda'} + \frac{1}{\lambda'^{\,2}}) + 2hc(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'})mc^2 + m^2c^4 &= h^2c^2(\frac{1}{\lambda^2}\vec{n}^2 - \frac{2}{\lambda\lambda'}\vec{n}\vec{n}' + \frac{1}{\lambda'^{\,2}}\vec{n}'^{\,2}) + m^2c^4 \end{aligned}$$

Da $\vec{n}^2 = 1$ bzw. $\vec{n}'^{\,2} = 1$ und $\vec{n}\vec{n}' = |\vec{n}|\ |\vec{n}'|\ \cos(\theta)$ gelten, folgt

$$\begin{aligned} -2h^2c^2\frac{1}{\lambda\lambda'} + 2hcmc^2\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda\lambda'} &= -2h^2c^2\frac{\cos(\theta)}{\lambda\lambda'} \\ mc(\lambda' - \lambda) &= h(1 - \cos(\theta)) \\ \lambda' - \lambda &= \frac{h}{mc}(1 - \cos(\theta)) \end{aligned}$$

$\frac{h}{mc} = \lambda_c$ wird auch als Compton-Wellenlänge des Elektrons bezeichnet.

Die Compton-Streuung wurde 1922 von Arthur Compton mit Graphit und Röntgenstrahlung nachgewiesen. Dabei wurden die spezielle Relativitätstheorie und die Quantenhypothese für Photonen vereint.

1.5 Atomspektren, Bohr'sches Atommodell und Franck-Hertz Versuch

1.5.1 Atomspektren

Licht hat Quantennatur, was nahe legt, dass auch Materie, die Licht abstrahlt, Quantennatur besitzt.

Emission:
Ein verdünntes Gas (z.B. Hg-Dampf) sendet bei Erhitzung Licht aus und erzeugt ein Linienspektrum, d.h. es sendet Licht nur bei einigen wenigen Frequenzen aus. Genauer gesagt entsteht bei einem

verdünnten Gas die Emission durch isolierte Atome (anders als bei einem glühenden Körper, der ein kontinuierliches Spektrum hat).

Absorption:
Licht mit kontinuierlichem Spektrum wird durch ein verdünntes Gas geschickt. Anschließend kann man dunkle Streifen im Spektrum beobachten, d.h. bei bestimmten Frequenzen kommt es zur Absorption.

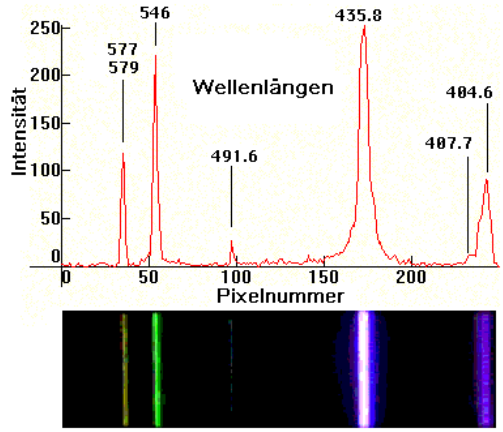

Abbildung 1.8: Spektrum einer Niederdruck-Quecksilberdampflampe

Emissions- und Absorptionsverhalten legen nahe, dass es diskrete Energieniveaus in Atomen gibt. Elektronen hüpfen zwischen den Niveaus und absorbieren/emittieren dabei Licht mit $\Delta E = h\nu$.

1.5.2 Bohr'sches Atommodell

In diesem Modell gibt es einen positiv geladenen Kern und Elektronen auf Kreisbahnen sowie keine kontinuierliche Abstrahlung. Der Radius ändert sich sprunghaft $r_{n_1} \to r_{n_2}$ und dabei ändert sich auch die Energie $E_{n_1} \to E_{n_2}$.
Absorbiert und emittiert wird mit $\nu = \frac{E_{n_1} - E_{n_2}}{h}$.
Der Bahndrehimpuls L ist quantisiert mit $L = n \cdot \hbar = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ und es gilt 'Zentrifugalkraft = Coulombkraft'.

$$
\begin{aligned}
F_{Zent} = \frac{m}{r} v^2 \text{ und } F_{Coul} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\
L = mvr = n\hbar \text{ und daher } v &= \frac{\hbar}{mr} n \text{ mit } n \in \mathbb{N} \\
F_{Zent} = \frac{m}{r} \frac{\hbar^2}{m^2 r^2} n^2 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = F_{Coul}
\end{aligned}
\tag{1.4}
$$

Durch Umformung erhält man:

$$
\begin{aligned}
\text{Mögliche Radien: } r_n &= \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{\hbar^2}{m} n^2 \\
\text{Bohr'sche Radius: } r_1 &= \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2 m} \hbar^2
\end{aligned}
\tag{1.5}
$$

Der Bohr'sche Radius beträgt ungefähr $5,29 \cdot 10^{-11}\ m$.

Mit (1.4) und (1.5) folgt für die Energie

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\frac{\hbar^2}{m}n^2} = -\frac{e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2}\frac{\hbar^2}{m^2}\frac{1}{r^2}n^2 = \frac{m}{2}\frac{\hbar^2}{m^2}n^2\frac{1}{\frac{(4\pi\epsilon_0)^2}{e^4}\frac{\hbar^4}{m^2}n^4} = \frac{1}{2}\frac{e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2}E_{pot}$$

$$E = E_{pot} + E_{kin} = \frac{1}{2}E_{pot} = -\frac{1}{2}\frac{e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = E_n$$

Also gilt $h\nu = \Delta E = \frac{1}{2}\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}]$, wobei $\frac{1}{2}\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 13,6\ eV$ gilt.

Verallgemeinert folgt mit der Kernladung $-eZ$ mit $Z \in \mathbb{N}$ für die Energie

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2}$$

$$h\nu = \Delta E = \frac{1}{2}\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}Z^2(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$$

Linienspektren gemäß dieser Formel sind:

$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \ldots$ Lyman Serie
$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \ldots$ Balmer Serie
$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \ldots$ Paschen Serie

Bemerkung zur Auswahlbedingung $L = n\hbar = n\frac{h}{2\pi}$:

Beim Compton Effekt galt für den Impuls des Photons $\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \Leftrightarrow \lambda = \frac{h}{\vec{p}}$ (Louis de Broglie). Dem Teilchen mit Impuls $\vec{p}$ wird über diese Beziehung eine Wellenlänge λ zugeordnet (de Broglie Wellenlänge).
Betrachtet man eine stehende Welle entlang einer Kreisbahn, so folgt folgendes:

$$2\pi r = n\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi r}{n} \text{ mit } n \in \mathbb{N}$$

$$\frac{h}{\vec{p}} = \lambda = \frac{2\pi r}{n} \Rightarrow \frac{h}{2\pi}n = \vec{p}r = L$$

Die Auswahlbedingung $L = n\hbar = n\frac{h}{2\pi}$ ist also die Bedingung für stehende Materiewellen.

Das Bohr'sche Atommodell weist allerdings einige Nachteile auf:

- Ad-hoc Ansatz
- Beschreibung von H, aber z.B. nicht mehr von He
- Der 'Zeeman-Effekt', also die Aufspaltung von Linien im B-Feld (Magnetfeld), ist nicht erklärbar
- Lamb-Shift (Quantenelektrodynamik)
- ...

Daher werden Schrödinger Gleichung bzw. Dirac Gleichung benötigt.

1.5.3 Franck-Hertz Versuch

Dieser Versuch wurde von James Franck und Gustav Ludwig Hertz 1914 durchgeführt (Nobelpreis 1925).

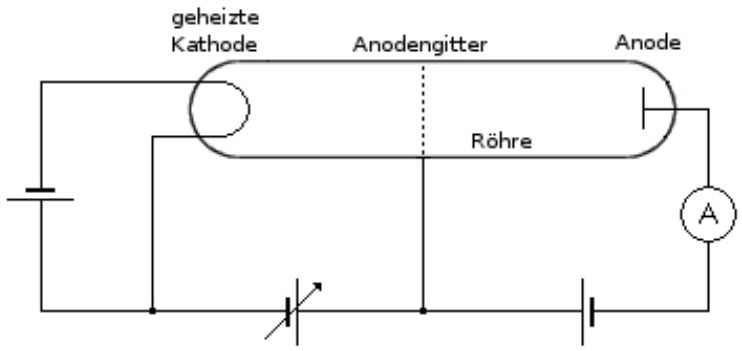

Abbildung 1.9: Versuchsanordnung des Franck-Hertz Versuches

In der evakuierten Röhre befindet sich ein verdünnter Hg-Dampf, für den es eine Differenz zwischen den Energieniveaus von $\Delta E = 4,9\ eV$ gibt. Die Elektronen werden zwischen Kathode und Gitter beschleunigt. Ist die Energie $4,9\ eV$, so können die Elektronen Hüllenelektronen des Hg anregen. Dabei geben sie ihre kinetische Energie ab und können die Energiebarriere zur Anode nicht mehr überwinden. Dadurch bricht der Strom ein. Dies wiederholt sich bei 2, 3, ... Stößen.

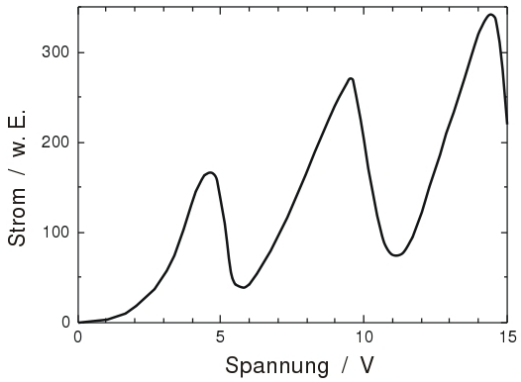

Abbildung 1.10: Strom als Funktion der Spannung beim Franck-Hertz Versuches

1.6 Stern-Gerlach Versuch

Elektronen, Protonen, Atome, ... besitzen ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ (vom Spin dieser Teilchen). Ein Magnetfeld $\vec{B}$ versucht nun das Teilchen so auszurichten, dass $\vec{\mu}$ parallel zu $\vec{B}$ steht.

$$E_{pot} = -\vec{\mu}\vec{B} = -|\vec{\mu}||\vec{B}|\cos\varphi$$

Sei das Magnetfeld so, dass $B_x = B_y = 0$ und $B_z = B_z(z)$ (Funktion von z) gilt.

$$\vec{F} = \vec{\nabla}E_{pot} = \vec{\nabla}(\vec{\mu}\vec{B}) = \vec{\nabla}(\mu_z B_z(z)) = \vec{e}_z\frac{\partial}{\partial z}(\mu_z B_z(z)) = \vec{e}_z\mu_z\frac{\partial}{\partial z}(B_z(z)) = \vec{e}_z F_z$$

B ist variabel in z-Richtung, aber F_z ist in z-Richtung.
Ein Strom von Teilchen wird durch das Magnetfeld geschickt und diese werden je nach Wahl von μ_z abgelenkt.

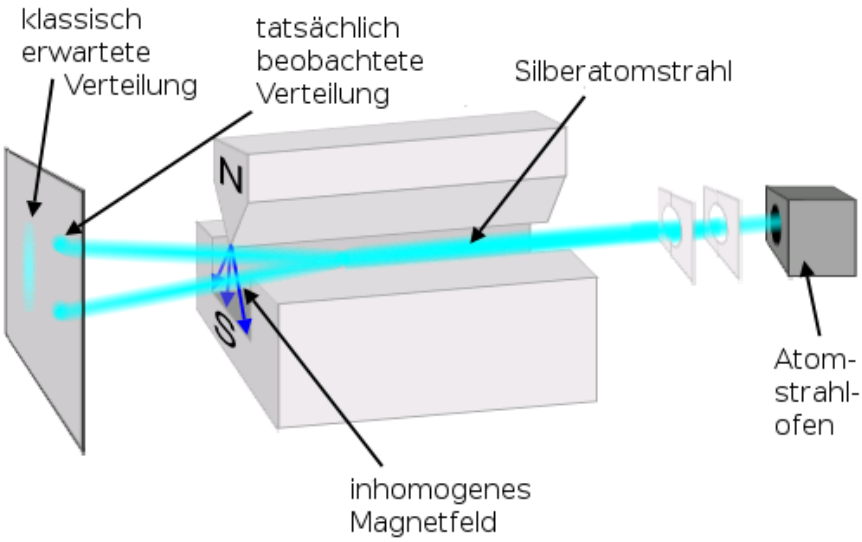

Abbildung 1.11: Versuchsanordnung des Stern-Gerlach Versuches

Es bilden sich nur zwei Flecken auf dem Schirm. Dies wird dahingehend interpretiert, dass quantenmechanische Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ nur zwei Einstellungen haben.
Der Versuch wurde 1922 durchgeführt.

