

Skript zur  
Quantenmechanik I

---

Prof. Dr. Martin Holthaus

umgesetzt von | Björn Ahrens  
Guido Bartl  
Jan Behrends  
Sebastian Meier  
Stefan Trotzky

Für Martin.

---

*Das Skript entstand im Laufe der Vorlesung „Quantenmechanik I“ an der  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Wintersemester 02/03  
aus dem Manuskript des Dozenten und studentischen Vorlesungsmitschriften.  
Die Urheberrechte liegen bei dem Dozenten.  
1. korrigierte Auflage*

## Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung</b>	<b>5</b>
I.1	Unzulänglichkeiten der klassischen Physik . . . . .	5
I.1.1	Hohlraumstrahlung . . . . .	5
I.1.2	Der photoelektrische Effekt . . . . .	6
I.1.3	Beugung von Elektronen an Kristallen . . . . .	8
I.2	Das Doppelspaltexperiment . . . . .	8
I.3	Die Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen . . . . .	10
I.3.1	Begründung der Schrödinger-Gleichung . . . . .	10
I.3.2	Impulsdarstellung und zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion . .	13
I.4	Operatoren im Hilbertraum, die Unschärferelation . . . . .	14
I.4.1	Erwartungswerte, Orts- und Impulsoperator . . . . .	15
I.4.2	Lineare Operatoren . . . . .	17
I.4.3	Kommutatoren und die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	17
I.4.4	Hermitesche und selbstadjungierte Operatoren . . . . .	19
I.5	Die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung in einem Potential $V$ . . . . .	21
I.5.1	Wahrscheinlichkeitsdichte und Kontinuitätsgleichung . . . . .	22
I.5.2	Zeitableitung des Erwartungswerts . . . . .	23
I.5.3	Kombinierte Phasen-Eich-Transformation . . . . .	23
I.6	Die stationäre Schrödinger-Gleichung . . . . .	25
I.6.1	Eigenschaften der Energieeigenwerte und Eigenzustände . . . . .	27
<b>II</b>	<b>Anwendungen: Eindimensionale Probleme</b>	<b>30</b>
II.1	Der harmonische Oszillator . . . . .	30
II.2	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren . . . . .	36
II.2.1	Algebraische Konstruktion des Oszillatorspektrums . . . . .	37
II.2.2	Zusammenfassung . . . . .	39
II.3	Der Tunneleffekt in einem Doppelmuldenpotential . . . . .	39
II.3.1	Bestimmung der transzendenten Gleichungen . . . . .	41
II.3.2	Näherung für große Energien . . . . .	42
II.3.3	Näherung für kleine Energien . . . . .	43
II.3.4	Tunneleffekt und Tunnelaufspaltung . . . . .	45
II.4	Die Potentialschwelle . . . . .	47
II.4.1	Berechnung der Transfermatrix . . . . .	49
II.4.2	Reflexions- und Transmissionswahrscheinlichkeit . . . . .	50
II.5	Periodische Potentiale, Bloch-Wellen . . . . .	51
II.6	Streuzustände und Resonanzen . . . . .	57
II.6.1	Bindungszustände . . . . .	57
II.6.2	Streuzustände und Transmissionswahrscheinlichkeit . . . . .	59
II.6.3	Resonanzen . . . . .	60

---

<b>III Der Bahndrehimpuls und zentralsymm. Potentiale</b>	<b>66</b>
III.1 Eigenschaften des Drehimpulsoperators . . . . .	66
III.2 Algebraische Konstruktion der Drehimpuls-Eigenwerte . . . . .	69
III.3 Der Bahndrehimpulsoperator in Polarkoordinaten . . . . .	72
III.4 Die radiale Schrödinger-Gleichung . . . . .	75
III.4.1 Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung . . . . .	77
III.4.2 Der sphärische Potentialtopf . . . . .	78
III.5 Das Wasserstoff-Atom . . . . .	80
III.5.1 Bestimmung der Bindungszustände . . . . .	81
III.5.2 Vergleich mit dem Morse-Oszillator . . . . .	83
III.5.3 Die Laguerresche Differentialgleichung . . . . .	84
III.6 Der Runge-Lenz-Vektor in der Quantenmechanik . . . . .	86
<b>IV Störungstheorie</b>	<b>90</b>
IV.1 Zustandsvektoren und „bra-ket“-Schreibweise . . . . .	90
IV.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie . . . . .	92
IV.2.1 Herleitung der Störungsterme bis zur zweiten Ordnung . . . . .	94
IV.2.2 Renormierung der gestörten Wellenfunktion . . . . .	96
IV.3 Störungstheorie für entartete Zustände . . . . .	97
IV.4 Störungstheorie für fast entartete Zustände . . . . .	98
IV.4.1 Weak Binding Approximation im periodischen Potential . . . . .	100
IV.5 Brillouin-Wigner-Störungstheorie und Ritzsches Variationsprinzip . . . . .	103
IV.5.1 Brillouin-Wigner-Störungsreihe . . . . .	103
IV.5.2 Ritzsches Variationsverfahren . . . . .	104
IV.6 Die Bilder der zeitlichen Entwicklung . . . . .	105
IV.6.1 Heisenberg- und Schrödinger-Bild . . . . .	105
IV.6.2 Zeitabhängige Hamilton-Operatoren und Wechselwirkungsbild . . . . .	107
IV.7 Zeitabhängige Störungstheorie . . . . .	112
IV.7.1 Streuexperiment und differentieller Wirkungsquerschnitt . . . . .	113

# I Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung

## I.1 Unzulänglichkeiten der klassischen Physik

### I.1.1 Hohlraumstrahlung

Versucht man die spektrale Energiedichte der Strahlung in einem Hohlraum mit der Temperatur  $T$  auszurechnen, reicht die klassische Physik nicht mehr aus.

Man denke sich einen kubischen Hohlraum der Kantenlänge  $L$ , dessen Wände von innen ideal verspiegelt seien. Auf Grund der Randbedingungen können sich nur stehende Wellen parallel zu den Kanten ausbilden, deren Wellenlänge  $\lambda$  der Bedingung  $L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  genügen. Diese Wellenlängen entsprächen Wellenzahlen von  $k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{\pi}{L} n$ . Die möglichen Moden des elektromagnetischen Feldes werden also durch Wellenvektoren der Form  $\vec{k} = \frac{\pi}{L} \vec{n}$  gekennzeichnet, wobei die Komponenten des Vektors  $\vec{n}$  natürliche Zahlen sind. Zwischen zwei Wellenzahlen  $k = |\vec{k}|$  und  $k + dk$  liegen daher

$$\begin{aligned} dN &= \frac{1}{8} \frac{\text{Volumen der Kugelschale im } k\text{-Raum}}{\text{Volumen einer Mode im } k\text{-Raum}} \\ &= \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{2} \frac{k^2 dk}{\pi^2} \end{aligned} \quad (\text{I.1.1})$$

Schwingungsmoden. Der Faktor  $\frac{1}{8}$  kommt daher, dass nur der positive Oktant des  $k$ -Raums berücksichtigt wird.

Für elektromagnetische Wellen im Vakuum gilt die Dispersionsrelation<sup>1</sup>  $\omega = ck$ . Zwischen den Frequenzen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  liegen also

$$dN = \frac{V}{2} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (\text{I.1.2})$$

Schwingungsmoden. Jede dieser Moden entspricht wegen der zwei transversalen Polarisationsrichtungen elektromagnetischer Wellen zwei harmonischen Oszillatoren. Ein klassischer Oszillator in Kontakt mit einem „Wärmebad“ der Temperatur  $T$  trägt im Mittel die Energie<sup>2</sup>  $\langle E \rangle_{\text{cl}} = kT$  (vgl. Aufgabe 1a). Für die spektrale Energiedichte folgt damit

$$u(\omega) = 2 \frac{\langle E \rangle_{\text{cl}} \frac{dN}{d\omega}}{V} = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2. \quad (\text{I.1.3})$$

Dies ist die *Raleigh-Jeans-Formel*. Sie kann jedoch nicht richtig sein, da eine Zunahme der spektralen Energiedichte mit  $\omega^2$  bedeuten würde, dass der gesamte Energieinhalt  $\int_0^\infty d\omega u(\omega) = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 = \infty$  wäre. Man spricht bei diesem Fall von der *Ultraviolett-katastrophe*, da die Energie im UV-Bereich unbeschränkt zunimmt. Für den Grenzfall kleiner Frequenzen jedoch stimmt die Formel mit den experimentell ermittelten Verteilungen gut überein.

<sup>1</sup>Die Dispersionsrelation  $\omega = \omega(k)$  gibt den Zusammenhang zwischen Frequenz  $\omega$  und Wellenzahl  $k$  an. Sie wird im Rahmen der Materiewellen in anderer Form wieder auftauchen.

<sup>2</sup> $\langle E \rangle_{\text{cl}}$  ist der sogenannte *klassische Erwartungswert* für die Energie - im Gegensatz zum *quantenmechanischen Erwartungswert*  $\langle E \rangle_{\text{qm}}$ .

Einen Ausdruck für  $u(\omega)$ , der in völliger Übereinstimmung mit den Messwerten – beobachtet wurde eher eine exponentielle Dämpfung zu höheren Frequenzen hin – steht, erhält man, wenn man annimmt, dass die Feld-Oszillationen nicht jeden beliebigen Energiewert annehmen können, sondern nur ganzzahlige Vielfache eines „Quantums“  $\hbar\omega$ <sup>3</sup>,

$$E_n = n \cdot \hbar\omega \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (\text{I.1.4})$$

wobei die Konstante  $\hbar$  die Dimension einer Wirkung trägt. Damit ergibt sich dann für den Energieerwartungswert des Oszillators im „Wärmebad“ der Temperatur  $T$  (vgl. Aufgabe 1b)

$$\langle E \rangle_{\text{qm}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (\text{I.1.5})$$

Damit folgt für die spektrale Energiedichte die sogenannte *Plancksche Formel*<sup>4</sup>

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (\text{I.1.6})$$

Diese Lösung erwies sich als sehr gute Beschreibung des experimentell beobachteten Sachverhalts. Die Konstante  $\hbar$  lässt sich dabei experimentell recht genau bestimmen zu  $\hbar = 1,05458866 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ <sup>5</sup>. Für kleine Frequenzen ( $\hbar\omega \ll kT$ ) gilt

$$e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT} \quad \text{und damit} \\ \langle E \rangle_{\text{qm}} \approx \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} = kT = \langle E \rangle_{\text{cl}}. \quad (\text{I.1.7})$$

Demnach geht die Plancksche Formel bei kleinen Frequenzen über in die Rayleigh-Jeans-Formel. Bei hohen Frequenzen ( $\hbar\omega \gg kT$ ) erhält man die sogenannte *Wiensche Formel*

$$u(\omega) \approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (\text{I.1.8})$$

Der letzte exponentielle Faktor ist entscheidend dafür, dass das Integral  $\int_0^\infty d\omega u(\omega)$  konvergiert. Nach der Planckschen Formel bleibt also die Ultraviolett katastrophe aus.

### I.1.2 Der photoelektrische Effekt

Strahlt man, wie in Abb.I.1 dargestellt, Licht der Frequenz  $\omega$  auf eine Metalloberfläche, dann werden vom Metall Elektronen ( $e^-$ ) abgegeben. Deren maximale kinetische Energie

<sup>3</sup>Max Planck nahm an dieser Stelle an, dass die Energieüberträge an die Oszillatoren gequantelt wären. Diese Quantelung ist im Rahmen der klassischen Elektrodynamik nicht zu verstehen. Die Quantelung von Energiezuständen selbst wurde erst später durch Albert Einstein zur Deutung des Photoeffekts (vgl. I.1.2) postuliert.

<sup>4</sup>Planck gab diese Lösung 1900 als Interpolationslösung an, die den quadratischen Anstieg für kleine Frequenzen und den exponentiellen Abfall für große Frequenzen zusammenbrachte. Später rechnete er dann „rückwärts“ und kam über die Gestalt des Nenners auf den Ansatz mit der geometrischen Reihe (vgl. Aufgabe 1b).

<sup>5</sup> $\hbar$  ist die Abkürzung für  $\frac{h}{2\pi}$  mit  $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ .

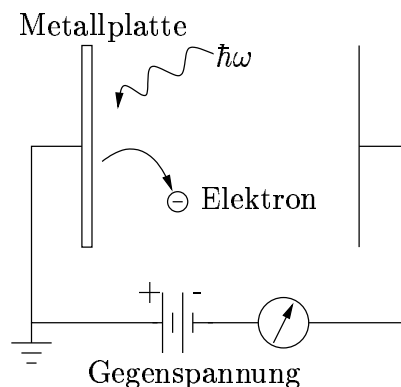


Abbildung I.1: Schematische Anordnung zur Beobachtung des Photoeffekts

lässt sich experimentell durch das Anlegen einer regelbaren Gegenspannung bestimmen. Sie ist

$$E_{\text{kin}} = \begin{cases} \hbar\omega - W & \text{für } \hbar\omega \geq W \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (\text{I.1.9})$$

Die metallspezifische Konstante  $W$  wird als „Austrittsarbeit“ interpretiert. Aus klassischer Sicht sind zwei Beobachtungen, die mit der Anordnung aus Abb.I.1 gemacht werden, nicht zu verstehen:

- Die maximale Energie der Elektronen hängt nur von der Frequenz  $\omega$  des einfallenden Lichtes ab und nicht – wie eigentlich zu erwarten – von dessen Intensität.
- Die Emission von Elektronen aus der Metallplatte setzt selbst bei Licht geringer Intensität praktisch ohne Zeitverzögerung ein.

In der klassischen Elektrodynamik lautet die Energiedichte  $u$  des elektrischen Feldes im Vakuum

$$u = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \vec{E}^2 + c^2 \vec{B}^2 \right), \quad (\text{I.1.10})$$

d.h. sie ist proportional zur Intensität. Man würde also eigentlich erwarten, dass man mit intensitätsarmem Licht (unabhängig von dessen Frequenz) das Metall so lange bestrahlen muss, bis sich die zur Emission notwendige Energie „angesammelt“ hat, was aber nicht der Fall ist.