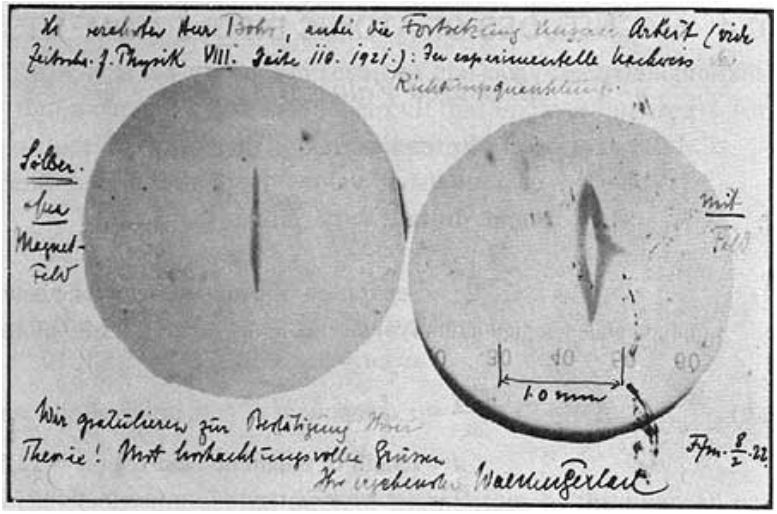

Abbildung 1.12: Gerlach's Postkarte an Niels Bohr

Kapitel 2

Die freie Schrödingergleichung

2.1 Materiewellen und die Schrödingergleichung

Konstruktion der Schrödingergleichung

Die Idee ist es die Materie durch Wellen (Wellenfunktionen) zu beschreiben.

Daher wird zunächst eine allgemeine Gleichung für eine ebene Welle betrachtet:

$$u(\vec{x},t) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}-i\omega t} = \cos\left(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t\right) + i\sin\left(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t\right)$$

Dabei sei $\vec{k} = |\vec{k}|\,\vec{n}$ der Wellenvektor, wobei $\vec{n}$ der Richtungsvektor mit $|\vec{n}| = 1$ ist und $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ gilt. Weiters gilt $\omega = \frac{2\pi}{T}$ mit der Schwingungsdauer T.
Das Maximum des $\cos$ wird bei $\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t = 0$ erreicht, also

$$\vec{k} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} |\vec{k}| \Rightarrow |\vec{k}|\, x_1 - \omega t = 0$$

$$x_1 = \frac{\omega}{|\vec{k}|}t = \frac{\frac{2\pi}{T}}{\frac{2\pi}{\lambda}}t = \frac{\lambda}{T}t = vt$$

v bezeichnet dabei die Ausbreitungsgeschwindigkeit und es gilt weiter

$$v = \frac{\lambda}{T} = \lambda\nu$$

mit $\nu = \frac{1}{T}$ der Frequenz.

Für den Fall einer quantenmechanischen Materiewelle gelten für die ebene Welle die Energie-Frequenz-Beziehung (2.1) sowie die de Broglie Beziehung (2.2).

$$E = h\nu = \hbar\omega \Rightarrow \omega = \frac{E}{\hbar} \tag{2.1}$$

$$|\vec{p}| = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi}\frac{2\pi}{\lambda} = \hbar\,|\vec{k}| \Rightarrow |\vec{k}| = \frac{|\vec{p}|}{\hbar} \tag{2.2}$$

Weiters gilt die nicht relativistische Energie-Impuls-Beziehung (2.3).

$$E = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} \tag{2.3}$$

(2.1) und (2.3) ergeben dann

$$E = \hbar\omega = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} \Rightarrow \omega = \frac{1}{\hbar}\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} \tag{2.4}$$

Mit (2.2) und (2.4) folgt aus der allgemeinen Gleichung für eine ebene Welle die Gleichung für eine Materiewelle mit Impuls $\vec{p}$ und Masse m

$$\boxed{u_{\vec{p}}(\vec{x},t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x} - \frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}t\right)} \tag{2.5}$$

Die Schrödingergleichung ist dadurch definiert, dass sie die Materiewellen (2.5) als Lösungen hat (im freien Fall). Die freie Schrödingergleichung lautet

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

wobei Δ für den Laplace-Operator steht.

$\psi(\vec{x},t) = u_{\vec{p}}(\vec{x},t)$ erfüllt die Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}u_{\vec{p}}(\vec{x},t) &= -\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}u_{\vec{p}}(\vec{x},t)\\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}u_{\vec{p}}(\vec{x},t) &= \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}u_{\vec{p}}(\vec{x},t)\end{aligned}$$

Für die einzelnen Koordinaten des Vektors $\vec{x}$ folgt andererseits:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x_1}u_{\vec{p}}(\vec{x},t) &= \frac{i}{\hbar}\,p_1\,u_{\vec{p}}(\vec{x},t)\\ \frac{\partial}{\partial x_1^2}u_{\vec{p}}(\vec{x},t) &= \left(\frac{i}{\hbar}p_1\right)^2 u_{\vec{p}}(\vec{x},t) = -\frac{1}{\hbar^2}\,p_1^2\,u_{\vec{p}}(\vec{x},t)\end{aligned}$$

Insgesamt folgt:

$$\begin{aligned}\Delta u_{\vec{p}}(\vec{x},t) &= -\frac{1}{\hbar^2}(p_1^2+p_2^2+p_3^2)\,u_{\vec{p}}(\vec{x},t)\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u_{\vec{p}}(\vec{x},t) &= \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}u_{\vec{p}}(\vec{x},t)\end{aligned}$$

Somit wird die Schrödingergleichung für beliebige $\vec{p}$ durch die ebene Materiewelle gelöst.

Superpositionen von Lösungen

Die freie Schrödingergleichung $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{x},t)$ ist eine lineare, partielle Differentialgleichung 2-ter Ordnung.
Aus der Linearität folgt, dass Linearkombinationen von Lösungen wieder eine Lösung ergeben. So

ist z.B. für zwei Lösungen $\psi_1(\vec{x},t)$ und $\psi_2(\vec{x},t)$ auch $\psi(\vec{x},t) = \alpha\ \psi_1(\vec{x},t) + \beta\ \psi_2(\vec{x},t)$ eine Lösung. Dadurch ist aber auch die Linearkombination von Materiewellen $u_{\vec{p}}(\vec{x},t)$ eine Lösung:

$$\psi(\vec{x},t) = \sum_i \phi(\vec{p_i})\ u_{\vec{p_i}}(\vec{x},t)$$

Da $\vec{p} \in \mathbb{R}^3$ gilt, kann die Summe durch ein Integral $\int d^3p$ ersetzt werden, was zu der noch allgemeineren Lösung

$$\psi(\vec{x},t) = \int d^3p\ \phi(\vec{p})\ u_{\vec{p}}(\vec{x},t) \tag{2.6}$$

führt, wobei $\phi(\vec{p})$ eine Koeffizientenfunktion ist.
Die Wellenfunktion $\psi(\vec{x},t)$ aus (2.6) ist eine Lösung der Schrödingergleichung, d.h. sie erfüllt:

$$0 = \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)\psi(\vec{x},t) = \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)\int d^3p\ \phi(\vec{p})\ u_{\vec{p}}(\vec{x},t)$$

Für geeignete (ausreichend glatte) Funktionen gilt weiter:

$$0 = \int d^3p\ \phi(\vec{p})\ \underbrace{\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)\ u_{\vec{p}}(\vec{x},t)}_{=0 \text{ weil } u_{\vec{p}}(\vec{x},t)\ \forall \vec{p} \text{ Lösung ist}}$$

Somit lautet die allgemeinere Lösung der freien Schrödingergleichung:

$$\psi(\vec{x},t) = \int d^3p\ \phi(\vec{p})\ u_{\vec{p}}(\vec{x},t) = \int d^3p\ \phi(\vec{p})\ \exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x} - \frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}t\right) \tag{2.7}$$

Berücksichtigung der Anfangsbedingung

Nun möchte man wissen, wie sich die Wellenfunktion $\psi(\vec{x},t)$ als Funktion der Zeit ändert. D.h. man gibt die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ vor, also $\psi(\vec{x},t=0) = \psi_0(\vec{x})$, und möchte anschließend $\psi(\vec{x},t)$ für $t > 0$ berechnen.
Dazu muss man $\phi(\vec{p})$ bestimmen, sodass folgendes gilt:

$$\psi(\vec{x},t=0) = \int d^3p\ \phi(\vec{p})\ \exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}\right) = \psi_0(\vec{x}) \tag{2.8}$$

Wenn $\phi(\vec{p})$ daraus bestimmt wurde, ist ein Einsetzen in (2.7) möglich und man erhält $\psi(\vec{x},t)$.

Verwendet wird dafür die Fouriertransformation im $\mathbb{R}^3$, also:

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int_{\mathbb{R}^3} d^3k\ \widehat{f}(\vec{k})\ e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$$

$$\widehat{f}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int_{\mathbb{R}^3} d^3x\ f(\vec{x})\ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \text{ mit } \vec{k} \in \mathbb{R}^3 \text{ beliebig}$$

$\widehat{f}(\vec{k})$ wird Fouriertransformierte von $f(\vec{x})$ genannt und in der ersten Gleichung wird $f(\vec{x})$ durch ein Fourierintegral ausgedrückt.

$$f(\vec{x}) = \left| \begin{array}{c} \frac{\vec{p}}{\hbar} = \vec{k} \\ \frac{d^3p}{\hbar^3} = d^3k \end{array} \right| = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\hbar^3} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3p \; \widehat{f}(\vec{p}/\hbar) \; e^{i\frac{\vec{p}}{\hbar}\cdot\vec{x}}$$

$$\psi_0(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\hbar^3} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3p \; \widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar) \; e^{i\frac{\vec{p}}{\hbar}\cdot\vec{x}} \tag{2.9}$$

Der Vergleich von (2.8) und (2.9) liefert

$$\phi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\hbar^3} \widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar)$$

Zusammenfassung des Lösungsweges der freien Schrödingergleichung

1. $\psi(\vec{x}, t=0) = \psi_0(\vec{x})$ sei vorgegeben
2. Berechne die Fouriertransformierte $\widehat{\psi_0}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x \; \psi_0(\vec{x}) \; e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}$
3. Die Lösung für $t > 0$ ist dann gegeben durch

$$\psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\hbar^3} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3p \; \widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar) \; \exp\left(i\frac{\vec{p}}{\hbar}\cdot\vec{x} - i\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\frac{t}{\hbar} \right) \tag{2.10}$$

2.2 Interpretation der Wellenfunktion

Eine Welle der Elektrodynamik wird beschrieben durch $A(\vec{x}, t) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\omega t}$. Weiters gilt, dass die Energiedichte proportional zu $|A(\vec{x}, t)|^2$ ist.

Die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ wird analog interpretiert:

$|\psi(\vec{x}, t)|^2$ ... Wahrscheinlichkeitsdichte, Aufenthaltswahrscheinlichkeit
$|\psi(\vec{x}, t)|^2 \; d^3x$ ... Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Volumen d^3x bei $\vec{x}$ zu finden
$\int\limits_{V \subset \mathbb{R}^3} |\psi(\vec{x}, t)|^2 \; d^3x$ ... Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Volumen V zu finden
$\int\limits_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{x}, t)|^2 \; d^3x = 1$ ... Normierung

Für die Berechnung von Erwartungswerten betrachtet man zunächst den Erwartungswert für den 'Ortsoperator' $\widehat{\vec{x}} = \vec{x}$.
Der quantenmechanische Erwartungswert oder Mittelwert $< \vec{x} >$ ist gegeben durch

$$< \vec{x} > = \int\limits_{\mathbb{R}^3} \vec{x} \; |\psi(\vec{x}, t)|^2 \; d^3x$$

In weiterer Folge gilt auch

$$< \vec{x}^2 > = \int\limits_{\mathbb{R}^3} \vec{x}^{\,2} \; |\psi(\vec{x}, t)|^2 \; d^3x$$

Dabei erhält die Zeitentwicklung (2.10) die Normierung.

2.3 Wellenpakete

1. $\psi_0(\vec{x}) = (\frac{1}{\sigma^2\pi})^{3/4} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}\vec{x}^2}$ sei eine gaußförmige Verteilung mit Normierungsfaktor $(\frac{1}{\sigma^2\pi})^{3/4}$, der $\int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ |\psi_0(\vec{x})|^2 = 1$ garantiert.

2. $\widehat{\psi_0}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \psi_0(\vec{x})\ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} (\frac{1}{\sigma^2\pi})^{3/4} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ e^{-\frac{1}{2\sigma^2}\vec{x}^{\,2} - i\vec{k}\cdot\vec{x}}$
   Zur Integration wird die folgende wichtige Integrationsformel verwendet (Gauß'sches Integral):
   $\int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\ e^{-\frac{x^2}{2a}+bx} = \sqrt{2\pi a}\ e^{\frac{b^2}{2}a}$ mit $a, b \in \mathbb{C}$ und $Re\ a > 0$
   $\int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ e^{-\frac{\vec{x}^2}{2a}+\vec{b}x} = (2\pi a)^{3/2}\ e^{\frac{\vec{b}^2}{2}a}$ mit $a \in \mathbb{C},\ Re\ a > 0$ und $\vec{b} \in \mathbb{C}^3$

   Setzt man $a = \sigma^2$ und $\vec{b} = -i\vec{k}$ so erhält man:
   $\widehat{\psi_0}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} (\frac{1}{\sigma^2\pi})^{3/4} (2\pi\sigma^2)^{3/2} e^{\frac{(-i\vec{k})^2}{2}\sigma^2} = (\frac{\sigma^2}{\pi})^{3/4} e^{\frac{-\vec{k}^2}{2}\sigma^2}$

   Somit folgt:
   $$\widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar) = \left(\frac{\sigma^2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\frac{\vec{p}^2}{2}(\frac{\sigma}{\hbar})^2} = \left(\frac{\sigma^2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\frac{\vec{p}^2}{2(\hbar/\sigma)^2}}$$

   Diese Fouriertransformierte $\widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar)$ gibt an, wie die Impulse verteilt sind.