Einstein deutete dieses Phänomen 1905, indem er das elektromagnetische Feld auffasste als ein „Gas“ von Energiequanten (*Photonen*) der Größe  $\hbar\omega$ . Diese Photonen sind masselose Träger von Energie und Impuls mit

$$E = \hbar\omega = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}, \quad \text{mit } m = 0 \quad \Rightarrow \quad p = \frac{\hbar\omega}{c}. \quad (\text{I.1.11})$$

Der experimentelle Befund ließ sich nun also so deuten, dass ein Photon beim „Aufprall“ auf ein Elektron seine Energie  $\hbar\omega$  an dieses überträgt. Ist die Energie ausreichend ( $\hbar\omega >$

$W$ ) wird das Elektron aus dem Metall gelöst. Die Intensität ist dabei lediglich für die Anzahl der auftreffenden Lichtquanten und damit für die Anzahl der gegebenenfalls ausgelösten Elektronen verantwortlich<sup>6</sup>.

### I.1.3 Beugung von Elektronen an Kristallen

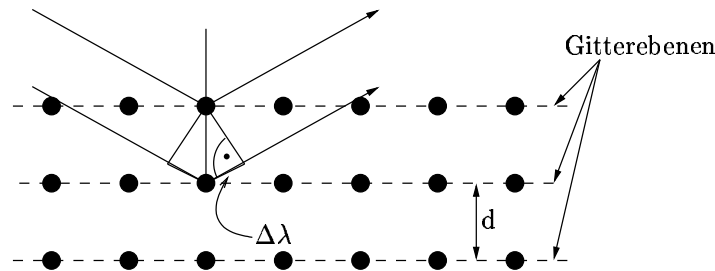


Abbildung I.2: Geometrische Konstruktion der Interferenzbedingung am Kristallgitter

Schießt man Elektronen, die eine Beschleunigungsspannung  $U$  in der Größenordnung von  $100\text{ V}$  durchlaufen haben, auf eine Kristalloberfläche, beobachtet man im reflektierten Strahl Interferenzerscheinungen, wie sie für Wellen charakteristisch sind. Nach der geometrischen Konstruktion in Abb.I.2 ergibt sich für an zwei verschiedenen Gitterebenen des Kristalls gestreute Wellen konstruktive Interferenz, falls

$$2d \cos \vartheta = n\lambda. \quad (\text{I.1.12})$$

Bei bekannter Gitterkonstante  $d$  lässt sich also aus dem Beugungsbild die Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung experimentell bestimmen. Es zeigt sich, dass  $\lambda$  dem Elektronenimpuls  $p = \sqrt{2meU}$  umgekehrt proportional ist. Die Proportionalitätskonstante ist genau die Plancksche Konstante  $h = 2\pi\hbar$ <sup>7</sup>:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2meU}} \approx \frac{1,22643\text{nm}}{\sqrt{U/\text{V}}}. \quad (\text{I.1.13})$$

Die Beziehung  $\lambda = \frac{h}{p}$  wurde zuerst von de Broglie für Materiewellen postuliert. Sie entspricht der Einstein-Beziehung für Photonen:

$$p = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{2\pi\hbar\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (\text{I.1.14})$$

## I.2 Das Doppelspaltexperiment

Es wird nun ein idealisiertes Experiment beschrieben, in dem der „Durchgang“ identischer Teilchen durch einen Doppelspalt untersucht wird. Dieses Experiment kann inzwischen

<sup>6</sup>Es ist möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, dass zwei Photonen mit  $\hbar\omega < W$  und  $2\hbar\omega > W$  gleichzeitig ein Elektron treffen. Diese Wahrscheinlichkeit erhöht sich natürlich mit der Intensität des Lichts. Trotzdem bleibt sie vernachlässigbar gering.

<sup>7</sup>Die Tatsache, dass die Konstante  $h$  auch bei der Beugung von Elektronen von Bedeutung ist, weist auf ihren universellen Charakter hin.



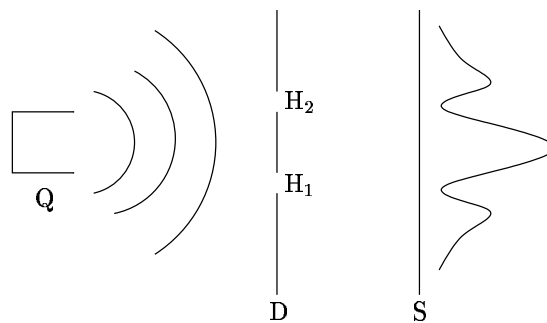


Abbildung I.3: Anordnung zur Beugung von Materiewellen am Doppelspalt

z.B. mit Photonen, Elektronen oder Neutronen tatsächlich im Labor durchgeführt werden. Feynman beginnt in seinen „Lectures“ das Kapitel über das Doppelspaltexperiment mit den Worten:

„In this chapter we shall tackle immediately the basic element of the mysterious behavior in its most strange form. We choose to examine a phenomenon which is impossible, *absolutely* impossible, to explain in any classical way, and which has in it the heart of quantum mechanics.“

Betrachtet man eine Anordnung wie in Abb.I.3, in der die Teilchen aus einer Quelle  $Q$  auf einen Schirm  $S$  mit zwei zueinander parallelen Spalten  $H_1$  und  $H_2$  geschossen werden, hinter dem sich z.B. ein photographischer Film zum Nachweis der Teilchen befindet, dann lassen sich folgende Beobachtungen machen:

- Nachdem eine hinreichend große Zahl von Teilchen registriert worden ist, bildet das Muster der beim Detektor  $D$  angekommenen Teilchen die aus der Optik bekannte Intensitätsverteilung (vgl. Aufgabe 2) der Beugung am Doppelspalt nach, selbst wenn immer nur ein Teilchen zur selben Zeit in der Apparatur ist.
- Jedes Teilchen wird bei  $D$  als ein Punkt ereignis registriert und niemals als eine räumlich ausgedehnte Verteilung, wie sie bei einer Welle charakteristisch wäre.

Es ist also nach dem ersten Punkt bereits dem einzelnen Teilchen ein Wellenfeld  $\psi(\vec{x}, t)$  zuzuschreiben. Da das Interferenzmuster auch bei großer „Verdünnung“ der Teilchen erhalten bleibt, kann diese Welle nicht etwa durch die Relativbewegung mehrerer Teilchen zustande kommen. Die Existenz des Interferenzmusters fordert, dass auch für ein einzelnes Teilchen  $\psi(\vec{x}, t)$  sowohl bei  $H_1$ , als auch bei  $H_2$  für Zeiten  $t$ , zu denen das Teilchen die Apparatur durchläuft, von Null verschieden sein muss.

Andererseits wird in jedem Nachweisprozess das Teilchen immer praktisch als diskreter Punkt und niemals als ausgedehntes Wellenfeld registriert. So wird das Teilchen, obwohl das ihm zugeordnete Wellenfeld für die Interferenz „durch beide Spalte gleichzeitig“ laufen muss, nur als Ganzes bei  $H_1$  *oder* bei  $H_2$  nachgewiesen, wenn  $D$  direkt an  $S$  heranbewegt

wird<sup>8</sup>.

Daher kann  $\psi(\vec{x}, t)$  nicht als „materielle Welle“ (z.B. als „wellenartig verschmierte“ Ladungsverteilung eines Elektrons) aufgefasst werden. Alle bisher bekannten experimentellen Beobachtungen sind verträglich mit der folgenden „statistischen Interpretation“<sup>9</sup>:

„Das Betragsquadrat der (im Allgemeinen komplexen) Wellenfunktion  $\psi(\vec{x}, t)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $\vec{x}$  zu finden.“

Damit eine solche Wahrscheinlichkeitsinterpretation möglich ist, muss

$$\int d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 = 1 \quad \text{für alle } t \quad (\text{I.2.1})$$

gelten (insbesondere muss  $\psi(\vec{x}, t)$  quadratintegrabel sein), wobei sich die Integration über den gesamten zugänglichen Raum erstreckt. Dann ist

$$p(B, t) = \int_B d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 \quad (\text{I.2.2})$$

die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen bei einer Ortsmessung zum Zeitpunkt  $t$  im Bereich  $B$  zu finden.

Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation beinhaltet eine radikale Abweichung von der klassischen Mechanik. Insbesondere besagt sie, dass keine klassische Bahn  $\vec{r}(t)$  existiert, entlang der sich das Teilchen bewegt.

Dem Messprozess kommt eine ganz besondere Bedeutung zu. Rückt man D an S heran, so würde - wie bereits erwähnt - das Teilchen an nur einem der Spalte detektiert. Wenn aber das Teilchen bei  $H_1$  registriert wurde, so würde eine zweite unmittelbar folgende Messung es wieder dort lokalisieren. Das wiederum bedeutet, dass durch die Messung die Wellenfunktion  $\psi$  verändert worden sein muss - als Folge des Nachweises des Teilchens bei  $H_1$  ist  $\psi(\vec{x}, t) = 0$  im Bereich von  $H_2$  (ansonsten könnte man es dort ja mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit registrieren). Man sagt, dass die Wellenfunktion durch die Ortsmessung „kollabiert“.

## I.3 Die Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen

### I.3.1 Begründung der Schrödinger-Gleichung

Die einfachste Form einer Welle, die z.B. zur Beschreibung von Elektronen herangezogen werden könnte, ist die ebene Welle

$$\psi(\vec{x}, t) = C e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)}. \quad (\text{I.3.1})$$

<sup>8</sup>Heute ist es sogar möglich, durch die Reflexion energiearmer Photonen an den Teilchen diese räumlich zu lokalisieren ohne ihre Bewegung wesentlich zu beeinflussen. Auch hierbei lässt sich das Teilchen nur entweder bei  $H_1$  oder bei  $H_2$  lokalisieren. Führt man eine solche Messung an den Spalten durch, bildet sich außerdem kein Interferenzmuster aus. Solange man das Teilchen nicht im Moment des „Durchflugs“ räumlich durch eine Messung lokalisiert, ist die Frage nach dem durchflogenen Spalt im Sinne der Wahrscheinlichkeitsinterpretation *gegenstandslos*.

<sup>9</sup>Zuerst vorgeschlagen im Jahre 1926 von Max Born. Auch Kopenhagener Interpretation, *Wahrscheinlichkeitsinterpretation*.

Die zugehörige Wellengleichung wird durch die Dispersionsrelation bestimmt, d.h. durch den Zusammenhang  $\omega = \omega(k)$ . Nun gilt für nichtrelativistische freie Teilchen  $E = \frac{p^2}{2m}$  und (experimentell durch de Broglie, bzw. Davisson, Germer)

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k, \text{ d.h.} \quad (\text{I.3.2})$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (\text{I.3.3})$$

Setzt man weiter voraus, dass der für Photonen gefundene Zusammenhang  $E = \hbar\omega$  auch für Elektronen gilt<sup>10</sup>, dann findet man die nichtrelativistische Dispersionsrelation

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (\text{I.3.4})$$

Damit folgt:

$$\psi(\vec{x}, t) = C e^{i(\vec{k}\vec{x} - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} = C e^{\frac{i}{\hbar} \left( \vec{p}\vec{x} - \frac{p^2}{2m} t \right)}. \quad (\text{I.3.5})$$

Diese ebenen Wellen gehorchen den Gleichungen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \frac{p^2}{2m} \psi(\vec{x}, t) \text{ und} \quad (\text{I.3.6})$$

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) = \vec{p} \psi(\vec{x}, t). \quad (\text{I.3.7})$$

Aus Kombination beider folgt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right)^2 \psi(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{x}, t). \quad (\text{I.3.8})$$

Dies ist die (nichtrelativistische) Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen<sup>11</sup>. Sie ist linear, d.h. für Lösungen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  von (I.3.8) ist auch  $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$  eine Lösung. Ihre Linearität kann auch dazu genutzt werden, um durch Superposition der (nicht normierbaren) ebenen Wellen zu räumlich lokalisierten „Wellenpaketen“ zu gelangen. Offensichtlich ist auch

$$\psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi_0(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{x} - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} \quad (\text{I.3.9})$$

für jede „vernünftige“ Impulsgewichtungsfunktion<sup>12</sup>  $\varphi_0(\vec{k})$  eine (formale) Lösung der Schrödinger-Gleichung. Der Ansatz zur Normierung von (I.3.9) ergibt

$$\int d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3x \int d^3k \int d^3k' \varphi_0^*(\vec{k}) \varphi_0(\vec{k}') e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{x}} e^{-i\frac{\hbar}{2m}(k^2 - k'^2)t}. \quad (\text{I.3.10})$$

<sup>10</sup>Der relativistische Viererimpuls für Photonen lautet  $p^\mu = (E/c, \vec{p}) = \hbar(\omega/c, \vec{k})$ . Da die räumliche Gleichung  $p = \hbar k$  sowohl für Photonen, als auch für Elektronen gilt, sollten auch die zeitartigen Komponenten übereinstimmen. (Man beachte, dass dies keineswegs ein Beweis, sondern lediglich eine Plausibilitätsfolgerung ist.)

<sup>11</sup>Nochmal: Sie geht hervor aus der *unbewiesenen* Dispersionsrelation.

<sup>12</sup>Der Impuls  $\vec{p}$  ist proportional zum Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  ( $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ).

Nun ist der Ausdruck

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3x e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{x}} = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (\text{I.3.11})$$

eine Integraldarstellung der Diracschen Delta-Funktion (-Distribution). Daher folgt<sup>13</sup>:

$$\begin{aligned} \int d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 &= \int d^3k \int d^3k' \varphi_0^*(\vec{k}) \varphi_0(\vec{k}') \delta(\vec{k}' - \vec{k}) e^{-i\frac{\hbar}{2m}(k^2 - k'^2)t} \\ &= \int d^3k |\varphi_0(\vec{k})|^2. \end{aligned} \quad (\text{I.3.12})$$

Damit ist  $\psi(\vec{x}, t)$  bereits dann „auf eins normiert“, wenn  $\varphi_0(\vec{k})$  auf eins normiert ist.

■ **Beispiel:** Gauß-Wellenpaket in einer Dimension (vgl. Aufgabe 5)

Sei die Impulsgewichtungsfunktion gegeben durch die um  $k_0$  zentrierte Gaußfunktion

$$\varphi_0(k) = N e^{-\frac{1}{2}(k-k_0)^2 a^2}. \quad (\text{I.3.13})$$

Dabei trägt  $a$  die Dimension einer Länge. Die Normierungskonstante  $N$  ergibt sich aus der Forderung

$$\begin{aligned} 1 &= \int dk |\varphi_0(k)|^2 = N^2 \int dk e^{-(k-k_0)^2 a^2} = N^2 \frac{\sqrt{\pi}}{a}, \text{ d.h.} \\ N &= \frac{\sqrt{a}}{\sqrt[4]{\pi}}. \end{aligned} \quad (\text{I.3.14})$$

Die Wellenfunktion im Ortsraum lautet dann

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \int dk e^{-\frac{1}{2}(k-k_0)^2 a^2} e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} \\ &= \frac{N}{a\sqrt{1 + i\frac{\hbar t}{ma^2}}} \exp\left(-\frac{x^2 - 2iak_0x + i\frac{\hbar k_0^2}{m} a^2 t}{2a^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{ma^2}\right)}\right). \end{aligned} \quad (\text{I.3.15})$$

Daraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortstraum:

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{a\sqrt{\pi}\sqrt{1 + \left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2}} \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{\hbar k_0}{m} t\right)^2}{a^2 \left(1 + \left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2\right)}\right). \quad (\text{I.3.16})$$

Das Wellenpaket hat folgende Eigenschaften:

- Das Wellenpaket ist „gaußisch“ um  $x(t) = \frac{\hbar k_0}{m} t$  zentriert, d.h. um die Trajektorie eines klassischen Teilchens, welches sich kräftefrei mit dem Impuls  $p = \hbar k_0$  bewegt.

<sup>13</sup>Die Funktion, die in (I.3.10) im Integranden steht, ist an sich nicht integrierbar. Von daher ist der Satz von Fubini – die Vertauschung der Integrationsreihenfolge – hier nicht anwendbar. Dass sie trotzdem in diesem speziellen Fall möglich ist, wird in der Funktionalanalysis bewiesen.

- Das Wellenpaket „zerfließt“: Seine Breite<sup>14</sup> wächst im Laufe der Zeit; für große Zeiten  $t$  wird  $\Delta x \approx \frac{\hbar t}{ma}$ . Die Konstante  $a$  legt die anfängliche „Schärfe“ des Wellenpakets fest. Dabei gilt: je schärfer die Welle bei  $t = 0$  lokalisiert ist, desto schneller zerfließt sie.

Die Verbreiterung wird wesentlich nach einer Zeit  $t_0$ , die durch  $\frac{\hbar t_0}{ma^2} \approx 1$  definiert wird, d.h. wenn  $t_0$  von der Größenordnung  $\frac{ma^2}{\hbar}$  ist.

Zahlenwerte für  $a = 1\text{nm}$ : Für ein Staubkorn der Masse  $m = 10^{-5}\text{g}$  ist  $t_0 \approx 10^{11}\text{s}$ . Der Effekt wäre hier praktisch nicht beobachtbar, da ein einzelnes Teilchen im Experiment nicht so lange völlig isolierbar wäre. Für ein Elektron ( $m \approx 9,1 \cdot 10^{-31}\text{kg}$ ) ist  $t_0 \approx 9,1 \cdot 10^{-15}\text{s}$ . ■

### I.3.2 Impulsdarstellung und zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion

Im allgemeinen Wellenpaket

$$\psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi_0(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{x} - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} \quad (\text{I.3.17})$$

bezeichnet  $\varphi_0(\vec{k})$  die Amplitude dafür, dass in der Impulsverteilung der Impuls  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  vorkommt. Entsprechend ist  $|\varphi_0(\vec{k})|^2$  die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte. Man kann also  $\varphi_0(\vec{k})$  als „Wellenfunktion im Impulsraum“ bezeichnen - besser: „Impulsraumdarstellung der Wellenfunktion“.

Da nun

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}, t=0) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi_0(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{x}}, \text{ bzw.} \\ \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x e^{-i\vec{k}\vec{x}} \psi(\vec{x}, t=0) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3x e^{-i\vec{k}\vec{x}} \int d^3k' \varphi_0(\vec{k}') e^{i\vec{k}'\vec{x}} \\ &= \int d^3k' \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3x e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{x}}}_{\delta(\vec{k} - \vec{k}')} \varphi_0(\vec{k}') \\ &= \varphi_0(\vec{k}), \end{aligned} \quad (\text{I.3.18})$$

wird der Zusammenhang zwischen beiden Darstellungen der Wellenfunktion durch die Fourier-Transformation hergestellt. Damit ergibt sich das folgende Schema für die Berechnung derjenigen „freien“ Wellenfunktion, die aus einem gegebenen „Anfangswert“  $\psi(\vec{x}, t=0)$  hervorgeht:

1. Bestimme die zum Anfangswert gehörige Impulsverteilung durch Fouriertransformation:

$$\varphi_0(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x e^{-i\vec{k}\vec{x}} \psi(\vec{x}, t=0). \quad (\text{I.3.19})$$

<sup>14</sup>Die Breite einer Gauß-Funktion  $\exp(-\alpha x^2)$  ist definiert als  $\Delta x = \alpha^{-1/2}$ .

2. Die Zeitentwicklung im Impulsraum wird einfach dadurch beschrieben, dass die zu  $\vec{k}$  gehörige Amplitude mit dem „Phasenfaktor“  $e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} = e^{-i\omega(k)t}$  multipliziert wird:

$$\varphi(\vec{k}, t) = \varphi_0(\vec{k}) e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t}. \quad (\text{I.3.20})$$

3. Die Wellenfunktion  $\psi(\vec{x}, t)$  ergibt sich aus der „propagierten“ Impulsverteilung durch inverse Fouriertransformation:

$$\psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \varphi(\vec{k}, t). \quad (\text{I.3.21})$$

Dieses Schema zeigt insbesondere auch, dass die durch die freie Schrödinger-Gleichung vermittelte Zeitentwicklung die Norm der Wellenfunktion erhält (d.h.  $\int d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 = 1$  für alle  $t > 0$ , sofern  $\int d^3x |\psi(\vec{x}, t=0)|^2 = 1$ ). Für die Multiplikation mit einem Phasenfaktor ist das klar, und die Fouriertransformation ist eine Isometrie (vgl. Aufgabe 6).

## I.4 Operatoren im Hilbertraum, die Unschärferelation

Die „physikalisch sinnvollen“ Wellenfunktionen  $\psi(\vec{x}, t)$  (d.h. diejenigen Wellenfunktionen, die eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation zulassen) sind *quadratintegrabel*, d.h.

$$\int d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 \equiv \|\psi\|^2 < \infty. \quad (\text{I.4.1})$$

Eine quadratintegrable Wellenfunktion mit  $\|\psi\| > 0$  kann immer „auf Eins“ normiert werden: Ist  $\|\psi\| \neq 1$ , so betrachtet man einfach die normierte Funktion

$$\tilde{\psi}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\|\psi\|} \psi(\vec{x}, t). \quad (\text{I.4.2})$$

Die Menge der (komplexwertigen) quadratintegrablen Funktionen bildet einen *Vektorraum*; die Wellenfunktionen können daher als Vektoren aufgefasst werden. Auf diesem Vektorraum wird durch

$$\langle \psi | \varphi \rangle \equiv \int d^3x \psi^*(\vec{x}) \varphi(\vec{x}) \quad (\text{I.4.3})$$

ein *Skalarprodukt* definiert (vgl. Aufgabe 7). Dabei betrachtet man anstelle von Funktionen sog. Funktionenklassen, d.h. Gruppen von Funktionen, die sich nur auf einer Menge vom Maß Null unterscheiden. Die Mitglieder einer solchen Funktionenklasse müssen nicht zwingend stetig sein<sup>15</sup>). Mit dem Skalarprodukt wird der Vektorraum der quadratintegrablen Funktionen zu einem *Hilbertraum*<sup>16</sup>. Dieser Hilbertraum wird mit  $\mathcal{L}^2$  (oder genauer mit  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ ) bezeichnet.

<sup>15</sup>Würde man Stetigkeit der Funktionen verlangen, wäre die Vollständigkeit nicht gegeben. So lässt sich z.B. eine (nicht stetige) Treppenfunktion als Grenzwert stetiger Funktionen darstellen.

<sup>16</sup>Ein Hilbertraum ist ein Vektorraum mit einem Skalarprodukt, der bezüglich der vom Skalarprodukt induzierten Norm  $\|\cdot\| = \langle \cdot | \cdot \rangle^{1/2}$  vollständig ist.

### I.4.1 Erwartungswerte, Orts- und Impulsoperator

Da nun  $|\psi(\vec{x}, t)|^2$  die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür ist, das Teilchen am Ort  $\vec{x}$  zu finden, ist

$$\begin{aligned}\langle \vec{x} \rangle &= \int d^3x \vec{x} |\psi(\vec{x}, t)|^2 \\ &= \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \vec{x} \psi(\vec{x}, t) \\ &\equiv \langle \psi | \vec{x} | \psi \rangle\end{aligned}\tag{I.4.4}$$

der Ortserwartungswert. Betrachtet man die Wellenfunktion im Impulsraum

$$\widehat{\psi}(\vec{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{x}, t),\tag{I.4.5}$$

so ist wegen  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  weiterhin

$$\begin{aligned}\langle \vec{p} \rangle &= \int d^3k \hbar\vec{k} |\widehat{\psi}(\vec{k}, t)|^2 \\ &= \int d^3k \widehat{\psi}^*(\vec{k}, t) \hbar\vec{k} \widehat{\psi}(\vec{k}, t) \\ &\equiv \langle \widehat{\psi} | \hbar\vec{k} | \widehat{\psi} \rangle\end{aligned}\tag{I.4.6}$$

der Impulserwartungswert des Teilchens (d.h. der erwartete Wert für den Impuls des Teilchens bei einer Impulsmessung). Dann gilt

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \int d^3x e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \psi^*(\vec{x}, t) \hbar\vec{k} \int d^3x' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}'} \psi(\vec{x}', t).\tag{I.4.7}$$

Das letzte Integral in (I.4.7) wird nun so umgeformt, dass der Faktor  $\vec{k}$  vor dem Integral verschwindet. Es gilt nämlich

$$\begin{aligned}\hbar\vec{k} \int d^3x' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}'} \psi(\vec{x}', t) &= \int d^3x' \left( -\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}'} \right) \psi(\vec{x}', t) \\ &= \int d^3x' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}'} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' \psi(\vec{x}', t),\end{aligned}\tag{I.4.8}$$

da wegen der Quadratintegrierbarkeit von  $\psi$  bei der partiellen Integration keine Randterme auftreten können (die Umformung in (I.4.8) lässt sich leicht nachvollziehen, wenn man das Problem in nur einer Dimension betrachtet). Man hat also mit der schon mehrfach vorgenommenen Vertauschung der Integrationen

$$\begin{aligned}\langle \vec{p} \rangle &= \int d^3x \int d^3x' \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{x}')}}_{\delta(\vec{x}-\vec{x}')} \psi^*(\vec{x}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' \psi(\vec{x}', t) \\ &= \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t).\end{aligned}\tag{I.4.9}$$

Man beachte, dass es hier (im Unterschied zu  $\langle \vec{p} \rangle = \int d^3k \hat{\psi}^*(\vec{k}, t) \hbar \vec{k} \hat{\psi}(\vec{k}, t)$ , d.h. bei der Berechnung des Impulserwartungswertes mit Hilfe der Impulsraum-Wellenfunktion) *wesentlich* ist, dass der Ableitungsbefehl mittig steht, da er nur auf das rechts stehende  $\psi$ , nicht jedoch auf das links stehende  $\psi^*$  wirkt.

In ähnlicher Weise kann man auch den Ortserwartungswert mit Hilfe der Impulsraum-Wellenfunktion berechnen:

$$\begin{aligned} \langle \vec{x} \rangle &= \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \vec{x} \psi(\vec{x}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3x \int d^3k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \hat{\psi}^*(\vec{k}, t) \vec{x} \int d^3k' e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}} \hat{\psi}(\vec{k}', t). \end{aligned} \quad (\text{I.4.10})$$

Ähnlich wie in (I.4.8) wird das letzte Integral so umgeformt, dass der Faktor  $\vec{x}$  verschwindet:

$$\begin{aligned} \vec{x} \int d^3k' e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}} \hat{\psi}(\vec{k}', t) &= \int d^3k' \left( \frac{1}{i} \vec{\nabla}_{k'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}} \right) \hat{\psi}(\vec{k}', t) \\ &= \int d^3k' e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}} \left( -\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{k'} \hat{\psi}(\vec{k}', t) \right). \end{aligned} \quad (\text{I.4.11})$$

Mit dieser Umformung gilt für den Ortserwartungswert:

$$\begin{aligned} \langle \vec{x} \rangle &= \int d^3k \int d^3k' \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3x e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}}}_{\delta(\vec{k}-\vec{k}')} \hat{\psi}^*(\vec{k}, t) \left( -\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{k'} \hat{\psi}(\vec{k}', t) \right) \\ &= \int d^3k \hat{\psi}^*(\vec{k}, t) \left( -\frac{1}{i} \vec{\nabla}_k \hat{\psi}(\vec{k}, t) \right). \end{aligned} \quad (\text{I.4.12})$$

Während also in der klassischen Mechanik die Observablen  $\vec{x}(t)$  und  $\vec{p}(t)$  direkt durch die Lösung der Bewegungsgleichungen bestimmt werden können, lässt die Quantenmechanik nur die Berechnung von Erwartungswerten zu. Diese Berechnung erfolgt dadurch, dass einer Observablen  $A$  (z.B.  $A = \vec{x}, \vec{p}$ ) eine „Rechenvorschrift“ (ein *Operator*)  $\hat{A}$  zugeordnet wird, die auf die Wellenfunktion  $\psi$  anzuwenden ist, die den jeweiligen physikalischen Zustand beschreibt. Die Auswertung des Erwartungswertes erfolgt stets nach dem Schema

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (\text{I.4.13})$$

Dabei hängt die Gestalt des Operators, der einer Observablen zugeordnet wird, auch von der Darstellung der Wellenfunktion ab. Aus den vorherigen Beispielen erhält man

	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
Ortsoperator $\hat{x}$	Multiplikation mit $\vec{x}$	$i\vec{\nabla}_k = i\hbar\vec{\nabla}_p$
Impulsoperator $\hat{p}$	$\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$	Multiplikation mit $\vec{p} = \hbar\vec{k}$
Operator der kin. Energie $\hat{E}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$	Multiplikation mit $\frac{(\hbar k)^2}{2m}$



### I.4.2 Lineare Operatoren

In der Quantenmechanik spielen lineare Operatoren eine besondere Rolle. Ein linearer Operator  $\widehat{A}$  auf einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ist eine lineare Abbildung, die „Vektoren“  $\psi$  aus dem Definitionsbereich  $D(\widehat{A})$  – einem linearen Unterraum von  $\mathcal{H}$  – auf „Vektoren“  $\widehat{A}\psi$  abbildet. Für alle  $\psi, \varphi \in D(\widehat{A})$  und alle  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  gilt

$$\widehat{A}(\alpha\psi + \beta\varphi) = \alpha\widehat{A}\psi + \beta\widehat{A}\varphi. \quad (\text{I.4.14})$$

Zum Beispiel sind die oben beschriebenen Operatoren des Ortes  $\widehat{x}$  und des Impulses  $\widehat{p}$  lineare Operatoren auf dem Raum der quadratintegriblen Funktionen  $\mathcal{L}^2$ :

$$\widehat{x}: \psi \longrightarrow \vec{x}\psi, \text{ mit } D(\widehat{x}) = \{\psi \in \mathcal{L}^2 \mid \vec{x}\psi \in \mathcal{L}^2\}; \quad (\text{I.4.15})$$

$$\widehat{p}: \psi \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi, \text{ mit } D(\widehat{p}) = \{\psi \in \mathcal{L}^2 \mid \vec{\nabla}\psi \in \mathcal{L}^2\}. \quad (\text{I.4.16})$$

Ein weiteres Beispiel ist die Fouriertransformation. Sie kann als linearer Operator auf dem Raum der sowohl integriblen, als auch quadratintegriblen Funktionen aufgefasst werden. Dieser Raum ist ein linearer Unterraum von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^n)$ .