   Die Breite im Ortsraum beträgt 2σ.
   Die Breite im Fourierraum (Impulsraum) beträgt $2\frac{\hbar}{\sigma}$.

   Die Verschiebung um einen Impulswert $\vec{p}_0$ führt zu einer Bewegung des Teilchens mit Impuls $\vec{p}_0$. Daher wird $\widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar) = (\frac{\sigma^2}{\pi})^{3/4} e^{-\frac{(\vec{p}-\vec{p}_0)^2}{2}(\frac{\sigma}{\hbar})^2}$ verwendet.

3. Das Einsetzen in (2.10) ergibt dann:
   $$\psi(\vec{x},t) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{\sigma^2}{\pi}\right)^{3/4} \int d^3p\ \exp\left(-\frac{(\vec{p}-\vec{p}_0)^2}{2}\left(\frac{\sigma}{\hbar}\right)^2 + i\frac{\vec{p}}{\hbar}\cdot\vec{x} - i\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\frac{t}{\hbar}\right)$$
   Die abermalige Verwendung des Gauß'schen Integrals führt zu $\psi(\vec{x},t)$ und in weiterer Folge zu $|\psi(\vec{x},t)|^2$:
   $$\boxed{|\psi(\vec{x},t)|^2 = \frac{1}{\sigma^3}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{\alpha(t)}\right)^3 \exp\left(-\frac{(\vec{x}-\frac{\vec{p}_0 t}{m})^2}{(\alpha(t)\,\sigma)^2}\right) \text{ mit } \alpha(t) = \sqrt{1+\frac{\hbar^2 t^2}{\sigma^4 m^2}}}$$

Bemerkungen:

- Für $t = 0$ erhält man wie erwartet $|\psi_0(\vec{x})|^2$
- Für $t > 0$ ist das Maximum des Wellenpaketes bei $\vec{x} - \frac{\vec{p}_0 t}{m} = 0 \Leftrightarrow \vec{x} = \frac{\vec{p}_0}{m}t = \vec{v}_0 t$ wie in der klassischen Mechanik ('Ehrenfest'sches Theorem')
- $\alpha(t)$ wächst monoton mit t an. Dadurch wird die Amplitude kleiner und das Wellenpaket wird breiter, insgesamt ändert sich das Normierungsintegral aber nicht. Dieser Effekt heißt 'Auseinanderlaufen des Wellenpakets'.

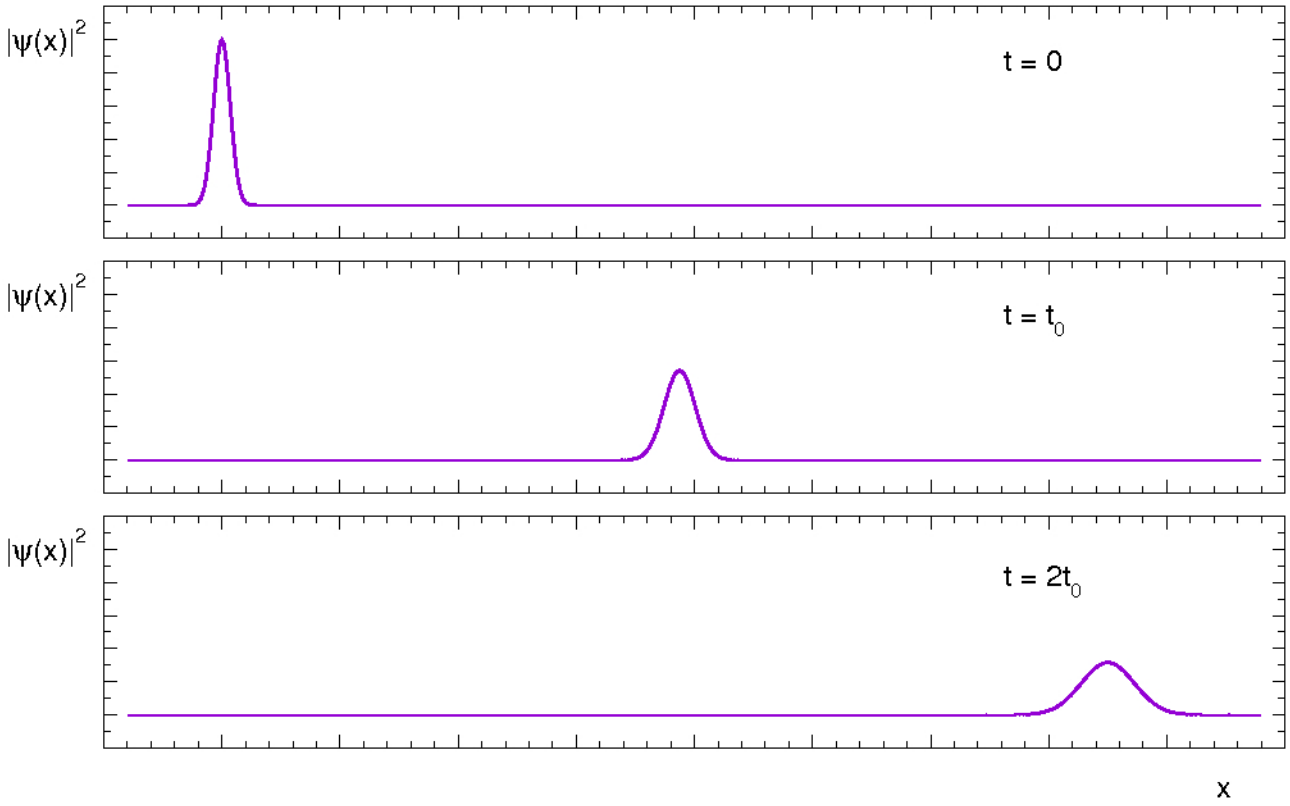

Abbildung 2.1: Zeitliche Entwicklung eines einzelnen Wellenpaketes mit Impuls

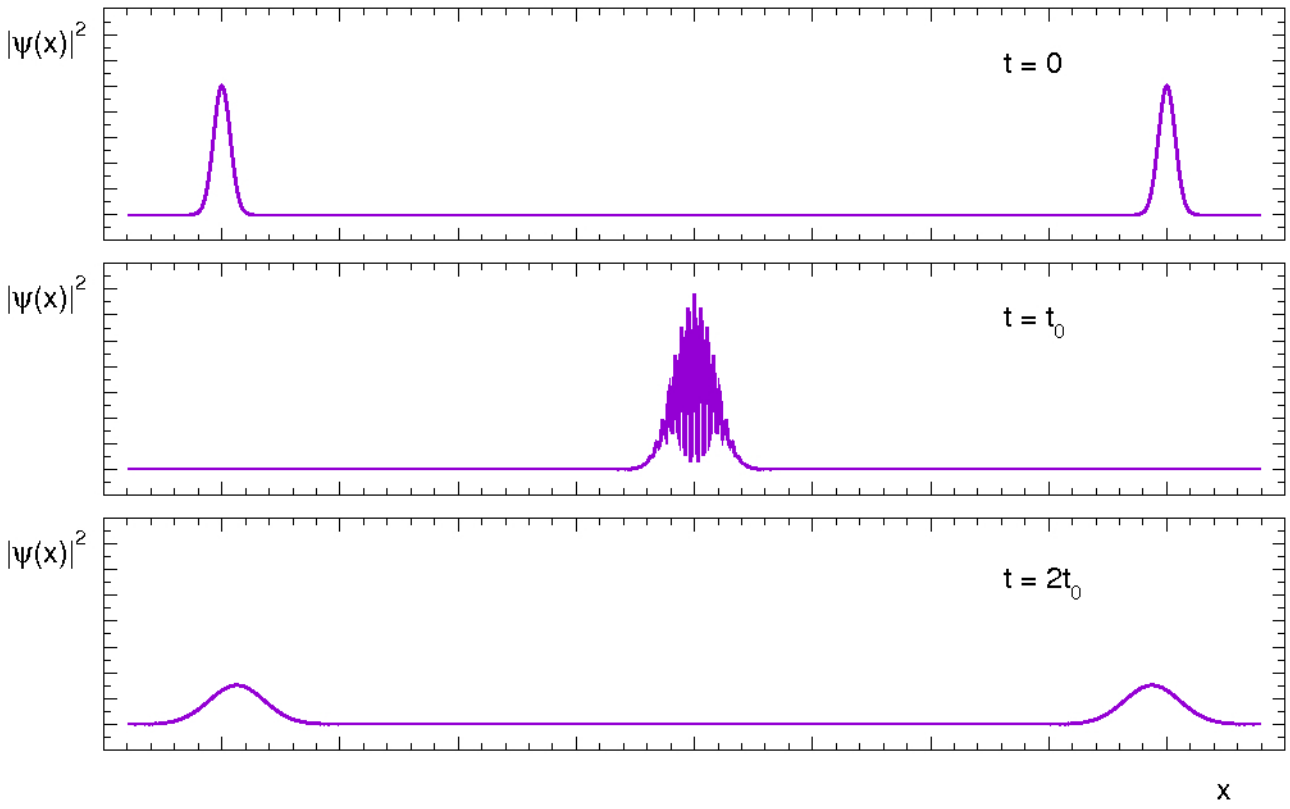

Abbildung 2.2: Zwei Wellenpakete mit entgegengesetztem Impuls

2.4 Unschärferelation

Die Unschärferelation wurde 1927 von Werner Heisenberg (1901-1976) postuliert. Dabei wird ein Wellenpaket betrachtet, also $\psi_0(\vec{x}) = (\frac{1}{\sigma^2\pi})^{3/4} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}\vec{x}^2}$.

Zunächst betrachten wir den quantenmechanische Erwartungswert oder Mittelwert $< \vec{x} >$ des Ortvektors $\vec{x}$ bzw. seine erste Komponente x_1.

$$< \vec{x} > = \int\limits_{\mathbb{R}^3} \vec{x}\, |\psi_0(\vec{x})|^2\, d^3x = \left(\frac{1}{\sigma^2\pi}\right)^{3/2} \int\limits_{\mathbb{R}^3} \vec{x}\, e^{-\frac{\vec{x}^2}{\sigma^2}}\, d^3x$$

$$\begin{aligned} < x_1 > &= \left(\frac{1}{\sigma^2\pi}\right)^{3/2} \int\limits_{\mathbb{R}^3} dx_1\, dx_2\, dx_3\, x_1\, e^{-\frac{x_1^2}{\sigma^2}} e^{-\frac{x_2^2}{\sigma^2}} e^{-\frac{x_3^2}{\sigma^2}} \\ &= \left(\frac{1}{\sigma^2\pi}\right)^{3/2} \int\limits_{\mathbb{R}} dx_1\, x_1\, e^{-\frac{x_1^2}{\sigma^2}} \int\limits_{\mathbb{R}} dx_2\, e^{-\frac{x_2^2}{\sigma^2}} \int\limits_{\mathbb{R}} dx_3\, e^{-\frac{x_3^2}{\sigma^2}} \end{aligned}$$

Da $x_1\, e^{-\frac{x_1^2}{\sigma^2}}$ eine ungerade Funktion ist, also $f(-x_1) = -f(x_1)$ gilt, folgt $\int\limits_{\mathbb{R}} dx_1\, x_1\, e^{-\frac{x_1^2}{\sigma^2}} = 0$ und somit:

$$< x_1 >= 0 \text{ und daher } < \vec{x} >= 0$$

Besser geeignet ist die quadratische Abweichung:

$$\begin{aligned} (\Delta x_1)^2 =: < (x_1 - < x_1 >)^2 > = < x_1^2 > &= \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\, x_1^2\, |\psi_0(\vec{x})|^2 \\ &= \left(\frac{1}{\sigma^2\pi}\right)^{3/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx_1\, x_1^2\, e^{-\frac{x_1^2}{\sigma^2}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx_2\, e^{-\frac{x_2^2}{\sigma^2}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx_3\, e^{-\frac{x_3^2}{\sigma^2}} \\ &= \frac{\sigma^2}{2} \end{aligned}$$

Also gilt $\Delta x_1 = \frac{\sigma}{\sqrt{2}}$.

Die Verteilung der Impulse wird durch die Impulsraumwellenfunktion beschrieben:

$$\widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar) = \left(\frac{\sigma^2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\frac{1}{2}\frac{\sigma^2}{\hbar}\vec{p}^2}$$

Diese Wellenfunktion ist normiert, also $\frac{1}{\hbar^3} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3p\, |\widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar)|^2 = 1$, wobei $\frac{1}{\hbar^3} |\widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar)|^2\, d^3p$ die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, den Impuls im Impulsvolumen d^3p bei dem Vektor $\vec{p}$ zu finden.