Zwei lineare Operatoren können „multipliziert“, d.h. gemäß  $(\widehat{A}\widehat{B})\psi = \widehat{A}(\widehat{B}\psi)$  nacheinander ausgeführt werden. Der Definitionsbereich dieses „Produktes“ ist

$$D(\widehat{A}\widehat{B}) = \{\psi \in D(\widehat{B}) \mid \widehat{B}\psi \in D(\widehat{A})\}. \quad (\text{I.4.17})$$

### I.4.3 Kommutatoren und die Heisenbergsche Unschärferelation

Zu beachten ist, dass das „Produkt“ zweier Operatoren *nicht kommutativ* ist, d.h. im Allgemeinen ist  $\widehat{A}\widehat{B} \neq \widehat{B}\widehat{A}$ . Der „Grad der Nicht-Kommutativität“ wird beschrieben durch den *Kommutator*

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}. \quad (\text{I.4.18})$$

Man betrachte die Komponenten  $\widehat{p}_j = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_j}$  und  $\widehat{x}_k = x_k$  des Impuls- bzw. Ortsoperators. Dann ist

$$\begin{aligned} \widehat{p}_j \widehat{x}_k \psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_k \psi) = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \psi + x_k \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_j \psi), \\ \widehat{x}_k \widehat{p}_j \psi &= x_k \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \psi. \end{aligned} \quad (\text{I.4.19})$$

Also erhält man  $(\widehat{p}_j \widehat{x}_k - \widehat{x}_k \widehat{p}_j)\psi = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \psi$ , bzw.

$$[\widehat{p}_j, \widehat{x}_k] = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk}. \quad (\text{I.4.20})$$

Die Tatsache des „Nicht-Vertauschens“ von Operatoren bedeutet physikalisch, dass die zugehörigen Observablen *nicht gleichzeitig* streuungsfrei („scharf“) messbar sind. Im Falle der Operatoren von Ort und Impuls führt das auf die Heisenbergsche Unschärferelation. Deren präzise mathematische Formulierung geht aus von folgendem Hilfssatz hervor.

**Satz:** Für alle quadratintegrablen Funktionen  $\psi$ , für die  $|\vec{x}| \psi(\vec{x})$  und  $|\hbar \vec{k}| \psi(\vec{k})$  ebenfalls quadratintegrabel sind, gilt

$$\|\vec{\nabla} \psi\| \|\vec{x} \psi\| \geq \frac{n}{2} \|\psi\|^2. \quad (\text{I.4.21})$$

Gleichheit gilt genau dann, wenn  $\psi(\vec{x}) = N e^{-\frac{\alpha}{2} \vec{x}^2}$  mit  $\alpha > 0$ .

**Beweis:** Die Cauchy-Schwarzsche-Ungleichung lautet  $\|\vec{\nabla} \psi\|^2 \|\vec{x} \psi\|^2 \geq |\langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle|^2$ . Das Gleichheitszeichen gilt genau dann, wenn  $\vec{\nabla} \psi = \alpha \vec{x} \psi$  mit  $\alpha \in \mathbb{C}$ , also wenn  $\vec{\nabla} \psi$  und  $\vec{x}$  linear abhängig sind. Dann ist  $\psi = N e^{-\frac{\alpha}{2} \vec{x}^2}$  mit  $\text{Re}(\alpha) > 0$ , damit  $\psi$  quadratintegrabel ist. Nun gilt weiter

$$\begin{aligned} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle &= \int \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial}{\partial x_i} \psi(\vec{x}) \right)^* x_i \psi(\vec{x}) d^n x \\ &= - \int \sum_{i=1}^n \psi^*(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} (x_i \psi(\vec{x})) d^n x \\ &= - \langle \psi | \vec{\nabla} \vec{x} \psi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{I.4.22})$$

Wegen  $\vec{\nabla}(\vec{x} \psi) = n\psi + \vec{x}(\vec{\nabla} \psi)$  folgt unter Verwendung der Linearität im zweiten Argument des Skalarprodukts und der Tatsache, dass  $\vec{x}$  reell ist

$$\langle \psi | \vec{\nabla} \vec{x} \psi \rangle = n \|\psi\|^2 + \langle \vec{x} \psi | \vec{\nabla} \psi \rangle. \quad (\text{I.4.23})$$

Aus (I.4.22) folgt dann

$$\langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle = -n \|\psi\|^2 - \langle \vec{x} \psi | \vec{\nabla} \psi \rangle \quad \text{und daher}$$

$$2\text{Re} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle = -n \|\psi\|^2. \quad (\text{I.4.24})$$

Damit und mit der Cauchy-Schwarzschen Ungleichung erhält man die (quadrierte) Behauptung

$$\begin{aligned} \|\vec{\nabla} \psi\|^2 \|\vec{x} \psi\|^2 &\geq |\langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle|^2 = (\text{Re} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle)^2 + (\text{Im} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle)^2 \\ &\geq \frac{n^2}{4} \|\psi\|^4. \end{aligned} \quad (\text{I.4.25})$$

Gleichheit erhält man dann für  $\psi = N e^{-\frac{\alpha}{2} \vec{x}^2}$  mit reellem  $\alpha > 0$ .  $\square$

Man kann nun  $\hat{x} - \vec{x}_0$  und  $\hat{k} - \vec{k}_0$  in (I.4.21) einsetzen, so dass

$$\|(\frac{1}{i} \vec{\nabla} - \vec{k}_0) \psi\| \cdot \|(\vec{x} - \vec{x}_0) \psi\| \geq \frac{n}{2} \|\psi\|^2. \quad (\text{I.4.26})$$

Gleichheit gilt dann für eine Gaußfunktion, die im Ort um  $\vec{x}_0$  und im Impuls um  $\vec{k}_0$  verschoben ist:

$$\psi(\vec{x}) = N \exp \left( i \vec{k}_0 \vec{x} - \frac{\alpha}{2} (\vec{x} - \vec{x}_0)^2 \right). \quad (\text{I.4.27})$$

Wählt man speziell für normierte Wellenfunktionen  $\vec{x}_0 = \langle \vec{x} \rangle$  und  $\vec{k}_0 = \langle \vec{k} \rangle$ , dann erhält man

$$\begin{aligned} \|(\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)\psi\| &= \langle \psi | (\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)^2 | \psi \rangle \equiv \Delta x \quad \text{und} \\ \|(\frac{1}{i}\vec{\nabla} - \langle \vec{k} \rangle)\psi\| &= \langle \psi | (\frac{1}{i}\vec{\nabla} - \langle \vec{k} \rangle)^2 | \psi \rangle \equiv \Delta k. \end{aligned} \quad (\text{I.4.28})$$

$\Delta x$  und  $\Delta k$  sind die Standardabweichungen (Streuungen) um die Erwartungswerte. Eine quantenmechanische Standardabweichung wird als „Unschärfe“ bezeichnet. Allgemein ist die „Unschärfe“ einer Observablen  $A$  gegeben durch

$$\Delta A = \|(\hat{A} - \langle A \rangle)\psi\|. \quad (\text{I.4.29})$$

Letztendlich erhält man so die *Heisenbergsche Unschärferelation*

$$\Delta x \cdot \Delta k \geq \frac{n}{2}, \quad \text{bzw.} \quad \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} n. \quad (\text{I.4.30})$$

Das „Wellenpaket mit minimaler Unschärfe“ (besser: mit minimalem Unschärfeprodukt) lautet

$$\psi(\vec{x}) = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{n}{4}} \exp\left(i \langle \vec{k} \rangle \vec{x} - \frac{\alpha}{2} (\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)^2\right). \quad (\text{I.4.31})$$

#### I.4.4 Hermitesche und selbstadjungierte Operatoren

Eine besondere Klasse von Operatoren sind die hermiteschen Operatoren. Ein linearer Operator  $\hat{H}$  in einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  heißt hermitesch, wenn  $\langle \psi | \hat{H} \varphi \rangle = \langle \hat{H} \psi | \varphi \rangle$  für alle  $\psi, \varphi$  aus dem Definitionsbereich<sup>17</sup> von  $\hat{H}$ . Als Beispiel betrachte man den Operator der kinetischen Energie in einer Raumdimension

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (\text{I.4.32})$$

auf dem Intervall  $[a, b]$ , wobei hier Dirichlet-Randbedingungen gestellt werden, also

<sup>17</sup>Streng gesehen muss der Definitionsbereich *dicht* im Hilbertraum  $\mathcal{H}$  sein, was hier jedoch stets als gegeben vorausgesetzt werden kann.

$\psi(a) = \psi(b) = 0$ . Dann ist

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \widehat{H} \varphi \rangle &= \int_a^b dx \psi^*(x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \varphi(x) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \psi^*(x) \frac{d\varphi(x)}{dx} \Big|_a^b + \frac{\hbar^2}{2m} \int_a^b \left( \frac{d\psi^*(x)}{dx} \right) \frac{d\varphi(x)}{dx} dx \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\psi^*(x)}{dx} \varphi(x) \Big|_a^b - \frac{\hbar^2}{2m} \int_a^b \left( \frac{d^2\psi^*(x)}{dx^2} \right) \varphi(x) dx \\
&= \int_a^b \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \right)^* \varphi(x) dx \\
&= \langle \widehat{H} \psi | \varphi \rangle,
\end{aligned} \tag{I.4.33}$$

wobei die Randterme gerade wegen der Dirichlet-Randbedingungen verschwinden. Also ist  $\widehat{H}$  auf  $\mathcal{L}^2([a, b])$  mit diesen Randbedingungen hermitesch. Eine wichtige Eigenschaft der hermiteschen Operatoren ist, dass sie ausschließlich reelle Erwartungswerte besitzen. Für einen hermiteschen Operator  $H$  folgt nämlich

$$\langle H \rangle = \langle \psi | \widehat{H} \psi \rangle = \langle \widehat{H} \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \widehat{H} \psi \rangle^* = \langle H \rangle^*. \tag{I.4.34}$$

Im letzten Schritt wurde dabei das Verhalten des Skalarprodukts unter Vertauschung der Argumente ausgenutzt. Aus der Gleichung  $\langle H \rangle = \langle H \rangle^*$  folgt nun unmittelbar, dass  $\langle H \rangle$  rein reell ist – und zwar für beliebige  $\psi$  aus dem Definitionsbereich von  $\widehat{H}$ .

Sei nun  $\widehat{A}$  ein linearer Operator mit Definitionsbereich  $D(\widehat{A})$ . Der zu  $\widehat{A}$  *adjungierte* Operator  $\widehat{A}^\dagger$  ist ebenfalls ein linearer Operator mit der Eigenschaft

$$\langle \psi | \widehat{A} \varphi \rangle = \langle \widehat{A}^\dagger \psi | \varphi \rangle \tag{I.4.35}$$

für alle  $\varphi \in D(\widehat{A})$ ,  $\psi \in D(\widehat{A}^\dagger)$ . Ein Operator heißt *selbstadjungiert*, wenn  $\widehat{A}^\dagger = \widehat{A}$  auf  $D(\widehat{A}^\dagger) = D(\widehat{A})$ . Für hermitesche Operatoren ist die Gleichheit der Definitionsbereiche im Allgemeinen nicht gegeben. Vielmehr gilt hier  $D(\widehat{A}^\dagger) \supset D(\widehat{A})$ <sup>18</sup>.

■ **Beispiel:** Der Impulsoperator in einer Dimension auf dem Intervall  $[a, b]$  mit Dirichlet-Randbedingungen

Man betrachte den Impulsoperator

$$\widehat{A}\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi \tag{I.4.36}$$

<sup>18</sup>Das heißt jeder selbstadjungierte Operator ist automatisch auch hermitesch, während die Umkehrung im Allgemeinen nicht gilt.

für alle  $\psi \in D(\widehat{A}) = \{\psi \in \mathcal{L}^2([a, b]) \mid \psi' \in \mathcal{L}^2([a, b]), \psi(a) = \psi(b) = 0\}$ . Dann folgt

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \widehat{A} \psi \rangle &= \int_a^b dx \varphi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) \\ &= \frac{\hbar}{i} \varphi^*(x) \psi(x) \Big|_a^b - \frac{\hbar}{i} \int_a^b dx \frac{d\varphi(x)}{dx} \psi(x) \\ &\stackrel{(*)}{=} \int_a^b \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \varphi(x) \right)^* \psi(x) = \langle \widehat{A} \varphi | \psi \rangle = \langle \widehat{A}^\dagger \varphi | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{I.4.37})$$

Damit ist  $\widehat{A}$  hermitesch. Nun ist aber an der mit (\*) gekennzeichneten Stelle lediglich die Dirichlet-Randbedingung für  $\psi$  verwendet worden, nämlich dass  $\psi(x)$  an den Rändern Null ist. Dabei wurde keine einschränkende Forderung an  $\varphi$  gestellt. Für den Operator  $\widehat{A}^\dagger$  ist also der Definitionsbereich  $D(\widehat{A}^\dagger) = \{\varphi \in \mathcal{L}^2([a, b]) \mid \varphi' \in \mathcal{L}^2([a, b])\} \supset D(\widehat{A})$ . Dieses Beispiel soll den Unterschied in den Definitionsbereichen von selbstadjungierten und hermiteschen Operatoren verdeutlichen. In Zukunft wird dieser Umstand jedoch im Allgemeinen vernachlässigt. ■

## I.5 Die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung in einem Potential $V$

Die „freie“ Schrödinger-Gleichung (I.3.8) enthält auf der rechten Seite den Operator der kinetischen Energie (auch *Hamilton-Operator*)

$$\widehat{H}_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta, \quad (\text{I.5.1})$$

der aus der Hamiltonfunktion  $H = \frac{p^2}{2m}$  eines klassischen freien Teilchens durch die Ersetzung der klassischen Observablen  $\vec{p}$  durch den Operator  $\widehat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  hervorgeht. Wenn sich das Teilchen nun in einem Potential  $V(\vec{x})$  bewegt, lautet die klassische Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{x}). \quad (\text{I.5.2})$$

Es ist nun naheliegend, den „freien“ Hamilton-Operator  $\widehat{H}_{\text{kin}}$  durch

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \quad (\text{I.5.3})$$

zu ersetzen, wobei die Wirkung des Operators  $V(\vec{x})$  als Multiplikation der Wellenfunktion  $\psi(\vec{x}, t)$  mit der Potentialfunktion  $V(\vec{x})$  zu verstehen ist. Man erhält dann die *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung*:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}, t). \quad (\text{I.5.4})$$

Auch sie ist wie die Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen aus Plausibilitätsargumenten gewonnen und hat daher axiomatischen Charakter. Nach aller Erfahrung jedoch beschreibt diese Gleichung das Naturgeschehen im nichtrelativistischen, „mikroskopischen“ (d.h. im atomaren) Bereich zutreffend.

### I.5.1 Wahrscheinlichkeitsdichte und Kontinuitätsgleichung

Aus (I.5.4) ergibt sich nun unmittelbar die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho(\vec{x}, t) = \psi^* \psi$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \varrho(\vec{x}, t) &= \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{x}, t) \right) \psi(\vec{x}, t) + \psi^*(\vec{x}, t) \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) \right) \\
 &= \left( -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^*(\vec{x}, t) \right) \psi(\vec{x}, t) + \psi^*(\vec{x}, t) \left( -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi(\vec{x}, t) \right) \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^*(\vec{x}, t) + V(\vec{x}) \psi^*(\vec{x}, t) \right) \psi(\vec{x}, t) \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{x}, t) + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}, t) \right) \psi^*(\vec{x}, t) \\
 &= \frac{\hbar}{2im} (\psi(\vec{x}, t) \Delta \psi^*(\vec{x}, t) - \psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t)). \tag{I.5.5}
 \end{aligned}$$

Zu fordern wäre eine *Kontinuitätsgleichung* der Form  $\frac{\partial}{\partial t} \varrho + \vec{\nabla} \vec{j} = 0$ , damit die Wahrscheinlichkeit im ganzen Raum auch bei Betrachtung eines endlichen Volumens erhalten bliebe. Gesucht ist also eine Art „Wahrscheinlichkeitsstromdichte“  $\vec{j}$ . Mit dem Greenschen Satz folgt gerade

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \varrho(\vec{x}, t) &= \frac{\hbar}{2im} \vec{\nabla} (\psi(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{x}, t) - \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t)), \text{ bzw.} \\
 \frac{\partial}{\partial t} \varrho(\vec{x}, t) + \vec{\nabla} \vec{j}(\vec{x}, t) &= 0, \tag{I.5.6}
 \end{aligned}$$

mit  $\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*)$ . Die Integration über ein beliebiges endliches Volumen  $V$  mit der Oberfläche  $\partial V$  ergibt also nach Anwendung des Gaußschen Integralsatzes (genau analog zur Kontinuitätsgleichung für die Ladungsverteilung in der Elektrodynamik)

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3x \varrho(\vec{x}, t) + \int_{\partial V} d\vec{f} \cdot \vec{j} = 0. \tag{I.5.7}$$

Die Änderung der Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen in  $V$  anzutreffen, entspricht also genau dem Wahrscheinlichkeitsstrom, der durch den Rand von  $V$  nach außen tritt. In diesem Sinne beschreibt die Kontinuitätsgleichung hier also wie gefordert die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit. Sofern nun  $\psi$  im Unendlichen „hinreichend schnell“ verschwindet, gilt für ein sehr großes Volumen  $V_\infty$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_\infty} d^3x \varrho(\vec{x}, t) = 0, \tag{I.5.8}$$

so dass sich die Norm der Wellenfunktion praktisch nicht ändert.

### I.5.2 Zeitableitung des Erwartungswerts

Für den Erwartungswert einer Observablen  $A$  gilt nun unter Verwendung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\langle A \rangle = \int d^3x \psi^* \hat{A} \psi \quad , \text{ d.h.}$$

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \int d^3x \left[ \left( -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^* \right) \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \psi^* \hat{A} \left( \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) \right]. \quad (\text{I.5.9})$$

Da aber der Hamilton-Operator hermitesch ist, lässt sich der erste Beitrag schreiben, als

$$\int d^3x \left( -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^* \right) \hat{A} \psi = \int d^3x \psi^* \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{A} \psi. \quad (\text{I.5.10})$$

Damit erhält man dann aus (I.5.9):

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \int d^3x \psi^* \frac{i}{\hbar} \left( \hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H} \right) \psi + \int d^3x \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle. \quad (\text{I.5.11})$$

Diese Gleichung für die Änderung eines quantenmechanischen Erwartungswerts erinnert stark an die Gleichung für die Änderung einer *klassischen* Größe  $A(p, q, t)$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A(p, q, t) &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \frac{\partial A}{\partial t} \\ &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial A}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} = \{H, A\} + \frac{\partial A}{\partial t}, \end{aligned} \quad (\text{I.5.12})$$

wobei  $\{\cdot, \cdot\}$  die *Poissonklammer* bezeichnet und  $f$  die Anzahl der Freiheitsgrade.

So wie (I.5.11) gibt es viele Gleichungen für quantenmechanische Kommutatoren, die ein „klassisches Analogon“ besitzen. So entspricht z.B.  $\frac{i}{\hbar} [\hat{p}_j, \hat{x}_k] = \delta_{jk}$  der fundamentalen Poissonklammer  $\{p_j, q_k\} = \delta_{jk}$ .

### I.5.3 Kombinierte Phasen-Eich-Transformation

In Gegenwart eines elektromagnetischen Feldes, das durch ein Vektorpotential  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und ein skalares Potential  $\Phi(\vec{x}, t)$  beschrieben wird, lautet die klassische Hamiltonfunktion

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - e\vec{A} \right)^2 + e\Phi. \quad (\text{I.5.13})$$

Daher ergibt sich im quantenmechanischen Fall die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right)^2 \psi(\vec{x}, t) + e\Phi \psi(\vec{x}, t). \quad (\text{I.5.14})$$

Es folgen die Gleichungen

$$\begin{aligned} i\hbar\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} &= \frac{1}{2m}\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}\right)^2\psi + e\Phi\psi^*\psi \quad \text{und} \\ -i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi &= \frac{1}{2m}\psi\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} + e\vec{A}\right)^2\psi^* + e\Phi\psi^*\psi. \end{aligned} \quad (\text{I.5.15})$$

Durch Subtraktion erhält man dann

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*\psi &= \frac{1}{2m}\left[\psi^*(-\hbar^2\Delta\psi) - \psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}e\vec{A}\right)\psi - 2\psi^*e\vec{A}\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi\right] \\ &\quad - \frac{1}{2m}\left[\psi(-\hbar^2\Delta\psi^*) + \psi\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}e\vec{A}\right)\psi^* + 2\psi e\vec{A}\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi^*\right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*) - \frac{\hbar}{im}\vec{\nabla}\cdot(e\vec{A}\psi^*\psi). \end{aligned} \quad (\text{I.5.16})$$

Es gilt also für  $\varrho = \psi^*\psi$  die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho + \vec{\nabla}\cdot\vec{j} = 0, \quad (\text{I.5.17})$$

wobei die Stromdichte durch

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{\hbar}{2im}(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*) - \frac{e}{m}\vec{A}\psi^*\psi \\ &= \frac{1}{2m}\left[\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}\right)\psi - \psi\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} + e\vec{A}\right)\psi^*\right] \end{aligned} \quad (\text{I.5.18})$$

gegeben ist.

Bekanntlich sind die elektromagnetischen Potentiale nicht eindeutig. Sind  $\vec{A}$ ,  $\Phi$  gegeben und ist  $\chi = \chi(\vec{r}, t)$  eine beliebige *Eichfunktion*, so liefern

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}\chi \quad \text{und} \quad \Phi' = \Phi - \frac{\partial}{\partial t}\chi \quad (\text{I.5.19})$$

die selben physikalischen Felder  $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$  wie  $\vec{A}$  und  $\Phi$ . Da die Schrödinger-Gleichung auch durch die umgezeichneten Potentiale  $\vec{A}'$ ,  $\Phi'$  ausgedrückt werden kann, muss auch die Wellenfunktion  $\psi$  bei einer Eichtransformation geändert werden. Mit  $\psi' = e^{\frac{i}{\hbar}e\chi}\psi$  ist

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}'\right)e^{\frac{i}{\hbar}e\chi}\psi &= e^{\frac{i}{\hbar}e\chi}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}' + e\vec{\nabla}\chi\right)\psi \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}e\chi}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}\right)\psi \quad \text{und} \end{aligned} \quad (\text{I.5.20})$$

$$\begin{aligned} \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\Phi'\right)e^{\frac{i}{\hbar}e\chi}\psi &= e^{\frac{i}{\hbar}e\chi}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\Phi' - e\frac{\partial\chi}{\partial t}\right)\psi \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}e\chi}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\Phi\right)\psi. \end{aligned} \quad (\text{I.5.21})$$

Die Schrödinger-Gleichung bleibt also invariant unter der hier vorgenommenen *kombinierten Phasen-Eich-Transformation*.



## I.6 Die stationäre Schrödinger-Gleichung

Falls der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  nicht explizit zeitabhängig ist, kann die Schrödinger-Gleichung in einen orts- und einen zeitabhängigen Anteil getrennt werden. Der Separationsansatz  $\psi(\vec{x}, t) = \varphi(\vec{x}) \cdot f(t)$  führt zu

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{x}) i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} &= f(t) \hat{H} \varphi(\vec{x}), \text{ bzw.} \\ \frac{i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t}}{f(t)} &= \frac{\hat{H} \varphi(\vec{x})}{\varphi(\vec{x})}. \end{aligned} \quad (\text{I.6.1})$$

Die linke Seite dieser Gleichung hängt nur von  $t$  ab, die rechte nur von  $\vec{x}$ . Das ist nur möglich, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten  $E$  mit der Dimension einer Energie sind. Man hat also

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t) \quad \Rightarrow \quad f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \quad (\text{I.6.2})$$

sowie die *Eigenwertgleichung*

$$\hat{H} \varphi(\vec{x}) = E \varphi(\vec{x}). \quad (\text{I.6.3})$$

Diese Eigenwertgleichung wird als *stationäre Schrödinger-Gleichung* bezeichnet. Wenn diese Gleichung für eine quadratintegrale Eigenfunktion gelöst werden kann, hat man eine Wellenfunktion

$$\psi(\vec{x}, t) = \varphi(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (\text{I.6.4})$$

mit einer *zeitunabhängigen* Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2 = |\varphi(\vec{x})|^2, \quad (\text{I.6.5})$$

also einen *stationären Zustand*.

### ■ Beispiel: Teilchen im Kastenpotential

Ein Teilchen bewege sich auf der  $x$ -Achse im Bereich  $0 \leq x \leq a$ . Bei  $x = 0$  und  $x = a$  befinden sich Potentialwände, die (idealisiert) als „unendlich hoch“ angenommen werden, die das Teilchen also nicht durchdringen kann. Man hat daher ein Modellpotential

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x < 0 \text{ oder } x > a. \end{cases} \quad (\text{I.6.6})$$

Da das Teilchen in die Bereiche  $x < 0$  und  $x > a$  nicht eindringen kann, ist dort  $\psi(x) \equiv 0$ . Wenn Stetigkeit der Wellenfunktion verlangt wird, übersetzt sich daher das Potential

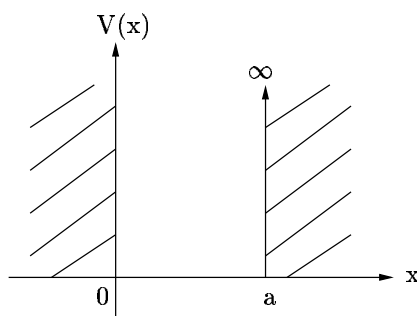


Abbildung I.4: Unendlich tiefer Potentialtopf

in die Dirichlet-Randbedingungen  $\psi(0) = \psi(a) = 0$ . Im Bereich  $0 \leq x \leq a$  lautet die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad \text{mit} \quad \psi(0) = \psi(a) = 0. \quad (\text{I.6.7})$$

Die links- und rechtslaufenden ebenen Wellen  $e^{-ikx}$  und  $e^{ikx}$  bilden für jede Wellenzahl  $k$  Lösungen dieser Gleichung zum Eigenwert  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , erfüllen jedoch die Randbedingungen nicht. Ihre Linearkombination

$$\varphi(x) = \frac{1}{2i} (e^{ikx} - e^{-ikx}) = \sin kx \quad (\text{I.6.8})$$

erfüllt nur die linke Randbedingung  $\varphi(0) = 0$ . Um auch die rechte Randbedingung  $\varphi(a) = 0$  erfüllen zu können, benötigt man

$$\sin ka = 0 \quad , \quad \text{also} \quad k = n \frac{\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{I.6.9})$$

Die Lösung des Eigenwertproblems unter den gegebenen Randbedingungen ist nur möglich für diskrete Wellenzahlen  $k_n$ , d.h. nur für *diskrete* Energieeigenwerte

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2. \quad (\text{I.6.10})$$

Es zeigt sich, dass die Abstände der Eigenwerte mit  $n$  größer werden. Dies ist, wie spätere Rechnungen noch zeigen werden, typisch für Potentiale, die steiler als quadratisch ansteigen. Für weniger steile Potentiale werden die Abstände zu höheren Energieeigenwerten immer geringer. Für ein quadratisches Potential sind sie gerade äquidistant. Wegen

$$\begin{aligned} \int_0^a \sin^2 k_n x \, dx &= \frac{1}{k_n} \int_0^{k_n a} \sin^2 y \, dy = \frac{a}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 y \, dy \\ &= \frac{a}{\pi} \int_0^\pi \sin^2 y \, dy = \frac{a}{\pi} \cdot \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (\text{I.6.11})$$

lauten die normierten Eigenfunktionen für  $0 \leq x \leq a$

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right). \quad (\text{I.6.12})$$

Die in diesem Beispiel gemachte Feststellung, dass die Randbedingung ein *diskretes Spektrum* von Eigenwerten erzwingen, ist typisch für Potentiale mit Bindungszuständen. ■

### I.6.1 Eigenschaften der Energieeigenwerte und Eigenzustände

Die Energieeigenwerte eines Hamilton-Operators  $\hat{H}$  sind auf Grund der Hermitizität von  $\hat{H}$  stets *reell*, denn ein hermitescher Operator besitzt nur reelle Eigenwerte. Sei nämlich  $\hat{A}$  hermitesch und  $\hat{A}\psi = a\psi$ . Dann gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A}\psi \rangle &= \langle \psi | a\psi \rangle = a \langle \psi | \psi \rangle, \quad \text{und} \\ \langle \hat{A}\psi | \psi \rangle &= \langle a\psi | \psi \rangle = a^* \langle \psi | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{I.6.13})$$

Wegen der Hermitizität von  $\hat{A}$  sind beide Ausdrücke identisch, d.h.  $a = a^*$ ; also ist  $a$  reell. Weiterhin bildet das System der Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  ein *Orthogonalsystem*, denn Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal. Sei nämlich  $\hat{A}$  hermitesch und  $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$  sowie  $\hat{A}\psi_m = a_m\psi_m$ , wobei  $a_n \neq a_m$  reell ist. Dann ist

$$\begin{aligned} a_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle &= \langle \psi_m | \hat{A}\psi_n \rangle = \langle \hat{A}\psi_m | \psi_n \rangle = a_m \langle \psi_m | \psi_n \rangle, \quad \text{also} \\ (a_n - a_m) \langle \psi_m | \psi_n \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (\text{I.6.14})$$

Da  $a_n \neq a_m$  vorausgesetzt ist, folgt  $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$ .