Für den mittleren Impuls folgt (siehe vorherige Argumentation):

$$< \vec{p} >= \frac{1}{\hbar^3} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3p\, \vec{p}\, |\widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar)|^2 = 0$$

Daher analysieren wir wieder die quadratische Abweichung von diesem Mittelwert:

$$
\begin{aligned}
(\Delta p_1)^2 =: &< (p_1 - < p_1 >)^2 > = < p_1^2 > = \frac{1}{\hbar^3} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3p \; p_1^2 \; |\widehat{\psi_0}(\vec{p}/\hbar)|^2 \\
&= \left| \begin{array}{c} \frac{\vec{p}}{\hbar} = \vec{k} \\ \frac{d^3p}{\hbar^3} = d^3k \end{array} \right| = \hbar^2 \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3k \; k_1^2 \; |\widehat{\psi_0}(\vec{k})|^2 \\
&= \hbar^2 \left(\frac{\sigma^2}{\pi} \right)^{3/2} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3k \; e^{-\sigma^2 \vec{k}^2} \; k_1^2 \\
&= \hbar^2 \left(\frac{\sigma^2}{\pi} \right)^{3/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk_1 \; e^{-\sigma^2 k_1^2} \; k_1^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk_2 \; e^{-\sigma^2 k_2^2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk_3 \; e^{-\sigma^2 k_3^2} \\
&= \hbar^2 \frac{1}{2\sigma^2}
\end{aligned}
$$

Also gilt $\Delta p_1 = \hbar \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$.

Daher folgt:

$$\Delta x_1 \; \Delta p_1 = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \hbar \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \frac{\hbar}{2}$$

$\Delta x \; \Delta p = \frac{\hbar}{2}$ ist die Heisenberg'sche Unschärferelation für Gauß'sche Wellenpakete.

Allgemein gilt die allgemeine Form der Heisenberg'schen Unschärferelation:

$$\boxed{\Delta x \; \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}}$$

2.5 Ortsraumdarstellung und Impulsraumdarstellung

Wir möchten nun Fragen zum Impuls im Ortsraum formulieren. Dabei ist wichtig, dass Beschreibungen im Orts- und Impulsraum äquivalent sind, aber es ist bequemer nur in einer der beiden Darstellungen zu arbeiten (meistens im Ortsraum).
Als Beispiel möchten wir den Impuls im Ortsraumbild berechnen.

$$
\begin{aligned}
< \vec{p} > &= \int\limits_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3p}{\hbar^3} \; \vec{p} \; |\widehat{\psi}(\vec{p}/\hbar)|^2 \\
&= \left| \begin{array}{c} \frac{\vec{p}}{\hbar} = \vec{k} \\ \frac{d^3p}{\hbar^3} = d^3k \end{array} \right| = \hbar \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3k \; \vec{k} \; |\widehat{\psi}(\vec{k})|^2 \\
&= \hbar \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3k \; \widehat{\psi}(\vec{k})^* \; \vec{k} \; \widehat{\psi}(\vec{k}) = \left| \psi(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x \; \psi(\vec{x}) \; e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right| \\
&= \frac{\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3k \; \widehat{\psi}(\vec{k})^* \; \psi(\vec{x}) \; \vec{k} \; e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}
\end{aligned}
$$

Da $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} = e^{-ik_1x_1-ik_2x_2-ik_3x_3}$ gilt, folgt:

$$\vec{k}\, e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} = \begin{pmatrix} k_1\, e^{-ik_1x_1-ik_2x_2-ik_3x_3} \\ k_2\, e^{-ik_1x_1-ik_2x_2-ik_3x_3} \\ k_3\, e^{-ik_1x_1-ik_2x_2-ik_3x_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\frac{\partial}{\partial x_1} e^{-ik_1x_1-ik_2x_2-ik_3x_3} \\ i\frac{\partial}{\partial x_2} e^{-ik_1x_1-ik_2x_2-ik_3x_3} \\ i\frac{\partial}{\partial x_3} e^{-ik_1x_1-ik_2x_2-ik_3x_3} \end{pmatrix} = i\vec{\nabla} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}$$

Somit folgt für $<\vec{p}>$ weiter:

$$<\vec{p}>= \frac{\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3k\ \widehat{\psi}\ (\vec{k})^*\ \psi(\vec{x})\ i\vec{\nabla} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}$$

Mittels partieller Integration (Randterm verschwindet) folgt weiter:

$$\begin{aligned} <\vec{p}> &= \hbar \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3k\ \widehat{\psi}(\vec{k})^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}}_{(\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3k\ \widehat{\psi}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}})^* = \psi(\vec{x})^*} (-i\vec{\nabla}\psi(\vec{x})) \\ &= \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \psi(\vec{x})^* \underbrace{(-i\hbar\vec{\nabla})}_{\widehat{\vec{p}}} \psi(\vec{x}) \end{aligned}$$

$\widehat{\vec{p}}$ bezeichnet den Impulsoperator.

Als quantenmechanische Erwartungswerte im Ortsraum erhalten wir:

$<\vec{x}>= \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \psi(\vec{x})^*\ \widehat{\vec{x}}\ \psi(\vec{x}) \quad , \widehat{\vec{x}} = \vec{x}$ ... Multiplikationsoperator

$<\vec{p}>= \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \psi(\vec{x})^*\ \widehat{\vec{p}}\ \psi(\vec{x}) \quad , \widehat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ ... Ableitungsoperator

Für den Drehimpuls folgt:

$<\vec{L}>= \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \psi(\vec{x})^*\ \widehat{\vec{L}}\ \psi(\vec{x}) \quad , \widehat{\vec{L}} = \widehat{\vec{x}} \times \widehat{\vec{p}} = \vec{x} \times (-i\hbar\vec{\nabla})$

Der Drehimpulsoperator ist also gegeben durch

$$\widehat{\vec{L}} = -i\hbar \begin{pmatrix} x_2\frac{\partial}{\partial x_3} - x_3\frac{\partial}{\partial x_2} \\ x_3\frac{\partial}{\partial x_1} - x_1\frac{\partial}{\partial x_3} \\ x_1\frac{\partial}{\partial x_2} - x_2\frac{\partial}{\partial x_1} \end{pmatrix}$$

Allgemein gilt

$$<O>= \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \psi(\vec{x})^*\ \widehat{O}\ \psi(\vec{x})$$

mit O als Observabler und $\widehat{O}$ als zugehörigem Operator.

Kapitel 3

Die Schrödingergleichung mit Potential

3.1 Einbau eines Potentials in die Schrödingergleichung

Zunächst wird nochmals die freie Schrödingergleichung betrachtet:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = \widehat{H_0}\ \Psi(\vec{x},t) \text{ mit } \widehat{H_0} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

$\widehat{H_0}$ lässt sich umschreiben in

$$\widehat{H_0} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = \frac{(-i\hbar\vec{\nabla})^2}{2m} = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}$$

wobei die Interpretation von $\widehat{H_0}$ als Operator für die kinetische Energie offensichtlich wird.
Eine Verallgemeinerung von $\widehat{H_0}$ auf $\widehat{H}$ führt man wie folgt durch:

$$\widehat{H}(\vec{x}) = \widehat{H_0} + \widehat{V}(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})$$

wobei $\widehat{V}(\vec{x})$ ein Multiplikationsoperator ist.

Somit erhält man die Schrödingergleichung mit Potential:

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = \widehat{H}(\vec{x})\ \Psi(\vec{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{x},t) + V(\vec{x})\ \Psi(\vec{x},t)}$$

Nun wollen wir die zeitfreie Schrödingergleichung betrachten. Dazu verwenden wir den folgenden Ansatz:

$$\Psi(\vec{x},t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}\psi(\vec{x})$$

Für die linke Seite der Schrödingergleichung folgt:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = i\hbar\frac{-iE}{\hbar}e^{\frac{-iEt}{\hbar}}\psi(\vec{x}) = E\ e^{\frac{-iEt}{\hbar}}\psi(\vec{x})$$

Für die rechte Seite der Schrödingergleichung folgt:

$$\widehat{H}(\vec{x})\ \Psi(\vec{x},t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}\widehat{H}(\vec{x})\ \psi(\vec{x})$$

Insgesamt nach Kürzen von $e^{\frac{-iEt}{\hbar}}$ erhält man die zeitfreie Schrödingergleichung:

$$\boxed{\widehat{H}(\vec{x})\ \psi(\vec{x}) = E\ \psi(\vec{x}) \text{ mit } \widehat{H}(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})}$$

Die zeitfreie Schrödingergleichung ist eine Eigenwertgleichung und es gibt im Allgemeinen nur für bestimmte Werte von E eine Lösung. Man nennt E den Eigenwert von $\widehat{H}$ und ψ_E die Eigenfunktion (den Eigenvektor) von $\widehat{H}$ zum Eigenwert E.

Die Normierung der Wellenfunktion ist gegeben durch:

$$1 = \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ |\Psi(\vec{x},t)|^2 = \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \underbrace{|e^{\frac{-iEt}{\hbar}}|^2}_{=1}\ |\psi(\vec{x})|^2 = \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3x\ |\psi(\vec{x})|^2$$

Als allgemeine Vorgehensweise erhält man somit:

1. Löse die zeitfreie Schrödingergleichung.
2. Normiere die Ortswellenfunktion $\psi_E(\vec{x})$.
3. Berechne die vollständige Lösung durch $\Psi_E(\vec{x},t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}\psi_E(\vec{x})$

3.2 Der unendlich tiefe Potentialtopf

Dabei handelt es sich um ein eindimensionales Problem, also benötigen wir die zeitfreie Schrödingergleichung in einer Dimension.

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

Für den unendlich tiefen Potentialtopf gilt $V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \le x \le L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$.

Bei einem unendlich hohen Potential kann auch das quantenmechanische Teilchen nicht in den Bereich mit $V = \infty$ tunneln, d.h. $\psi(x) = 0$ für $x \notin [0, L]$.
Im Inneren des Potentialtopfes wird die Lösung durch die Schrödingergleichung $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\ \psi(x)$ mit den Randbedingungen $\psi(0) = \psi(L) = 0$ beschrieben, da die Wellenfunktion stetig sein soll.
Die Gleichung lässt sich umschreiben in

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -\omega^2\psi(x) \text{ mit } \omega^2 = \frac{E\ 2m}{\hbar^2}$$

und besitzt Lösungen der Form

$$\psi(x) = A\sin(\omega x) + B\cos(\omega x)$$

Über die Randbedingungen erhält man:

$$\psi(0) = A\sin(0) + B\cos(0) = 0 \Rightarrow B = 0$$
$$\psi(L) = A\sin(\omega L) = 0 \Rightarrow \sin(\omega L) = 0$$

Aus $\sin(\omega L) = 0$ folgt $\omega L = n\pi$ mit $n \in \mathbb{Z}$, also $\omega = \frac{n\pi}{L}$ bzw. $\omega^2 = (\frac{n\pi}{L})^2$ und in weiterer Folge $\frac{E}{\hbar^2}\frac{2m}{} = (\frac{n\pi}{L})^2$.

Also erhält man diskrete Energieniveaus

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \text{ für } n = 1, 2, 3, \ldots$$

Diese kann man auch in alternativer Schreibweise angeben:

$$E_n = E_1 n^2 \text{ mit } E_1 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2$$

$n = 1, 2, 3, \ldots$ heißen auch Quantenzahlen der Energieniveaus.

$$\psi_n(x) = \begin{cases} A\sin(\frac{n\pi}{L}x) & \text{für } 0 \le x \le L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Somit kommen wir zur Normierung:

$$1 = \int_{\mathbb{R}} dx\ |\psi_n(x)|^2 = \int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\ dx = \left| \begin{array}{c} \frac{n\pi}{L}x = y \\ dx = \frac{L}{n\pi}dy \end{array} \right|$$

$$= A^2\frac{L}{n\pi}\int_0^{n\pi}\sin^2(y)\ dy = A^2\frac{L}{n\pi}n\underbrace{\int_0^{\pi}\sin^2(y)\ dy}_{\pi/2}$$

$$= A^2\ \frac{L}{2} \qquad \text{und somit} \qquad A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Die Lösung ist dann

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi}{L}x) & \text{für } 0 \le x \le L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

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

$$\Psi_n(x,t) = e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}\psi_n(x)$$

Universelle qualitative Eigenschaften:

1. Es sind gebundene Zustände mit diskreten Energien.
2. Die gebundenen Zustände werden durch diskrete Quantenzahlen indiziert (hier: $n = 1, 2, 3, \ldots$).
3. Der Grundzustand hat $E > 0$ (Nullpunktsenergie).
   $\Delta x\ \Delta p \ge \frac{\hbar}{2}$ mit $\Delta x = L$ führt zu $\Delta p \ge \frac{\hbar}{2L}$
   Für $\Delta p = p$ folgt $E = \frac{p^2}{2m} \ge \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{1}{2L})^2$.
   Somit folgt die Existenz der Nullpunktsenergie bereits aus der Unschärferelation.
4. Mit zunehmender Energie wächst die Anzahl der Knoten.
5. Die Wellenfunktionen haben alternierende Symmetrieeigenschaften (hier: gerade vs. ungerade).