Allerdings kann ein Eigenwert durchaus *entartet* sein, d.h. zu einem Eigenwert können mehrere linear unabhängige Eigenfunktionen gehören. In diesem Fall kann innerhalb der entarteten Unterräume das *Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren* angewandt werden, so dass (nach Normierung) *alle* Eigenfunktionen als aufeinander orthonormal angenommen werden dürfen:  $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{n,m}$ .

Schließlich sind die Eigenfunktionen typischer hermitescher Operatoren sogar vollständig, so dass jede Wellenfunktion nach einem solchen *Orthonormalsystem* entwickelt werden kann. Bezeichnet man das vollständige System als  $\{\varphi_n(\vec{x})\}$ , gilt also die *Vollständigkeitsrelation*

$$\sum_n \varphi_n(\vec{x}) \varphi_n^*(\vec{x}') = \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad \text{bzw.} \quad \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = 1. \quad (\text{I.6.15})$$

Hierbei kann der Index  $n$  auch kontinuierlich sein. Die Summe ist dann durch ein Integral zu ersetzen.

Die Vollständigkeit eines gegebenen Eigenfunktionensystems ist in der Praxis häufig nur

schwierig nachzuweisen. Für das Beispiel des „Teilchens im Kasten“ ist dieser Nachweis jedoch einfach. Spiegelt man die zulässigen Wellenfunktionen an  $x = 0$ , erhält man (wegen der Randbedingungen) die auf dem Intervall  $[-a, a]$  antisymmetrischen Funktionen, die an den Rändern verschwinden. Die Eigenfunktionen  $\varphi_n(x) = \sin(\frac{n\pi x}{a})$  sind aber genau die Fourierbasis für die ungeraden Funktionen – und die ist vollständig.

Hat man für einen gegebenen Hamilton-Operator  $\hat{H}$  das Eigenwertproblem

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n \quad (\text{I.6.16})$$

gelöst, d.h. ein vollständiges System von Eigenzuständen gefunden, lässt sich jede beliebige Wellenfunktion  $\psi(\vec{x}, t=0)$  nach diesem System entwickeln:

$$\psi(\vec{x}, t=0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(\vec{x}) . \quad (\text{I.6.17})$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $a_n$  erhält man durch Projektion des „Vektors“  $\psi$  auf die „Basisvektoren“  $\varphi_n$

$$\begin{aligned} a_n &= \int d^3x \varphi_n^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}, t=0) \\ &= \langle \varphi_n | \psi(\cdot, t=0) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{I.6.18})$$

Die Zeitentwicklung einer solchen Wellenfunktion wird dadurch beschrieben, dass jede Komponente mit dem zugehörigen Phasenfaktor multipliziert wird

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} , \quad \text{denn} \quad (\text{I.6.19})$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n E_n \varphi_n(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\ &= \hat{H} \left( \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right) \\ &= \hat{H} \psi(\vec{x}, t) . \end{aligned} \quad (\text{I.6.20})$$

Wenn die „Spektralzerlegung“ der Wellenfunktion bekannt ist, wird die Beschreibung der Zeitentwicklung also besonders einfach. Diese Feststellung ist eine direkte Verallgemeinerung des Schemas auf Seite 13 für die Zeitentwicklung eines freien Wellenpaketes.

Für eine Wellenfunktion

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_n a_n \varphi_n(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (\text{I.6.21})$$

lautet der Erwartungswert der Energie

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{H} \rangle &= \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \hat{H} \psi(\vec{x}, t) \\
 &= \sum_{m,n} a_m^* a_n e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \int d^3x \varphi_m^*(\vec{x}) \hat{H} \varphi_n(\vec{x}) \\
 &= \sum_{m,n} a_m^* a_n e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} E_n \delta_{nm} \\
 &= \sum_n |a_n|^2 E_n .
 \end{aligned} \tag{I.6.22}$$

Aus der Normierung der Wellenfunktion folgt  $\sum_n |a_n|^2 = 1$ . Damit gibt  $|a_n|^2$  die Wahrscheinlichkeit dafür an, bei einer Energiemessung den Eigenwert  $E_n$  zu finden. Falls sich das System insbesondere im Eigenzustand  $n = n_0$  befindet, gilt

$$|a_n|^2 = \begin{cases} 1, & n = n_0 \\ 0, & \text{sonst} . \end{cases} \tag{I.6.23}$$

Dies bedeutet, dass bei einer Energiemessung mit Sicherheit der Eigenwert  $E = E_{n_0}$  gefunden wird. Diese Feststellung besitzt eine offensichtliche Verallgemeinerung. Befindet sich ein quantenmechanisches System in einem Eigenzustand einer Observablen  $\hat{A}$  mit dem Eigenwert  $a_{n_0}$ , so ist diese Observable „ohne Unschärfe“ (d.h. streuungsfrei bzw. scharf) messbar. Die Messung liefert mit Sicherheit das Resultat  $a_{n_0}$ .

## II Anwendungen: Eindimensionale Probleme

**Bemerkung:** Im Folgenden wird auf das „Hut“-Symbol zur Kennzeichnung von Operatoren verzichtet. Ein Hamilton-Operator wird also einfach mit  $H$  bezeichnet.

### II.1 Der harmonische Oszillator

Ein (eindimensionaler) klassischer harmonischer Oszillator wird beschrieben durch die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2, \quad (\text{II.1.1})$$

wobei  $m$  die Masse des schwingenden Teilchens und  $\omega$  seine Kreisfrequenz bedeuten. Sein „quantenmechanisches Gegenstück“ führt daher auf die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \right) \varphi(q) = E\varphi(q). \quad (\text{II.1.2})$$

Dieses System besitzt überragende Bedeutung in der Quantenmechanik nicht nur als Modell, anhand dessen einige allgemeine Prinzipien explizit demonstriert werden können, sondern auch für konkrete Anwendungen (Plancksche Oszillatoren, Ion im Potentialminimum).

Zur Lösung des Eigenwertproblems ist es bequem, zunächst eine *dimensionslose Koordinate* einzuführen. Die Größe

$$L = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (\text{II.1.3})$$

besitzt die Dimension einer Länge, also ist

$$x = \frac{q}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}} \quad (\text{II.1.4})$$

dimensionslos. Die Eigenfunktionen, in der neuen Koordinate ausgedrückt, lauten dann *nicht*  $\tilde{\varphi}(x) = \tilde{\varphi}\left(\frac{q}{L}\right) \equiv \varphi(q)$ , da  $|\tilde{\varphi}|^2 dx = |\varphi|^2 dq$  dimensionslos sein muss. Man setzt also

$$\tilde{\varphi}(x) = \sqrt{L} \varphi(q) \quad (\text{II.1.5})$$

und schreibt dann einfach  $\varphi(x)$  für  $\tilde{\varphi}(x)$ . Dann hat man

$$\begin{aligned} q^2 &= \frac{\hbar}{m\omega} x^2 \text{ und} \\ \frac{d^2}{dq^2} &= \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{dx^2}. \end{aligned} \quad (\text{II.1.6})$$

Also wird die stationäre Schrödinger-Gleichung zu

$$\left(-\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\hbar\omega x^2\right) \varphi(x) = E\varphi(x). \quad (\text{II.1.7})$$

Nach Division durch  $\hbar\omega$  erhält man also

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}x^2\right) \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x), \quad (\text{II.1.8})$$

wobei  $\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega}$  den Energieeigenwert in Vielfachen von  $\hbar\omega$  angibt.

Um zunächst das *asymptotische Verhalten* der Eigenfunktionen zu bestimmen, ist der Übergang auf die Variable  $y = x^2$  sinnvoll. Dann ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} &= 2x \frac{d}{dy}, \\ \frac{d^2}{dx^2} &= 2 \frac{d}{dy} + 4y \frac{d^2}{dy^2}. \end{aligned} \quad (\text{II.1.9})$$

Also erhält man

$$\begin{aligned} \left(-2y \frac{d^2}{dy^2} - \frac{d}{dy} + \frac{1}{2}y - \varepsilon\right) \varphi(y) &= 0 \\ \text{bzw.} \quad \left(\frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2y} \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} + \frac{\varepsilon}{2y}\right) \varphi(y) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{II.1.10})$$

Asymptotisch (d.h. für  $x \rightarrow \pm\infty$ , also  $y \rightarrow \infty$ ) reduziert sich das Problem auf

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - \frac{1}{4}\right) \varphi(y) \sim 0. \quad (\text{II.1.11})$$

Also lauten die Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} \varphi(y) &= e^{\pm\frac{1}{2}y} \text{ und daher} \\ \varphi(x) &= e^{\pm\frac{1}{2}x^2}. \end{aligned} \quad (\text{II.1.12})$$

Da jedoch die exponentiell anwachsende Lösung nicht normierbar wäre, bleibt nur

$$\varphi(x) \sim e^{-\frac{1}{2}x^2}. \quad (\text{II.1.13})$$

Nachdem das asymptotische Verhalten bekannt ist, macht man zur Bestimmung der *vollen* Wellenfunktion den Ansatz

$$\varphi(x) = u(x) e^{-\frac{1}{2}x^2}, \quad (\text{II.1.14})$$

wobei für die Funktionen  $u(x)$  ein „harmloses“ Verhalten erwartet werden darf. Es folgt

$$\frac{d}{dx} \varphi(x) = u' e^{-\frac{1}{2}x^2} - x u e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{II.1.15})$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = u'' e^{-\frac{1}{2}x^2} - 2x u' e^{-\frac{1}{2}x^2} - u e^{-\frac{1}{2}x^2} + x^2 u e^{-\frac{1}{2}x^2}. \quad (\text{II.1.16})$$

Einsetzen in die stationäre Schrödinger-Gleichung und Kürzen von  $e^{-\frac{1}{2}x^2}$  liefert

$$-\frac{1}{2}u'' + xu' + \frac{1}{2}u = \varepsilon u \quad (\text{II.1.17})$$

oder

$$u'' - 2xu' + (2\varepsilon - 1)u = 0. \quad (\text{II.1.18})$$

Zur Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung versucht man den Potenzreihenansatz (vgl. Aufgabe 19)

$$u(x) = x^m \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} x^{\nu}, \quad (\text{II.1.19})$$

so dass

$$u'(x) = x^m \sum_{\nu=0}^{\infty} (m + \nu) a_{\nu} x^{\nu-1}, \quad (\text{II.1.20})$$

$$u''(x) = x^m \sum_{\nu=0}^{\infty} (m + \nu)(m + \nu - 1) a_{\nu} x^{\nu-2}. \quad (\text{II.1.21})$$

Einsetzen in die Differentialgleichung ergibt

$$\begin{aligned} & x^{m-2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (m + \nu)(m + \nu - 1) a_{\nu} x^{\nu} \\ & - x^{m-2} \sum_{\nu=0}^{\infty} 2(m + \nu) a_{\nu} x^{\nu+2} \\ & + x^{m-2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (2\varepsilon - 1) a_{\nu} x^{\nu+2} = 0. \end{aligned} \quad (\text{II.1.22})$$

Nach Indexverschiebung in den letzten beiden Summen erhält man

$$\begin{aligned} & x^{m-2} \left[ \sum_{\nu=0}^{\infty} (m + \nu)(m + \nu - 1) a_{\nu} x^{\nu} \right. \\ & \left. - \sum_{\nu=2}^{\infty} (2(m + \nu - 2) - (2\varepsilon - 1)) a_{\nu-2} x^{\nu} \right] = 0. \end{aligned} \quad (\text{II.1.23})$$

Das Verschwinden der gesamten Reihe verlangt nun, dass bereits jeder einzelne Koeffizient verschwindet. Offensichtlich müssen die Koeffizienten für  $\nu = 0$  und  $\nu = 1$  gesondert behandelt werden.

Für  $\nu \geq 2$  erhält man eine *Rekursionsrelation*, die  $a_{\nu}$  durch  $a_{\nu-2}$  ausdrückt.



Koeffizientenvergleich liefert

$$\begin{aligned}
 (i) \quad \nu = 0 & : m(m-1) a_0 = 0 \\
 (ii) \quad \nu = 1 & : m(m+1) a_1 = 0 \\
 (iii) \quad \nu \geq 2 & : (m+\nu)(m+\nu-1) a_\nu = [2(m+\nu-2) - (2\varepsilon-1)] a_{\nu-2} .
 \end{aligned}
 \tag{II.1.24}$$

Fallunterscheidung zur Bestimmung von  $m$ :

- Falls  $a_0 = 0$  und  $a_1 = 0$ , ist wegen (iii)  $u(x) \equiv 0$ ; diese triviale Lösung ist physikalisch sinnlos.
- Falls  $a_0 \neq 0$  und  $a_1 \neq 0$ , ist  $m = 0$  nach (i) und (ii).
- Falls  $a_0 = 0$  und  $a_1 \neq 0$ , ist nach (ii)  $m = 0$  [ oder  $m = -1$  ].
- Falls  $a_0 \neq 0$  und  $a_1 = 0$ , ist nach (i)  $m = 0$  [ oder  $m = 1$  ].

Die eingeklammerten Fälle ergeben nichts Neues, denn ist z.B.  $a_0 = 0$ ,  $a_1 \neq 0$  und  $m = -1$ , so findet man die Reihe

$$a_1 + a_3 x^2 + a_5 x^4 + \dots . \tag{II.1.25}$$

Das ist (bis auf Umbenennung der Koeffizienten) das selbe wie

$$a_0 + a_2 x^2 + a_4 x^4 + \dots , \tag{II.1.26}$$

also wie  $a_0 \neq 0$ ,  $a_1 = 0$  und  $m = 0$ .

Es darf also o.B.d.A.  $m = 0$  vorausgesetzt werden. Es folgt die Rekursionsformel

$$a_\nu = \frac{2\nu - 3 - 2\varepsilon}{\nu(\nu-1)} a_{\nu-2} . \tag{II.1.27}$$

Für große  $\nu$  gilt

$$\frac{a_\nu}{a_{\nu-2}} \approx \begin{cases} \frac{2}{\nu} & (\nu \text{ gerade}) \\ \frac{2}{\nu-1} & (\nu \text{ ungerade}). \end{cases} \tag{II.1.28}$$

Die Potenzreihe für  $u(x)$  verhält sich also asymptotisch wie

$$\begin{aligned}
 & a_0 \left( 1 + \frac{2}{2} x^2 + \frac{2^2}{2 \cdot 4} x^4 + \frac{2^3}{2 \cdot 4 \cdot 6} x^6 + \dots \right) \\
 & + a_1 \left( x + \frac{2}{2} x^3 + \frac{2^2}{2 \cdot 4} x^5 + \frac{2^3}{2 \cdot 4 \cdot 6} x^7 + \dots \right) \\
 & = (a_0 + a_1 x) e^{x^2} .
 \end{aligned}
 \tag{II.1.29}$$

Diese Reihe divergiert jedoch zu stark, um durch den bereits abgespaltenen Faktor  $e^{-\frac{1}{2}x^2}$  kompensiert werden zu können. Sinnvolle (d.h. normierbare) Lösungen des Eigenwertproblems gibt es also *nur*, wenn entweder  $a_0 = 0$  oder  $a_1 = 0$  und die mit dem jeweils anderen

Koeffizienten gestartete Rekursion *abbricht*.

Die Reihe für  $u(x)$  reduziert sich auf ein Polynom  $n$ -ten Grades, falls  $a_{\nu+2} = 0$ , d.h. für

$$\begin{aligned} 2(n+2) - 3 - 2\varepsilon &= 0 \text{ oder} \\ 2n + 1 - 2\varepsilon &= 0, \text{ d.h.} \\ \varepsilon &= n + \frac{1}{2} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) . \end{aligned} \quad (\text{II.1.30})$$

Die zugehörigen Polynome  $u_n(x)$  sind abwechselnd gerade und ungerade und gehorchen gemäß Gleichung (II.1.18) der Differentialgleichung

$$u_n''(x) - 2x u_n'(x) + (2\varepsilon - 1)u_n(x) = 0 \text{ mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots . \quad (\text{II.1.31})$$

Das ist die bereits bekannte *Hermitesche Differentialgleichung* (vgl. Aufgabe 8), so dass die Polynome  $u_n(x)$  (bis auf einen Normierungsfaktor) mit den Hermite-Polynomen übereinstimmen. Die korrekte Normierung wurde bereits berechnet. (vgl. Aufgabe 8)

Das Eigenwertproblem

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 \right) \varphi(x) = \varepsilon \varphi(x) \quad (\text{II.1.32})$$

für quadratintegrale Funktionen  $\varphi(x)$  wird gelöst durch die normierten Eigenfunktionen

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^n n!)^{\frac{1}{2}}} H_n(x) e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{II.1.33})$$

mit den Eigenwerten

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2} . \quad (\text{II.1.34})$$

Geht man zurück auf die ursprüngliche Variable  $q = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} x$ , ergibt sich sofort Folgendes:

Die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right) \varphi(q) = E \varphi(q) \quad (\text{II.1.35})$$

wird gelöst durch die Eigenfunktionen

$$\varphi_n(q) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} q^2} \quad (\text{II.1.36})$$

mit den Eigenwerten

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots . \quad (\text{II.1.37})$$

Insbesondere ist die Wellenfunktion für den *Grundzustand*  $n = 0$  eine einfache Gaußfunktion, also

$$\varphi_0(q) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} q^2} = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}\sqrt{L}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{q}{L}\right)^2}. \quad (\text{II.1.38})$$

Damit erhält auch die zur Skalierung des Problems eingeführte *Oszillatorlänge*  $L = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  eine anschauliche Interpretation.  $L$  ist ein Maß für die Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion.

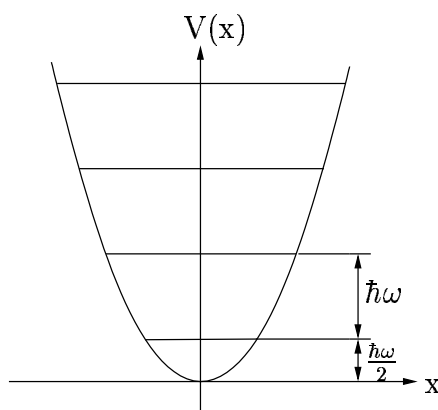


Abbildung II.1: Energieeigenwerte des quantenmechanischen Oszillators

Im Unterschied zu der Annahme, die zur Erklärung der Planckschen Strahlungsformel gemacht wurde, besitzt der Oszillator also nicht die Energieeigenwerte  $E_n = n \cdot \hbar\omega$ , sondern  $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ , insbesondere lautet die Grundzustandsenergie dann  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ . Das Auftauchen dieser *Nullpunktsenergie* ist mit Hilfe der Unschärferelation qualitativ sofort verständlich. Je schärfer das Teilchen im Potentialminimum lokalisiert wird, desto größer wird seine Impulsunschärfe, d.h. seine kinetische Energie. Tatsächlich lässt sich leicht zeigen (vgl. Aufgabe 22), dass die Grundzustandsfunktion ein *Wellenpaket minimaler Unschärfe* ist, d.h.  $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$ . Daher ist die Nullpunktsenergie  $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$  der kleinste Energiewert, der mit der Unschärferelation vereinbar ist.

Das Oszillatorpotential  $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$  ist *symmetrisch* unter Spiegelung an  $q = 0$ , also  $V(q) = V(-q)$ .

Diese Symmetrie überträgt sich auf den Hamilton-Operator, da

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d(-q)^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 (-q)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d(q)^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2. \quad (\text{II.1.39})$$

Anders ausgedrückt, definiert man einen *Paritätsoperator*  $P$  durch

$$P f(q) = f(-q), \text{ so gilt}$$

$$P(H\varphi(q)) = H\varphi(-q) = HP\varphi(q) \text{ oder} \quad (\text{II.1.40})$$

$$(PH - HP)\varphi(q) = 0, \text{ d.h.}$$

$$[H, P] = 0. \quad (\text{II.1.41})$$

Folglich besitzen  $H$  und  $P$  ein *gemeinsames System von Eigenfunktionen*, d.h. die Eigenfunktionen von  $H$  können so gewählt werden, dass sie gleichzeitig auch Eigenfunktionen von  $P$  sind. Das ist bei der Konstruktion der Oszillatoreigenfunktionen „automatisch“ erfüllt, da die Hermitepolynome  $H_n(x)$  abwechselnd gerade bzw. ungerade sind

$$H_n(x) = (-1)^n H_n(-x). \quad (\text{II.1.42})$$

Also gilt

$$P\varphi_n(q) = (-1)^n \varphi_n(q), \quad (\text{II.1.43})$$

d.h. die Oszillatorfunktionen sind *Eigenfunktionen des Paritätsoperators* zum Eigenwert  $(-1)^n$ .

Der hier sichtbar gewordene Zusammenhang besitzt eine offensichtliche Verallgemeinerung.

Wenn ein Hamilton-Operator  $H$  mit einer Symmetrieoperation  $S$  vertauscht (d.h. wenn  $H$  „invariant unter  $S$ “ ist), besitzen  $H$  und  $S$  ein gemeinsames System von Eigenfunktionen, so dass die Eigenfunktionen von  $H$  anhand der Eigenwerte von  $S$  nach Symmetrieeigenschaften klassifiziert werden können.

## II.2 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Eigenfunktionen und Eigenwerte der stationären Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators können auch auf algebraische Weise bestimmt werden. Diese Methode ist auch in der Quantenfeldtheorie von großer Bedeutung.

Da  $L = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  die Dimension einer Länge trägt, trägt  $mL\omega$  die Dimension eines Impulses. Der Operator

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{q}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}} + i \frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right) = \frac{m\omega q + ip}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \quad (\text{II.2.1})$$

ist daher dimensionslos. Mit  $x = \frac{q}{L}$  und

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} = \frac{\hbar}{iL} \frac{d}{dx} = \frac{\sqrt{m\omega\hbar}}{i} \frac{d}{dx}$$

erhält man

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( x + \frac{d}{dx} \right). \quad (\text{II.2.2})$$

Dieser Operator ist *nicht* hermitesch

$$\begin{aligned} a^\dagger &= \frac{m\omega q - ip}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \quad (\text{wegen } q = q^\dagger \text{ und } p = p^\dagger) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( x - \frac{d}{dx} \right) \neq a. \end{aligned} \quad (\text{II.2.3})$$

Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} a^\dagger a &= \frac{1}{2} \left( x - \frac{d}{dx} \right) \left( x + \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{2} \left( x^2 + \underbrace{\left[ x, \frac{d}{dx} \right]}_{-1} - \frac{d^2}{dx^2} \right) \\ &= \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 \right) - \frac{1}{2}, \end{aligned}$$

womit man

$$H = \hbar\omega \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 \right) = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.2.4})$$

erhält.

### II.2.1 Algebraische Konstruktion des Oszillatorspektrums

Die Bestimmung des Spektrums<sup>1</sup> von  $a^\dagger a$  beruht auf zwei Feststellungen,

- (i)  $a^\dagger a$  hat nur nicht-negative Eigenwerte. Denn  $\psi_\alpha$  sei Eigenfunktion von  $a^\dagger a$  zum Eigenwert  $\alpha$ , dann ist

$$\|a\psi_\alpha\|^2 = \langle a\psi_\alpha | a\psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | a^\dagger a\psi_\alpha \rangle = \alpha \| \psi_\alpha \|^2 \geq 0. \quad (\text{II.2.5})$$

- (ii) Ist  $\psi_\alpha$  Eigenfunktion von  $a^\dagger a$  zum Eigenwert  $\alpha$ , so ist  $a\psi_\alpha$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $\alpha - 1$  und  $a^\dagger\psi_\alpha$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $\alpha + 1$  („Leiteroperatoren“). Denn man hat die Kommutatoren

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2} \left( \left[ x + \frac{d}{dx}, x - \frac{d}{dx} \right] \right) = \frac{1}{2} \left( - \left[ x, \frac{d}{dx} \right] + \left[ \frac{d}{dx}, x \right] \right) = 1, \quad (\text{II.2.6})$$

$$[a^\dagger a, a] = a^\dagger \underbrace{[a, a]}_0 + \underbrace{[a^\dagger, a]}_{-1} a = -a \quad (\text{II.2.7})$$

und

$$[a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger \underbrace{[a, a^\dagger]}_1 + \underbrace{[a^\dagger, a^\dagger]}_0 a = a^\dagger. \quad (\text{II.2.8})$$

<sup>1</sup>Gesamtheit der Eigenwerte eines Operators

Daher ist

$$a^\dagger a (a^\dagger \psi_\alpha) = (a^\dagger a^\dagger a + a^\dagger) \psi_\alpha = (\alpha + 1) (a^\dagger \psi_\alpha) . \quad (\text{II.2.9})$$

Die Norm des Eigenvektors lautet

$$\begin{aligned} \|a^\dagger \psi_\alpha\|^2 &= \langle a^\dagger \psi_\alpha | a^\dagger \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | a a^\dagger \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | (a^\dagger a + 1) \psi_\alpha \rangle \\ &= (\alpha + 1) \|\psi_\alpha\|^2 . \end{aligned} \quad (\text{II.2.10})$$

Ist also  $\psi_\alpha$  normiert, so auch  $\frac{1}{\sqrt{\alpha+1}} a^\dagger \psi_\alpha$ . Analog erhält man für  $a\psi_\alpha$

$$\begin{aligned} a^\dagger a (a\psi_\alpha) &= (a a^\dagger a - a) \psi_\alpha = (a\alpha - a) \psi_\alpha \\ &= (\alpha - 1) (a\psi_\alpha) \end{aligned} \quad (\text{II.2.11})$$

und

$$\|a\psi_\alpha\|^2 = \langle a\psi_\alpha | a\psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | a a^\dagger \psi_\alpha \rangle = \alpha \|\psi_\alpha\|^2 . \quad (\text{II.2.12})$$

Fazit:

Ist *irgendeine* Eigenfunktion  $\psi_\alpha$  von  $a^\dagger a$  gegeben, mit Eigenwert  $\alpha$ , so erhält man daraus mit Hilfe des „Absteigeoperators“  $a$  eine Folge von Eigenfunktionen  $\psi_{\alpha-1}, \psi_{\alpha-2}, \dots$  zu den Eigenwerten  $\alpha - 1, \alpha - 2, \dots$ . Andererseits gibt es keine negativen Eigenwerte. Das liefert nur dann keinen Widerspruch, wenn der *kleinste* Eigenwert *genau*  $\alpha = 0$  lautet. Dann gilt nämlich

$$\|a\psi_0\|^2 = 0 \cdot \|\psi_0\|^2 ,$$

d.h.  $a\psi_0$  ist die Nullfunktion, so dass die weitere Anwendung von  $a$  lediglich die Nullfunktion reproduziert. Man hat also eine Bestimmungsgleichung für die Grundzustandsfunktion. Der Ausdruck  $a\psi_0 = 0$  bedeutet

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( x + \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0$$

mit der Lösung

$$\psi_0(x) = N e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{Normierung verlangt } N = \pi^{-\frac{1}{4}}) . \quad (\text{II.2.13})$$

Mit Hilfe des „Aufsteigeoperators“  $a^\dagger$  lassen sich nun sofort Eigenfunktionen  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$  zu den Eigenwerten  $1, 2, 3, \dots$  konstruieren, denn

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{1}} a^\dagger \psi_0 \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} a^\dagger \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{1 \cdot 2}} (a^\dagger)^2 \psi_0 \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} a^\dagger \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{1 \cdot 2 \cdot 3}} (a^\dagger)^3 \psi_0 \\ &\vdots \\ \psi_n &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n \psi_0 . \end{aligned} \quad (\text{II.2.14})$$

### II.2.2 Zusammenfassung

Das Spektrum von  $a^\dagger a$  besteht genau aus den natürlichen Zahlen  $n = 1, 2, 3, \dots$ , das Spektrum von  $H = \hbar\omega (a^\dagger a + \frac{1}{2})$  also aus den diskreten Eigenwerten  $E_n = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$ . Der Oszillator-Grundzustand  $\psi_0$  folgt aus  $a\psi_0 = 0$ , die angeregten Zustände ergeben sich daraus durch wiederholte Anwendung von  $a^\dagger$ .