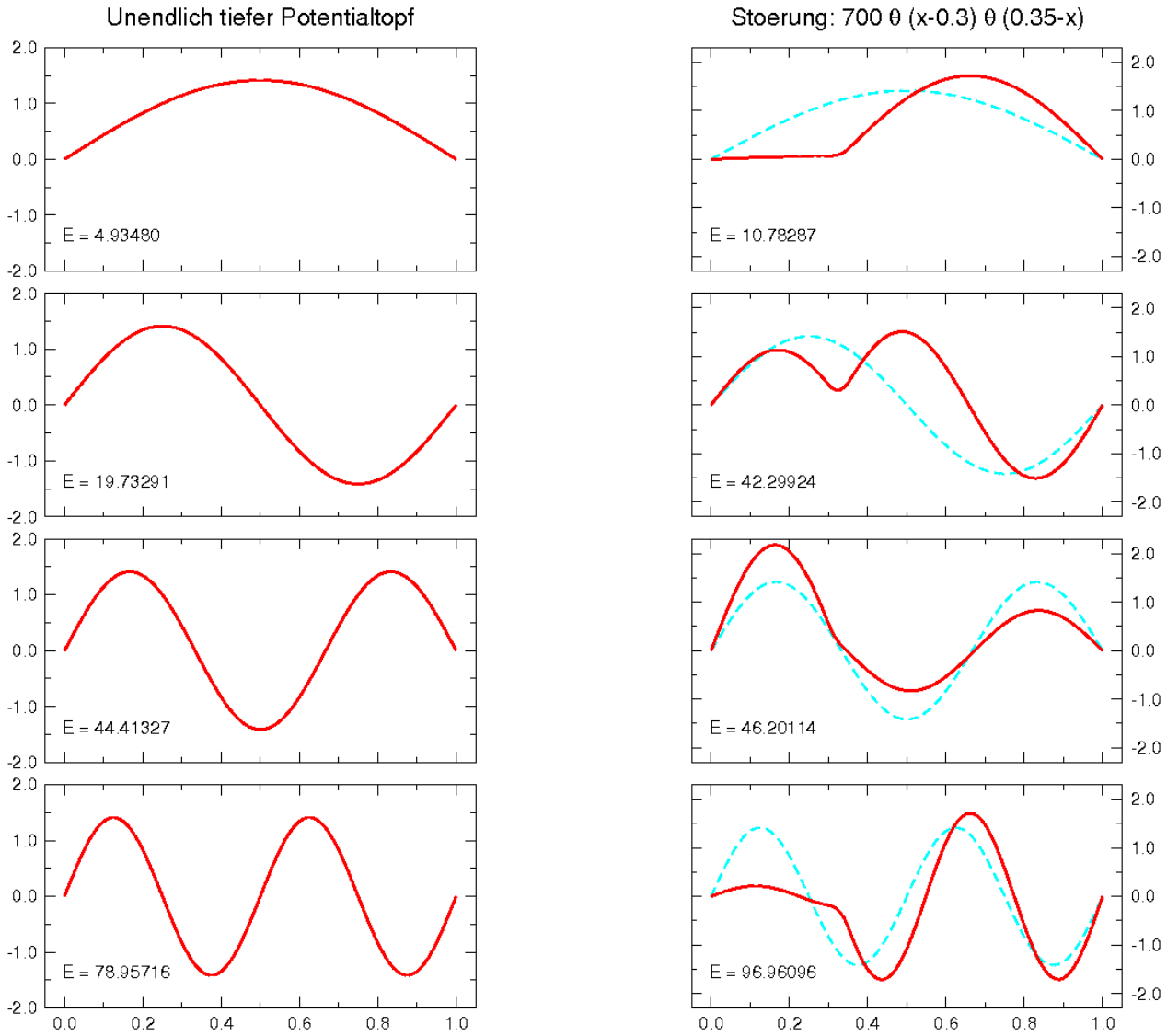

Abbildung 3.1: Wellenfunktionen und Energieeigenwerte des unendlich tiefen Potentialtopfes (bei den Plots auf der rechten Seite wurde ein rechteckiges Störpotential in den Potentialtopf gesetzt und die zeitfreie Schrödingergleichung numerisch gelöst)

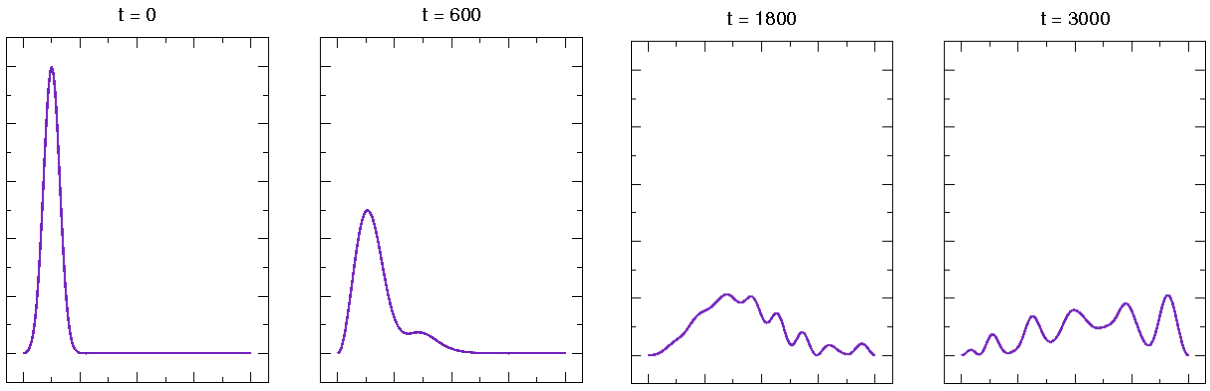

Abbildung 3.2: Zeitliche Entwicklung eines Wellenpaketes im unendlich tiefen Potentialtopf

3.3 Arbeiten mit Wellenfunktionen

Zunächst wollen wir Erwartungswerte verschiedener Observablen berechnen. Dazu betrachten wir die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung

$$\Psi_n(\vec{x},t) = e^{\frac{-iE_nt}{\hbar}}\psi_n(\vec{x})$$

Die einfache Zeitabhängigkeit erlaubt die Auswertung von Observablen direkt für die Lösung $\psi_n(\vec{x})$ der zeitfreien Schrödingergleichung ($e^{\frac{-iE_nt}{\hbar}}$ kürzt sich weg).

Als erste Observable soll $\widehat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ dienen. Betrachte also $\widehat{p}$ im unendlich tiefen Potentialtopf

$$\begin{aligned}
< p > &= \int_{\mathbb{R}} dx\ \psi_n^*(x)\,\widehat{p}\,\psi_n(x) \\
&= \frac{2}{L}\int_0^L dx\ \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\
&= \frac{-i\hbar 2}{L}\int_0^L dx\ \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\left(\frac{n\pi}{L}\right) \\
&= \left|\begin{array}{c}\frac{n\pi}{L}x = y \\ dx = \frac{L}{n\pi}dy\end{array}\right| = \frac{-i\hbar 2}{L}\left(\frac{n\pi}{L}\right)\int_0^{n\pi}\sin(y)\cos(y)\,dy\frac{L}{n\pi} \\
&= \frac{-i\hbar 2}{L}\frac{\sin^2(y)}{2}\Bigg|_0^{n\pi} = 0
\end{aligned}$$

Als nächstes betrachten wir $< p^2 >$.

$$\begin{aligned}
< p^2 > &= \int_{\mathbb{R}} dx\ \psi_n^*(x)\,\widehat{p}^{\,2}\,\psi_n(x) \\
&= \frac{2}{L}\int_0^L dx\ \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\left(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\right)\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\
&= \frac{2}{L}\hbar^2\int_0^L dx\ \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \left|\begin{array}{c}\frac{n\pi}{L}x = y \\ dx = \frac{L}{n\pi}dy\end{array}\right| \\
&= \hbar^2\frac{2}{L}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\int_0^{n\pi}\sin^2(y)\,dy\frac{L}{n\pi} = \hbar^2\frac{2}{L}\frac{n\pi}{L}n\underbrace{\int_0^{\pi}\sin^2(y)\,dy}_{\pi/2} \\
&= \hbar^2\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2
\end{aligned}$$

Nach dem Impuls sehen wir uns den Ortsoperator $\widehat{x}$ an.

$$
\begin{aligned}
< x > &= \int_{\mathbb{R}} dx\ \psi_n^*(x)\ \widehat{x}\ \psi_n(x) \\
&= \frac{2}{L} \int_0^L dx\ \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\ x\ \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\
&= \left| \begin{array}{c} \frac{n\pi}{L}x = y \\ dx = \frac{L}{n\pi}dy \end{array} \right| = \frac{2}{L}\frac{L^2}{(n\pi)^2} \int_0^{n\pi} dy\ \sin^2(y)\ y \\
&= \left| \begin{array}{c} z = y - \frac{n\pi}{2} \\ dz = dy \end{array} \right| = \frac{2}{L}\frac{L^2}{(n\pi)^2} \int_{-\frac{n\pi}{2}}^{\frac{n\pi}{2}} dz\ \sin^2\left(z + \frac{n\pi}{2}\right)\left(z + \frac{n\pi}{2}\right) \\
&= \frac{2L}{(n\pi)^2} \int_{-\frac{n\pi}{2}}^{\frac{n\pi}{2}} dz \left\{ \begin{array}{c} \sin^2(z) \\ \cos^2(z) \end{array} \right\} \left(z + \frac{n\pi}{2}\right)
\end{aligned}
$$

da die Funktion ungerade ist, kann man z kürzen

$$
\begin{aligned}
&= \frac{2L}{(n\pi)^2} \left(\frac{n\pi}{2}\right) \underbrace{\int_{-\frac{n\pi}{2}}^{\frac{n\pi}{2}} \left\{ \begin{array}{c} \sin^2(z) \\ \cos^2(z) \end{array} \right\} dz}_{\frac{n\pi}{2}} \\
&= \frac{2L}{(n\pi)^2}\frac{(n\pi)^2}{4} = \frac{L}{2}
\end{aligned}
$$

Als nächstes möchten wir die Orthonormalität von Wellenfunktionen betrachten. Diese ist ähnlich einer bereits bekannten Eigenschaft aus der linearen Algebra:

Sei H eine Hermitesche Matrix und gelte $H\vec{v}_1 = \lambda_1\vec{v}_1$ und $H\vec{v}_2 = \lambda_2\vec{v}_2$ sowie $\lambda_1 \neq \lambda_2$, dann folgt $\vec{v}_1^\dagger \cdot \vec{v}_2 = 0$. Allgemeiner gilt also $\vec{v}_i^\dagger \cdot \vec{v}_j = \delta_{i,j}$.
(Eigenvektoren verschiedener Eigenwerte (reell) sind orthogonal (bzw. orthonormal bei Normierung))

Über das Skalarprodukt für Wellenfunktionen lässt sich die Orthogonalität (Orthonormalität) wie folgt überprüfen:

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x\ \psi_n^*(\vec{x})\ \psi_m(\vec{x}) = \delta_{n,m}$$

Wir rechnen nun die Orthonormalität für die Wellenfunktion des unendlich tiefen Potentialtopfes nach. Dazu betrachten wir

$$\frac{2}{L} \int_0^L dx\ \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right)$$

Für $n = m$ gilt $\frac{2}{L} \int_0^L dx\ \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) = \frac{2}{L} \int_0^L dx\ \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = 1$ wegen der Normierung.

Für $n \neq m$ gilt

$$\frac{2}{L}\int_0^L dx \underbrace{\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right)}_{-\frac{1}{2}\left[\cos\left(\frac{n+m}{L}\pi x\right)-\cos\left(\frac{n-m}{L}\pi x\right)\right]} = -\frac{1}{L}\int_0^L dx\ \cos\left(\frac{n+m}{L}\pi x\right) + \frac{1}{L}\int_0^L dx\ \cos\left(\frac{n-m}{L}\pi x\right)$$

$$= -\frac{1}{L}\left(\frac{\sin\left(\frac{n+m}{L}\pi x\right)}{\frac{n+m}{L}\pi} - \frac{\sin\left(\frac{n-m}{L}\pi x\right)}{\frac{n-m}{L}\pi}\right)\Bigg|_0^L = 0$$

Nun betrachten wir die Superposition von Eigenzuständen. Dazu benötigen wir die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi}{L}x) \text{ mit } x \in [0, L] \\
E_n &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}n\right)^2 \\
\Psi_n(x,t) &= e^{\frac{-iE_nt}{\hbar}}\psi_n(x) \\
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_n(x,t) &= \widehat{H}(x)\Psi_n(x,t)
\end{aligned}$$

Die Superposition $\Psi(x,t) = A\sum_{n=1}^{\infty} c_n\Psi_n(x,t) = A\sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{\frac{-iE_nt}{\hbar}}\psi_n(x)$ ist Lösung der Schrödingergleichung.

Gegeben sei eine Anfangswellenfunktion $\Psi(x,0) = f(x) = A\sum_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n(x)$ und gesucht ist c_n. Das Multiplizieren von links mit $\psi_m^*(x)$ sowie das Integrieren liefert:

$$\int \psi_m^*(x)\ f(x)\ dx = A\sum_{n=1}^{\infty} c_n \underbrace{\int \psi_m^*(x)\ \psi_n(x)\ dx}_{\delta_{n,m}} = A\, c_m$$

$$\Rightarrow c_n = \int \psi_m^*(x)\ f(x)\ dx = \int \psi_m^*(x)\Psi(x,0)\ dx \text{ bis auf die Normierung}$$

$$\Rightarrow \Psi(x,t) = A\sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{\frac{-iE_nt}{\hbar}}\psi_n(x)$$

Nun möchten wir noch normieren:

$$\begin{aligned}
1 = \int dx\ |\Psi(x,t)|^2 &= A^2\int dx\ \left(\sum_{n=1}^{\infty} c_n^* e^{\frac{+iE_nt}{\hbar}}\psi_n^*(x)\right)\left(\sum_{m=1}^{\infty} c_m e^{\frac{-iE_mt}{\hbar}}\psi_m(x)\right) \\
&= A^2\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} c_n^* c_m e^{\frac{+iE_nt}{\hbar}}e^{\frac{-iE_mt}{\hbar}} \underbrace{\int dx\ \psi_n^*(x)\ \psi_m(x)}_{\delta_{n,m}} \\
&= A^2\sum_{n=1}^{\infty} c_n^* c_n = A^2\sum_{n=1}^{\infty}|c_n|^2
\end{aligned}$$

Also folgt

$$A = \sqrt{\frac{1}{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2}}$$

3.4 Die Potentialbarriere

$$V(x) = V_0\,\theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 \text{ (Bereich 1)} \\ V_0 & \text{für } x \geq 0 \text{ (Bereich 2)} \end{cases}$$

Betrachten wir zunächst die zeitfreie Schrödingergleichung in den beiden Bereichen.

Bereich 1 ($V(x) = 0, x < 0$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_E(x) = E\,\psi_E(x)$$
$$\frac{d^2}{dx^2}\psi_E(x) = -\underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2}}_{\sim\omega^2}\psi_E(x)$$

Dabei sei ω^2 aus der Schwingungsgleichung und man erhält:

$$\psi_E^{(1)}(x) = a\,e^{+i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + b\,e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}$$

Bereich 2 ($V(x) = V_0, x \geq 0$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_E(x) + V_0\psi_E(x) = E\,\psi_E(x)$$
$$\frac{d^2}{dx^2}\psi_E(x) = -\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}\psi_E(x)$$

Der Vorfaktor $-\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}$ auf der rechten Seite hat verschiedene Vorzeichen für $E > V_0$ und $E < V_0$.

Fall 1 ($E > V_0$):

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi_E(x) = -\underbrace{\frac{\overbrace{2m(E-V_0)}^{>0}}{\hbar^2}}_{\sim\omega^2}\psi_E(x)$$

$$\psi_E^{(2)}(x) = a'\,e^{+i\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}x} + b'\,e^{-i\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}x}$$

Fall 2 ($E < V_0$):

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi_E(x) = \frac{\overbrace{2m(V_0-E)}^{>0}}{\hbar^2}\psi_E(x)$$

Da wir wissen, dass $\frac{d^2}{dx^2}f(x) = +\omega^2 f(x)$ die Lösung $f(x) = Ae^{\omega x} + Be^{-\omega x}$ besitzt, folgt:

$$\psi_E^{(2)}(x) = a'\,e^{\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}x} + b'\,e^{-\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}x}$$

Grundlegende Eigenschaften der Lösungen

Nun möchten die Zeitabhängigkeit ins Spiel bringen.

Bereich 1:

$$\Psi_E^{(1)}(x,t) = \underbrace{a\, e^{\frac{-iEt}{\hbar}+i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}}_{(i)} + \underbrace{b\, e^{\frac{-iEt}{\hbar}-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}}_{(ii)}$$

Wir können (i) umschreiben in $a\,[\cos(-\frac{1}{\hbar}(Et-\sqrt{2mE}x))+i\sin(-\frac{1}{\hbar}(Et-\sqrt{2mE}x))]$ und möchten die Ausbreitung des Maximums betrachten (Argument 0 gesetzt).

$$-\frac{1}{\hbar}(Et-\sqrt{2mE}\,x_{max})=0 \Rightarrow x_{max}=\frac{E}{\sqrt{2mE}}\,t$$

Das heißt, x_{max} wächst mit t an, also läuft die Welle nach rechts.

Somit erhalten wir für (i) eine einlaufende und für (ii) eine reflektierte Welle.

Bereich 2:

Fall 1: $(E > V_0)$

$$\psi_E^{(2)}(x) = \underbrace{a'\, e^{+i\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}x}}_{\text{läuft nach rechts}} + \underbrace{b'\, e^{-i\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}x}}_{\text{läuft nach links}}$$

Fall 2: $(E < V_0)$

$$\psi_E^{(2)}(x) = \underbrace{a'\, e^{\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}x}}_{(iii)} + b'\, e^{-\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}x}$$

Da (iii) exponentiell anwachsend ist, ist (iii) auch nicht normierbar und somit muss $a' = 0$ gelten.

Somit erhalten wir die fertige Lösung mit unbekannten Amplituden:

$$x<0:\ \psi_E^{(1)}(x) = e^{ikx} + R\, e^{-ikx} \text{ mit } k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$x>0:\ \psi_E^{(2)}(x) = \begin{cases} T\, e^{iqx} \text{ mit } q=\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar} & \text{für } E>V_0 \\ T\, e^{-\kappa x} \text{ mit } \kappa=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} & \text{für } E<V_0 \end{cases}$$

Dabei bezeichnet R die relative Amplitude der reflektierten Welle und T die Amplitude der durchlaufenden (transmittierten) Welle.

Im Fall $x > 0$ und $E < V_0$, also $\psi_E(x) = T\, e^{-\kappa x}$, dringt die Wellenfunktion in die Potentialstufe ein. Es ist zu bemerken, dass im Limes $V_0 \to \infty$ die Eindringtiefe 0 ist, die Wellenfunktion also verschwindet.

Die Schrödingergleichung $\frac{d^2}{dx^2}\psi_E(x) = -\frac{2m}{\hbar}(E-V(x))\psi_E(x)$ liefert durch $-\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))$ die Unstetigkeitsstelle $x = 0$. Die zweite Ableitung ψ_E'' ist zwar unstetig bei $x = 0$, aber die erste Ableitung ψ_E' und die Wellenfunktion ψ_E sind stetig bei $x = 0$. Daraus können nun aber R und T berechnet werden.

Die Stetigkeit von ψ_E bei $x = 0$ liefert $\psi_E^{(1)}(0) = \psi_E^{(2)}(0)$, also

$$\psi_E^{(1)}(0) = 1 + R = T = \psi_E^{(2)}(0)$$

Die Stetigkeit von ψ'_E bei $x = 0$ liefert $\psi_E^{(1)\,\prime}(0) = \psi_E^{(2)\,\prime}(0)$, also

$$\psi_E^{(1)\,\prime}(0) = ik - ikR = \begin{cases} iqT & \text{für } E > V_0 \\ -\kappa T & \text{für } E < V_0 \end{cases} = \psi_E^{(2)\,\prime}(0)$$

Somit erhält man:

$$T = \begin{cases} k\frac{1-R}{q} & \text{für } E > V_0 \\ -ik\frac{1-R}{\kappa} & \text{für } E < V_0 \end{cases}$$

Durch Einsetzen in die zweite Gleichung folgt weiter:

$$1 + R = \begin{cases} k\frac{1-R}{q} & \text{für } E > V_0 \\ -ik\frac{1-R}{\kappa} & \text{für } E < V_0 \end{cases}$$

Also erhält man:

$$\begin{aligned} q + qR = k - kR \Rightarrow R(q+k) &= k - q \\ \Rightarrow R &= \frac{k-q}{k+q} && \text{für } E > V_0 \\ \kappa + \kappa R = -ik + ikR \Rightarrow R(\kappa + ik) &= -ik - \kappa \\ \Rightarrow R &= \frac{-ik-\kappa}{-ik+\kappa} = \frac{k-i\kappa}{k+i\kappa} && \text{für } E < V_0 \end{aligned}$$

Für T folgt dann:

$$T = 1 + R = \begin{cases} 1 + \frac{k-q}{k+q} = \frac{2k}{k+q} & \text{für } E > V_0 \\ 1 + \frac{k-i\kappa}{k+i\kappa} = \frac{2k}{k+i\kappa} & \text{für } E < V_0 \end{cases}$$

Endresultat

$$E < V_0 : \ \psi_E(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R\, e^{-ikx} & \text{für } x < 0 \\ T\, e^{-\kappa x} & \text{für } x \geq 0 \end{cases}$$

$$\text{mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, R = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}, T = \frac{2k}{k + i\kappa}$$

$$E > V_0 : \ \psi_E(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R\, e^{-ikx} & \text{für } x < 0 \\ T\, e^{iqx} & \text{für } x \geq 0 \end{cases}$$

$$\text{mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, q = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}, R = \frac{k - q}{k + q}, T = \frac{2k}{k + q}$$

Die zeitabhängige Lösung ist dann gegeben durch:

$$\Psi_E(x,t) = N\, e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \psi_E(x)$$

Dabei ergibt sich N aus der Normierung, also aus $\int\limits_{\mathbb{R}} dx\ |\Psi_E(x,t)|^2 = 1$.

Weitere Lösungen ergeben sich durch Linearkombination:

$$\Psi(x,t) = N \int dE\ f(E)\ \Psi_E(x,t)$$

Stromdichte

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch $\rho(\vec{x},t) = |\Psi(\vec{x},t)|^2 = \Psi(\vec{x},t)^*\ \Psi(\vec{x},t)$.

Die Änderungsrate ist dann:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x},t) = \left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t)^*\right)\ \Psi(\vec{x},t) + \Psi(\vec{x},t)^*\ \left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t)\right)$$

Aus der Schrödingergleichung $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = [-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(x)]\Psi(\vec{x},t)$ folgt

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = \frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(x)\right]\Psi(\vec{x},t)$$

Also folgt weiter:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x},t) &= \left(-\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(x)\right]\Psi(\vec{x},t)^*\right)\Psi(\vec{x},t) + \Psi(\vec{x},t)^*\left(\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(x)\right]\Psi(\vec{x},t)\right) \\
&= -\frac{i\hbar}{2m}\left[(\vec{\nabla}^2\Psi(\vec{x},t)^*)\Psi(\vec{x},t) - \Psi(\vec{x},t)^*(\vec{\nabla}^2\Psi(\vec{x},t))\right] \\
&\text{aufgrund der Produktregel lässt sich } \vec{\nabla} \text{ herausheben} \\
&= \vec{\nabla}\frac{-i\hbar}{2m}\left[(\vec{\nabla}\Psi(\vec{x},t)^*)\Psi(\vec{x},t) - \Psi(\vec{x},t)^*(\vec{\nabla}\Psi(\vec{x},t))\right]
\end{aligned}$$

Dadurch gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x},t) + \vec{\nabla}\vec{j}(\vec{x},t) = 0 \ \text{ mit } \ \vec{j}(\vec{x},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi(\vec{x},t)^*(\vec{\nabla}\Psi(\vec{x},t)) - (\vec{\nabla}\Psi(\vec{x},t)^*)\Psi(\vec{x},t)\right]$$

Dabei bezeichnet $\vec{j}$ die Wahrscheinlichkeitsstromdichte. Die lässt sich aus $\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x},t)dV = -\vec{\nabla}\vec{j}(\vec{x},t)dV$ herleiten (Divergenz, Nettodurchfluss durch Oberfläche).

$$\begin{aligned}
j_{einfallend} = j_e &= \frac{\hbar}{2mi}\left[e^{-ikx}\left(\frac{d}{dx}e^{ikx}\right) - \left(\frac{d}{dx}e^{-ikx}\right)e^{ikx}\right] = \frac{\hbar}{2mi}\,2ik = \frac{\hbar k}{m} \\
j_{reflektiert} = j_r &= \frac{\hbar}{2mi}\left[R^*e^{ikx}\left(\frac{d}{dx}Re^{-ikx}\right) - \left(\frac{d}{dx}R^*e^{ikx}\right)Re^{-ikx}\right] = -\frac{\hbar k}{m}|R|^2 \\
j_{transmittiert} = j_t &= \begin{cases} \frac{\hbar}{2mi}|T|^2\left[e^{-iqx}\left(\frac{d}{dx}e^{iqx}\right) - \left(\frac{d}{dx}e^{-iqx}\right)e^{iqx}\right] = \frac{\hbar q}{m}|T|^2 & \text{für } E > V_0 \\ \frac{\hbar}{2mi}|T|^2\left[e^{-\kappa x}\left(\frac{d}{dx}e^{-\kappa x}\right) - \left(\frac{d}{dx}e^{-\kappa x}\right)e^{-\kappa x}\right] = 0 & \text{für } E < V_0 \end{cases}
\end{aligned}$$

Betrachten wir nun zuerst den Fall $E < V_0$.

$$\frac{j_r}{j_e} = |R|^2 = \left|\frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}\right|^2 = 1$$
$$\frac{j_t}{j_e} = 0$$

Also wird alles reflektiert wie in der klassischen Mechanik.

Nun betrachten wir den Fall $E > V_0$.

$$\frac{j_r}{j_e} = |R|^2 = \left|\frac{k - q}{k + q}\right|^2 < 1 \text{ und } \left|\frac{k - q}{k + q}\right|^2 \geq 0$$

Es wird also immer ein Teil reflektiert.

3.5 Der quantenmechanische Tunneleffekt

Wir beschränken uns auf den Fall $E < V_0$.

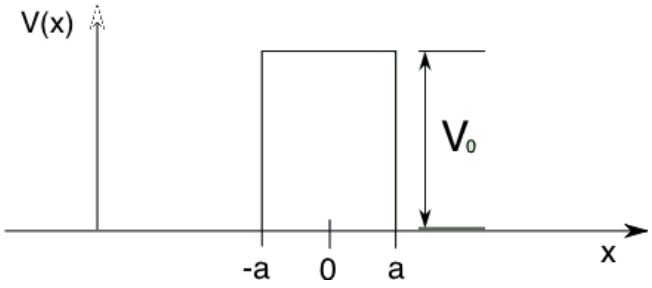

Abbildung 3.3: Potentialbarriere

Betrachten wir nun die drei Bereiche:

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & \text{für } x < -a \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & \text{für } -a \leq x \leq a \\ Te^{ikx} & \text{für } x > a \end{cases}$$
$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

Zunächst betrachten wir die Anschlussbedingungen bei $x = a$:

$$\psi : Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} = Te^{ika}$$
$$\psi' : \kappa\left(Ce^{\kappa a} - De^{-\kappa a}\right) = ikTe^{ika}$$
$$Ce^{\kappa a} - De^{-\kappa a} = \frac{ik}{\kappa}Te^{ika}$$

$$\psi + \psi' : 2Ce^{\kappa a} = \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) Te^{ika}, \text{ also } C = \frac{T}{2}\left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) e^{ika-\kappa a}$$
$$\psi - \psi' : D = \frac{T}{2}\left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) e^{ika+\kappa a}$$

Nun betrachten wir die Anschlussbedingungen bei $x = -a$:

$$\begin{aligned}
\psi &: e^{-ika} + Re^{ika} = Ce^{-\kappa a} + De^{\kappa a} \\
\psi' &: -ik\left(e^{-ika} - Re^{ika}\right) = -\kappa\left(Ce^{-\kappa a} - De^{\kappa a}\right) \\
&\quad e^{-ika} - Re^{ika} = \frac{\kappa}{ik}\left(Ce^{-\kappa a} - De^{\kappa a}\right)
\end{aligned}$$

$$\psi + \psi' : 2e^{-ika} = \left(1 + \frac{\kappa}{ik}\right) Ce^{-\kappa a} + \left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right) De^{\kappa a}$$

C und D einsetzen

$$2e^{-ika} = 2Te^{ika}\left[\cosh(2\kappa a) + i\frac{\epsilon}{2}\sinh(2\kappa a)\right]$$
$$T = \frac{e^{-2ika}}{\cosh(2\kappa a) + i\frac{\epsilon}{2}\sinh(2\kappa a)} \text{ mit } \epsilon = \frac{\kappa^2 - k^2}{\kappa k}$$

Betrachten wir die Stromdichten:

$$j_{einfallend} = j_e = \frac{\hbar}{2mi}\left[e^{-ikx}\left(\frac{d}{dx}e^{ikx}\right) - \left(\frac{d}{dx}e^{-ikx}\right)e^{ikx}\right] = \frac{\hbar}{2mi}\,2ik = \frac{\hbar k}{m}$$
$$j_{auslaufend} = j_a = \frac{\hbar}{2mi}|T|^2\left[e^{-ikx}\left(\frac{d}{dx}e^{ikx}\right) - \left(\frac{d}{dx}e^{-ikx}\right)e^{ikx}\right] = \frac{\hbar k}{m}|T|^2$$

Für die Durchlässigkeitswahrscheinlichkeit ergibt sich:

$$\frac{j_a}{j_e} = \frac{\frac{\hbar k}{m}|T|^2}{\frac{\hbar k}{m}} = |T|^2 = \frac{1}{1 + (1 + (\frac{\epsilon}{2})^2)\sinh^2(2\kappa a)}$$

Nun möchten wir den Grenzfall einer hohen und breiten Barriere betrachten, also $V_0 \gg E$, $a \gg 1$:
Mit $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$ und $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ folgt

$$\begin{aligned}
\sinh(2\kappa a) &= \frac{e^{2\kappa a} - e^{-2\kappa a}}{2} \\
&= \frac{e^{2\kappa a}}{2} \text{ für } \kappa a \gg 1 \\
|T|^2 &\sim \frac{1}{1 + (1 + (\frac{\epsilon}{2})^2)(\frac{e^{2\kappa a}}{2})^2} \sim \frac{1}{(1 + \frac{\epsilon^2}{4})\frac{1}{4}e^{4\kappa a}} = \frac{4}{1 + \frac{\epsilon^2}{4}}\, e^{-4\kappa a}
\end{aligned}$$

$$\text{Mit } \epsilon = \frac{\kappa^2 - k^2}{\kappa k} = \frac{\left(\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right)^2}{\left(\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}\right)\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right)} = \frac{2m(V_0 - E) - 2mE}{2m\sqrt{(V_0 - E)E}} = \frac{(V_0 - E) - E}{\sqrt{(V_0 - E)E}}$$

$$\text{folgt } \epsilon^2 = \left(\frac{V_0 - 2E}{\sqrt{(V_0 - E)E}}\right)^2 = \frac{V_0^2 - 4V_0E + 4E^2}{(V_0 - E)E} = \frac{V_0^2 - 4E(V_0 - E)}{(V_0 - E)E}$$

Somit folgt für $|T|^2$ weiter:

$$
\begin{aligned}
|T|^2 &\sim \frac{16}{4+\epsilon^2}\, e^{-4\kappa a} = \frac{16}{4+\frac{V_0^2-4E(V_0-E)}{(V_0-E)E}} e^{-4\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}a} \\
&= \frac{16(V_0-E)E}{4(V_0-E)E+V_0^2-4E(V_0-E)}\, e^{-4\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}a} = \frac{16(V_0-E)E}{V_0^2}\, e^{-4\sqrt{2m(V_0-E)}\frac{a}{\hbar}} \\
&= e^{-4\sqrt{2m(V_0-E)}\frac{a}{\hbar}+ln(\frac{16(V_0-E)E}{V_0^2})} \\
|T|^2 &\sim e^{-4\sqrt{2m(V_0-E)}\frac{a}{\hbar}}
\end{aligned}
$$

Daraus lässt sich nun ablesen, dass auch die Masse m von Bedeutung ist.

Der Alpha-Zerfall, also die spontane Emission von Helium-Kernen, kann quantenmechanisch mit Hilfe des Tunneleffekts verstanden werden.

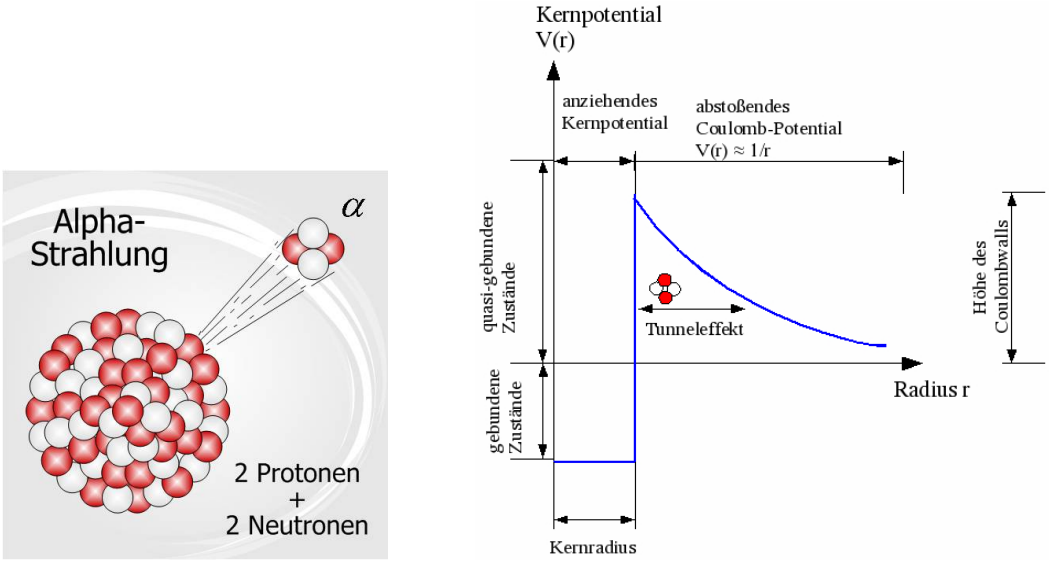

Abbildung 3.4: Alpha-Zerfall

Beim Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscope) wird eine Messsonde sehr nahe (etwa 1 nm) an der zu untersuchenden Probe entlanggeführt. Zwischen Sonde und Probe wird eine schwache Spannung angelegt. Bei der Bewegung der Sonde wird diese vertikal nachjustiert, so dass immer ein konstanter Tunnelstrom fließt. Dadurch beweget sich die Sonde immer in einem festen Abstand zur Probe und die Bewegung der Sonde in allen drei Richtungen kann in ein Bild des Objekts umgerechnet werden.

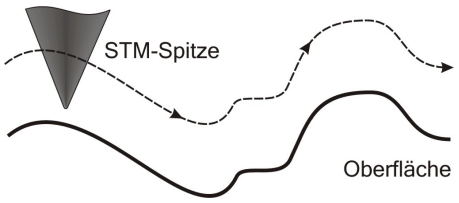

Abbildung 3.5: Rastertunnelmikroskop

Kapitel 4

Drehimpuls, Wasserstoffproblem und Spin

4.1 Der Drehimpuls in der Quantenmechanik

Für den Drehimpuls gilt $\widehat{L} = \widehat{x} \times \widehat{p}$ mit $\widehat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$. Somit gilt in weiterer Folge:

$$\widehat{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{x} \times \vec{\nabla} \text{ bzw. } \widehat{L}_i = \frac{\hbar}{i} \epsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k}$$

Ein wichtiges Hilfsmittel sind die Kugelkoordinaten, die wie folgt definiert sind:

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} r \sin\theta \cos\varphi \\ r \sin\theta \sin\varphi \\ r \cos\theta \end{pmatrix} \text{ mit } \begin{array}{l} r : 0 \to \infty \\ \theta : 0 \to \pi \\ \varphi : 0 \to 2\pi \end{array}$$

Somit erhält man ein lokales Koordinatensystem im Punkt mit $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi$, wobei folgendes gilt:

$$\vec{x} = r\, \vec{e}_r \text{ mit } \vec{e}_r \times \vec{e}_\theta = \vec{e}_\varphi, \vec{e}_\theta \times \vec{e}_\varphi = \vec{e}_r, \vec{e}_\varphi \times \vec{e}_r = \vec{e}_\theta$$

Somit folgt für $\vec{\nabla}$ und in weiterer Folge für Δ:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} &= \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

Für $\vec{x} \times \vec{\nabla}$ folgt somit:

$$\begin{aligned} \vec{x} \times \vec{\nabla} &= r\vec{e}_r \times \left(\vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= \underbrace{r\vec{e}_r \times \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r}}_{=0} + r \underbrace{\vec{e}_r \times \vec{e}_\theta}_{\vec{e}_\varphi} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + r \underbrace{\vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi}_{-\vec{e}_\theta} \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ &= \vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \vec{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

Für $\widehat{L}$ folgt daher:

$$\widehat{L} = \frac{\hbar}{i}\,\vec{x}\times\vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i}\left(\vec{e}_\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \vec{e}_\theta\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

Mit $\vec{e}_\theta = \begin{pmatrix}\cos\theta\cos\varphi\\ \cos\theta\sin\varphi\\ -\sin\theta\end{pmatrix}$ und $\vec{e}_\varphi = \begin{pmatrix}-\sin\varphi\\ \cos\varphi\\ 0\end{pmatrix}$ folgt

$$\widehat{L} = \frac{\hbar}{i}\begin{pmatrix}-\sin\varphi\\ \cos\varphi\\ 0\end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\hbar}{i}\frac{1}{\sin\theta}\begin{pmatrix}\cos\theta\cos\varphi\\ \cos\theta\sin\varphi\\ -\sin\theta\end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Für die partiellen Ableitungen folgt:

$$\begin{aligned}\widehat{L}_x &= \frac{\hbar}{i}\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \widehat{L}_y &= \frac{\hbar}{i}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \widehat{L}_z &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}$$

Für $\widehat{L}^2$ folgt:

$$\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

4.2 Zentralpotentiale

Wir betrachten $V(\vec{x}) = V(r)$ mit $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$.

$$\begin{aligned}\widehat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})\\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right) + V(r)\\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2m}\frac{1}{r^2}\widehat{L}^2 + V(r)\end{aligned}$$

Nun möchten wir die zeitfreie Schrödingergleichung für $\widehat{H}$ lösen, also die folgende Eigenwertgleichung:

$$\widehat{H}\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$$

Dazu verwenden wir den Ansatz

$$\psi(\vec{x}) = \varphi_\ell(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

mit den Kugel(flächen)funktionen $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$, welche Eigenfunktionen des Operators $\widehat{L}^2$ sind, sodass folgendes gilt:

$$\widehat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \underbrace{\lambda(\ell,m)}_{\in\mathbb{C}}\,Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

Durch Einsetzen des Ansatzes in die zeitfreie Schrödingergleichung erhält man:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)\right)\varphi_\ell(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)+\varphi_\ell(r)\frac{1}{2m}\frac{1}{r^2}\widehat{L}^2Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=$$
$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)\right)+\frac{1}{2m}\frac{1}{r^2}\lambda(\ell,m)\right]\varphi_\ell(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=E\varphi_\ell(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

Somit verbleibt folgende einfache Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2m}\frac{1}{r^2}\lambda(\ell,m)+V(r)\right]\varphi_\ell(r)=E\varphi_\ell(r)$$

Wenn wir $\varphi_\ell(r)=\frac{1}{r}u_\ell(r)$ setzen, erhalten wir die Radialgleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{1}{2m}\frac{1}{r^2}\lambda(\ell,m)+V(r)\right]u_\ell(r)=Eu_\ell(r)$$

Wir erhalten also folgende Schritte zur Lösung der zeitfreien Schrödingergleichung:

1. Löse das Eigenwertproblem für $\widehat{L}^2$ und erhalte $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$.
2. Löse die Radialgleichung und erhalte $u_\ell(r)$.
3. Setze $\psi(\vec{x})=\psi(r,\theta,\varphi)=u_\ell(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$.

4.3 Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators $\widehat{L}^2$

Wir betrachten die Gleichung:

$$\widehat{L}^2Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=\lambda(\ell,m)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

Die Kugelflächenfunktionen sind gegeben durch:

$$Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}P_\ell^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$
$$P_\ell^m(x)=\frac{(-1)^m}{2^\ell\ell!}(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}}(x^2-1)^\ell$$

Dabei nennt man $P_\ell^m(x)$ die assoziierten Legendre-Polynome.

Aus der Gleichung

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=-\ell(\ell+1)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

folgt

$$\lambda(\ell,m)=\hbar^2\ell(\ell+1)$$

und somit

$$\widehat{L}^2Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=\hbar^2\ell(\ell+1)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)\text{ für }\ell=0,1,2,\ldots\text{ und }m=-\ell,-(\ell-1),\ldots,0,1,\ldots,\ell$$

Die Kugelfunktionen erfüllen aber auch noch eine zweite Eigenwertgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = imY_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

Wegen $\widehat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ folgt somit:

$$\widehat{L}_z Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \hbar m Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

Die z-Komponente des Drehimpulses nimmt für $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ die Werte $m\hbar = m = 0, \pm1, \ldots, \pm\ell$ an. Also nehmen $\widehat{L}^2$ und $\widehat{L}_z^2$ in der Quantenmechanik nur diskrete Werte an.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Orthogonalitätsrelation:

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \ \sin\theta \, Y^*_{\ell m}(\theta,\varphi)\, Y_{\ell' m'}(\theta,\varphi) = \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}$$

Weiters gilt:

$$Y_{\ell,-m}(\theta,\varphi) = (-1)^m \, Y^*_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

Die niedrigsten Kugelfunktionen sind:

$$\ell = 0, m = 0 : Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\ell = 1, m = 0, \pm1 : Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$\ell = 2, m = 0, \pm1, \pm2 : Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1), Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{i\varphi}, Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{2i\varphi}$$

4.4 Radialgleichung

Setze $\lambda(\ell, m) = \hbar^2\ell(\ell+1)$ ein, und erhalte für die Radialgleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\ell(\ell+1) + V(r)\right] u_\ell(r) = E u_\ell(r)$$

Dabei verwenden wir $V(r) = -\frac{ze^2}{r}$ mit Kernladungszahlen $z = 1, 2, 3, \ldots$ (Coulomb-Potential).
Weiters verwenden wir die natürlichen Einheiten:

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \sim 0,53 \text{ Å} = 5,3 \cdot 10^{-11} \ m \text{ (Bohr'scher Radius)}$$

$$E_{at} = \frac{e^2}{a_B} = m_e c^2 \alpha^2 \sim 27,2 \ eV \text{ (atomare Energieeinheit)}$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137} \text{ (Feinstrukturkonstante)}$$

Die Radialgleichung mit a_B^2 multipliziert und durch $-\frac{\hbar^2}{2m}$ geteilt ergibt die Laguerre Differentialgleichung:

$$\left(\frac{d}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2z}{\rho} + 2\epsilon\right) w_\ell(\rho) = 0$$

mit $\rho = \frac{r}{a_B}, \epsilon = \frac{E}{E_{at}}$ und $w_\ell(\rho) = u_\ell(a_B\rho)\ (= u_\ell(r)),$ wobei ρ und ϵ dimensionslos sind

Diese Gleichung wird nun mittels Potenzreihenansatz gelöst und wir erhalten:

$$w_\ell(\rho) = A v_{\ell,n}(2\gamma\rho)\,(2\gamma\rho)^{\ell+1} e^{-\gamma(2\gamma\rho)}$$

mit $\gamma = \sqrt{-2\epsilon}$ und $v_{\ell,n}(x) = L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(x) = \sum_{k=0}^{n-\ell-1} \binom{n+\ell}{n-\ell-1-k} \frac{(-1)^k}{k!} x^k$ (Laguerre Polynome)

sowie

$$\epsilon_n = -\frac{z^2}{2n^2} \text{ mit } n = 1, 2, 3, \ldots$$

Für die Eigenfunktion (Wellenfunktion) des Wasserstoffproblems ergibt sich:

$$\psi_{n\ell m}(\vec{x}) = \sqrt{\frac{z^3}{a_B^3}}\,\frac{2}{n^2}\,\sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}}\left(\frac{2zr}{na_B}\right)^\ell L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}\left(\frac{2zr}{na_B}\right)\, e^{-\frac{zr}{na_B}}\, Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

$$E_n = -\frac{e^2}{a_B}\frac{z^2}{2n^2}$$

n	$=$	$1, 2, 3, \ldots$	Hauptquantenzahl
ℓ	$=$	$0, 1, 2, \ldots, n-1$	Drehimpulsquantenzahl
m	$=$	$-\ell, -(\ell-1), \ldots, 0, 1, \ldots, \ell$	z-Komponente des Drehimpulses

Es gelten folgende Gleichungen:

$$\widehat{H}\psi_{n\ell m} = E_n \psi_{n\ell m}$$
$$\widehat{L}^2\psi_{n\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell+1)\psi_{n\ell m}$$
$$\widehat{L}_z\psi_{n\ell m} = \hbar m \psi_{n\ell m}$$

Spektroskopische Notation

$$\ell = 0 \Leftrightarrow s, \ell = 1 \Leftrightarrow p, \ell = 2 \Leftrightarrow d, \ell = 3 \Leftrightarrow f$$

Der Entartungsgrad bei festgehaltenem n ergibt sich durch:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1) = \frac{2n(n-1)}{2} + n = n^2$$

Übersicht:

$n=1$	$\ell=0$	$m=0$	$1s$	1-fach entartet, E_1
$n=2$	$\ell=0$	$m=0$	$2s$	4-fach entartet,
	$\ell=1$	$m=-1,0,+1$	$2p$	E_2
$n=3$	$\ell=0$	$m=0$	$3s$	
	$\ell=1$	$m=-1,0,+1$	$3p$	9-fach entartet, E_3
	$\ell=2$	$m=-2,-1,0,+1,+2$	$3d$	

Die Orthogonalität von Wellenfunktionen führt zu:

$$\int d^3x\; \psi(\vec{x})^*_{n\ell m}\; \psi(\vec{x})_{n'\ell'm'} = \delta_{nn'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}$$

Für die Übergänge zwischen unterschiedlichen Niveaus betrachten wir die Energiedifferenz:

$$\Delta E = \frac{e^2}{a_B}\frac{z^2}{2}\left|\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right| = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Für } h = \hbar 2\pi \text{ folgt damit } \frac{1}{\lambda} = R_H\left|\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right| \text{ mit } R_H = \frac{m_e e^4 z^2}{4\pi\hbar^3 c} \sim 1,1 \cdot 10^7 m^{-1}$$

$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \ldots$ Lyman Serie
$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \ldots$ Balmer Serie
$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \ldots$ Paschen Serie

4.5 Spin

Bei festem ℓ gibt es $2\ell + 1$ Einstellungen für L_z. Somit stellt sich die Frage, ob $\ell = \frac{1}{2}$ gewählt werden kann, sodass man $m_z = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ erhält.

Beim Stern-Gerlach-Versuch hatten wir das magnetische Moment $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = g\frac{e}{2mc}\vec{S}$$

Dabei bezeichnet $g \sim 2$ den dimensionslosen Landé-Faktor. Der Operator $\vec{S}$ hat die Dimension des Drehimpulses (Länge $\times$ Impuls). Wir wollen $\vec{S}$ analog zum Drehimpuls konstruieren, sodass die z-Komponente S_z genau 2 Einstellungen besitzt:

$$S_z = m\hbar,\ m = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Dazu betrachten wir zunächst algebraische Eigenschaften des Drehimpulses unter Verwendung des wichtigen Hilfsmittels der Kommutatoren:

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}$$

Beispiele:

$$[\widehat{x}_i, \widehat{x}_j] = x_i x_j - x_j x_i = 0$$

$$[\widehat{p}_i, \widehat{p}_j] = -\hbar^2\left(\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j}\frac{\partial}{\partial x_i}\right) = 0$$

$$[\widehat{x}_i, \widehat{p}_j] = x_i\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_j}x_i = i\hbar\delta_{ij}$$

Diese Relationen werden auch *Kanonische Vertauschungsrelationen* genannt.

Für den Drehimpulsoperator $\widehat{\vec{L}} = \vec{x} \times \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ mit $\widehat{L}_i = \frac{\hbar}{i}\epsilon_{ijk}\, x_j \frac{\partial}{\partial x_k}$ folgt somit die *'Essenz'* der algebraischen Eigenschaften von $\widehat{\vec{L}}$:

$$[\widehat{L}_i, \widehat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\widehat{L}_k$$

Zum Beispiel gilt $[\widehat{L}_1, \widehat{L}_2] = i\hbar\widehat{L}_3$.

Wir wollen also einen Spin-Operator $\widehat{\vec{S}}$, dessen Komponenten die Relationen

$$[\widehat{S}_i, \widehat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\widehat{S}_k \tag{4.1}$$

erfüllen und dessen z-Komponente $\widehat{S}_z \equiv \widehat{S}_3$ die Eigenwerte $\pm\hbar\frac{1}{2}$ hat.
Die Eigenzustände des Operators $\widehat{S}_z$ werden angeschrieben als

$$\chi_{+\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, |\chi_{\pm\frac{1}{2}}| = 1, \chi_{+\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} = 0$$

Mit der Forderung der Erfüllung der Gleichungen

$$\widehat{S}_3\,\chi_{+\frac{1}{2}} = \widehat{S}_3\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\,\chi_{+\frac{1}{2}}$$
$$\widehat{S}_3\,\chi_{-\frac{1}{2}} = \widehat{S}_3\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\,\chi_{-\frac{1}{2}}$$

erhält man

$$\widehat{S}_3 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix} (= \widehat{S}_z)$$

$\widehat{S}_1$ und $\widehat{S}_2$ werden mit der Forderung (4.1) bestimmt. Daraus ergibt sich die folgende mögliche Lösung

$$\widehat{S}_1 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_1$$
$$\widehat{S}_2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_2$$
$$\widehat{S}_3 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_3$$

bzw.

$$\widehat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} \text{ mit } \sigma_1 = \begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}$$

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ werden auch Pauli-Matrizen genannt. Für diese gelten folgende Eigenschaften:

$$[\sigma_i, \sigma_j] = i\epsilon_{ijk}2\sigma_k$$
$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = I_2 \text{ (= Einheitsmatrix)}$$

Daraus folgt:

$$\widehat{\vec{S}}^{\,2} = \widehat{S}_1^2 + \widehat{S}_2^2 + \widehat{S}_3^2 = \frac{\hbar^2}{4}\sigma_1^2 + \frac{\hbar^2}{4}\sigma_2^2 + \frac{\hbar^2}{4}\sigma_3^2 = \frac{3\hbar^2}{4}I_2$$
$$= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 I_2$$

Die Eigenwerte von $\widehat{\vec{S}}^{\,2}$ sind dann $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2$ und die Eigenwerte von $\widehat{S}_z$ sind $\pm\frac{1}{2}\hbar$.
Wir erhalten also das gleiche wie bei $\widehat{\vec{L}}$ nur mit $\ell = \frac{1}{2}$.

Teilchen mit halbzahligem Spin nennt man Fermionen: Elektron, Proton, Neutron, Baryonen (aus 3 Quarks, mit Anregungen auch $\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots$) usw.
Teilchen mit ganzzahligem Spin nennt man Bosonen: Photonen, Mesonen (aus Quark und Antiquark) usw.

Spin-Statistik Theorem (aus relativistischer Quantenfeldtheorie)
Bei Fermionen kann jeder Zustand nur einfach besetzt sein (Pauli-Prinzip).
Bei Bosonen können beliebig viele Teilchen im gleichen Zustand sein (z.B. Laser).

Konsequenz

Jeder Zustand $\psi_{n\ell m}$ im Wasserstoffproblem kann mit maximal 2 Elektronen besetzt sein:
1 Spin up, 1 Spin down.

1s Schale mit max. 2 Elektronen
2s Schale mit max. 2 Elektronen
2p Schale mit max. 6 Elektronen
$\vdots$

Die Gesamtwellenfunktion im Wasserstoffproblem ist dann

$$\psi_{n\ell m}\, \chi_s$$

mit $n = 1, 2, \ldots$; $\ell = 0, 1, \ldots, n$; $m = -\ell, \ldots, 0, \ldots, +\ell$; $s = \pm\frac{1}{2}$.