Der Operator  $a^\dagger a$  „zählt“ also, wie viele Oszillatorquanten der Größe  $\hbar\omega$  vorhanden sind (d.h. in welchem Anregungszustand sich der Oszillator befindet) und wird auch als „Anzahloperator“ bezeichnet. Die „Leiternoperatoren“  $a^\dagger$  und  $a$  „erzeugen“ bzw. „vernichten“ ein Oszillatorquant und werden daher als „Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren“ bezeichnet. Es bleibt zu prüfen, ob die Eigenfunktionen  $\psi_n$  tatsächlich mit den bereits bekannten Eigenfunktionen  $\varphi_n$  übereinstimmen. Der Beweis geschieht per Induktion mit Hilfe zweier Eigenschaften der Hermite-Polynome.

$$\begin{aligned} H_{n+1}(x) &= 2x H_n(x) - 2n H_{n-1}(x) \text{ und} \\ \frac{d}{dx} H_n(x) &= 2n H_{n-1}(x) \end{aligned}$$

Für  $\psi_0(x)$  und  $\varphi_0(x)$  gilt Gleichheit.

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} = \varphi_0(x) \\ \psi_{n+1}(x) &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} a^\dagger \psi_n(x) && \text{(II.2.15)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( x - \frac{d}{dx} \right) \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^n n!)^{\frac{1}{2}}} H_n(x) e^{-\frac{1}{2}x^2} \\ &= \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)!)^{\frac{1}{2}}} \left( x H_n(x) - \frac{dH_n(x)}{dx} + x H_n(x) \right) e^{-\frac{1}{2}x^2} \\ &= \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)!)^{\frac{1}{2}}} H_{n+1}(x) e^{-\frac{1}{2}x^2} \\ &= \varphi_{n+1}(x) . && \text{(II.2.16)} \end{aligned}$$

## II.3 Der Tunneleffekt in einem Doppelmuldenpotential

In vielen Anwendungen der Quantenmechanik spielen Doppelmuldenpotentiale eine wichtige Rolle. Ein Beispiel ist die Schwingung eines Stickstoffatoms durch die Ebene dreier Wasserstoffatome im Ammoniakmolekül. Trägt man die mit der Schwingungsdeformation verbundene potentielle Energie  $V(q)$  gegen die Schwingungskordinate  $q$  auf, erhält man qualitativ den folgenden Verlauf: Die Koordinate  $q = 0$  beschreibt hierbei die Position des Stickstoffatoms genau in der von den Wasserstoffatomen aufgespannten Ebene. Bei einer Energie  $E$ , die kleiner ist (Linie in der Skizze) als das Maximum des „Potentialberges“ um  $q = 0$ , wird – rein klassisch betrachtet – der erlaubte Raum in zwei Teile unterteilt. Ein Teil enthält das  $N$ -Atom, der andere nicht. Bei der geringen Energie ist ein Übergang

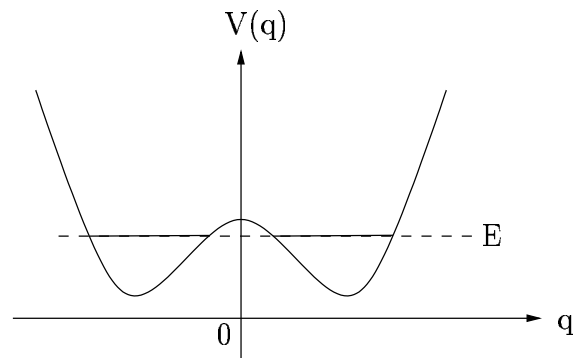


Abbildung II.2: Qualitative Darstellung der potentiellen Energie des im  $NH_3$ -Molekül schwingenden Stickstoffatoms

nicht möglich. In seiner Mulde führt das  $N$ -Atom annähernd harmonische Oszillationen durch.

Ähnliche Beispiele findet man in der Festkörperphysik. Bei einer „Halbleiter-Heterostruktur“, die atomlagenweise aus Aluminium, Gallium und Arsenid ( $Al_xGa_{1-x}As$ ) gewachsen wird. Die Zusammensetzung kann auf Grund der etwa gleichen Ionenradien von Aluminium und Gallium fast beliebig variiert werden und das in jeder einzelnen Atomlage. Das Bedeutende an dieser Technik ist, dass das Verhältnis zwischen Gallium und Aluminium das Potential bestimmt, dem die Leitungselektronen folgen. Durch Variation der Konzentrationsverhältnisse in Wachstumsrichtung lassen sich praktisch beliebige Potentiale für Leitungselektronen im Halbleiter herstellen. Senkrecht zur Wachstumsrichtung können sich die Elektronen frei bewegen. Werden die Konzentrationen stufenweise variiert, erhält man eine Potentialstufe. Umgibt man den Halbleiter mit einem Isolator, erhält man einen Potentialtopf mit Stufe. Damit lässt sich einerseits besser rechnen als mit dem Ammoniak-Molekül, andererseits kann man damit wirklich experimentieren. Es lassen sich typischerweise Stufen mit  $V_0 = 0,3eV$  erzeugen. Es wird entsprechend Abbildung

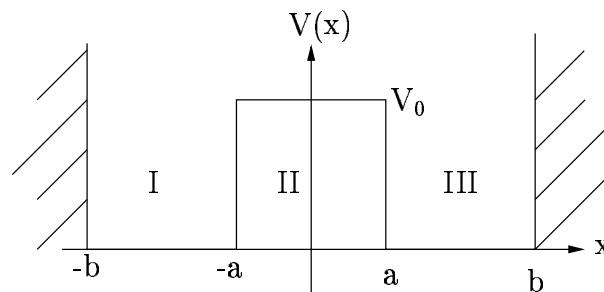


Abbildung II.3: Potential eines  $Al_xGa_{1-x}As$  Halbleiters mit Stufenweise variierten Al und Ga Konzentrationen



II.3 ein Modellpotential eingeführt

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & |x| < a \\ 0 & a \leq |x| \leq b \\ +\infty & b < |x| \end{cases} . \quad (\text{II.3.1})$$

### II.3.1 Bestimmung der transzendenten Gleichungen

In diesem Potential gilt die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (\text{II.3.2})$$

oder

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \varphi(x) = 0 , \quad (\text{II.3.3})$$

die sich auf folgende Gleichungen reduzieren lässt:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + k^2 \varphi(x) &= 0 \quad , \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (\text{im Bereich I und III}) \\ \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) - \kappa^2 \varphi(x) &= 0 \quad , \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \quad (\text{im Bereich II, } E < V_0) \\ \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \tilde{k}^2 \varphi(x) &= 0 \quad , \quad \tilde{k} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} \quad (\text{im Bereich II, } E > V_0) . \end{aligned} \quad (\text{II.3.4})$$

Fundamentallösungen in den einzelnen Bereichen sind also

$$\begin{aligned} e^{\pm ikx} & \quad (\text{I, III}) \\ e^{\pm \kappa x} & \quad (\text{II, } E < V_0) \\ e^{\pm i\tilde{k}x} & \quad (\text{II, } E > V_0) . \end{aligned}$$

Da jedoch das Potential symmetrisch ist, haben die Zustände gerade bzw. ungerade Parität. Außerdem müssen die Wellenfunktionen bei  $x = \pm b$  verschwinden. Ein Ansatz, der bereits beide Forderungen erfüllt, lautet (ohne Normierung)

$$\varphi_{\text{gerade}}(x) = \begin{cases} \sin(k(x+b)) & \text{I} \\ A \cosh(\kappa x) & \text{II, } E < V_0 \\ A \cos(\tilde{k}x) & \text{II, } E > V_0 \\ \sin(k(-x+b)) & \text{III} \end{cases} \quad (\text{II.3.5})$$

$$\varphi_{\text{ungerade}}(x) = \begin{cases} \sin(k(x+b)) & \text{I} \\ A \sinh(\kappa x) & \text{II, } E < V_0 \\ A \sin(\tilde{k}x) & \text{II, } E > V_0 \\ -\sin(k(-x+b)) & \text{III} \end{cases} . \quad (\text{II.3.6})$$

Um von diesem Ansatz zu einer Lösung des Eigenwertproblems zu gelangen, müssen die Teillösungen bei  $x = \pm a$  „physikalisch richtig“ verbunden werden.

Darum fordert man, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\psi^*\psi$  und die Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $\frac{\hbar}{2im} (\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*)$  stetig sind. Das bedeutet für die stationären Zustände, dass  $\varphi_{gerade}$ ,  $\varphi_{ungerade}$ ,  $\varphi'_{gerade}$  und  $\varphi'_{ungerade}$  ebenfalls stetig sein müssen.

Auswertung dieser Bedingungen für „Zustände oberhalb der Barriere“ liefert mit Stetigkeit von  $\varphi$  bei  $x = a$

$$\begin{aligned} A \cos(\tilde{k}a) &= \sin(k(b-a)) \quad (\text{gerade}) \\ A \sin(\tilde{k}a) &= -\sin(k(b-a)) \quad (\text{ungerade}) , \end{aligned}$$

und mit Stetigkeit von  $\varphi'$  bei  $x = a$

$$\begin{aligned} -\tilde{k}A \sin(\tilde{k}A) &= -k \cos(k(b-a)) \quad (\text{gerade}) \\ \tilde{k}A \cos(\tilde{k}A) &= +k \cos(k(b-a)) \quad (\text{ungerade}) . \end{aligned}$$

Division ergibt die beiden transzendenten Gleichungen

$$\begin{aligned} \tilde{k} \tan(\tilde{k}a) &= k \cot(k(b-a)) \quad (\text{gerade}) \\ \tilde{k} \cot(\tilde{k}a) &= -k \cot(k(b-a)) \quad (\text{ungerade}) . \end{aligned} \tag{II.3.7}$$

### II.3.2 Näherung für große Energien

Diese Gleichungen müssen zur Bestimmung graphisch oder numerisch gelöst werden. Für sehr große Energien, d.h. für  $E \gg V_0$ , wird die Lösung einfach. Dann gilt  $\tilde{k} \approx k$ , also erhält man für die geraden Funktionen

$$\tan(ka) \approx \cot(kb - ka) = \frac{\cot(kb)\cot(ka) + 1}{\cot(ka) - \cot(kb)} \tag{II.3.8}$$

also

$$-\tan(ka)\cot(kb) \approx \cot(kb)\cot(ka) \tag{II.3.9}$$

oder

$$\cot(kb) \left( \tan(ka) + \frac{1}{\tan(ka)} \right) \approx 0 . \tag{II.3.10}$$

Das verlangt  $kb \approx (2r - 1)\frac{\pi}{2}$  mit „großen“ ganzen Zahlen  $r$  und liefert dann die Energieeigenwerte

$$E_r \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2b)^2} (2r - 1)^2 . \tag{II.3.11}$$

Analog hat man für die ungeraden Lösungen

$$\begin{aligned} \cot(ka) &\approx -\cot(kb - ka) \\ \text{oder } \tan(ka) &\approx -\tan(kb - ka) \\ &\approx -\frac{\tan(kb) - \tan(ka)}{1 + \tan(kb)\tan(ka)} , \end{aligned} \tag{II.3.12}$$

das ergibt

$$\tan(ka) + \tan^2(ka) \tan(kb) \approx -\tan kb + \tan(ka) \quad (\text{II.3.13})$$

oder

$$\tan(kb) (1 + \tan^2(ka)) \approx 0. \quad (\text{II.3.14})$$

In diesem Fall hat man also  $kb \approx 2r\frac{\pi}{2}$  für große  $r$ . Die Energieeigenwerte lauten

$$E_r \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2b)^2} (2r)^2. \quad (\text{II.3.15})$$

Für große Quantenzahlen (d.h. für  $E \gg V_0$ ) hat die Barriere in der Potentialmitte so gut wie keinen Einfluss mehr. Das Spektrum der „hochliegenden“ Zustände entspricht genau dem eines „Kastens“ der Breite  $2b$  (vgl. Beispiel S.26).

„Unterhalb der Barrierenoberkante“, d.h. für  $E < V_0$ , hat man zwei getrennte klassisch erlaubte Bereiche. Der obige Ansatz kann wie gehabt angewendet werden. Für Stetigkeit von  $\varphi$  bei  $x = a$  ergibt das

$$\begin{aligned} A \cosh(\kappa a) &= \sin(k(b-a)) \quad (\text{gerade}) \\ A \sinh(\kappa a) &= -\sin(k(b-a)) \quad (\text{ungerade}), \end{aligned}$$

für Stetigkeit von  $\varphi'$  bei  $x = a$

$$\begin{aligned} \kappa A \sinh(\kappa a) &= -k \cos(k(b-a)) \quad (\text{gerade}) \\ \kappa A \cos(\kappa a) &= +k \cos(k(b-a)) \quad (\text{ungerade}). \end{aligned}$$

Division ergibt

$$\begin{aligned} \kappa \tanh(\kappa a) &= -k \cot(k(b-a)) \quad (\text{gerade}) \\ \kappa \coth(\kappa a) &= -k \cot(k(b-a)) \quad (\text{ungerade}). \end{aligned} \quad (\text{II.3.16})$$

Diese beiden Gleichungen müssen erneut graphisch / numerisch gelöst werden, um die exakten Eigenwerte  $E_n < V_0$  zu bestimmen.

### II.3.3 Näherung für kleine Energien

Im Grenzfall kleiner Energien (d.h.  $E \ll V_0$  also  $k \ll \kappa$ ) und „dicker Barrieren“ (d.h.  $\kappa a \gg 1$ ) sind analytische Aussagen möglich. Man hat dann

$$\tanh(\kappa a) = \frac{e^{\kappa a} - e^{-\kappa a}}{e^{\kappa a} + e^{-\kappa a}} = \frac{1 - e^{-2\kappa a}}{1 + e^{-2\kappa a}} \approx 1 - 2e^{-2\kappa a}, \quad (\text{II.3.17})$$

$$\begin{aligned} &\text{analog} \\ \coth(\kappa a) &\approx 1 + 2e^{-2\kappa a}. \end{aligned} \quad (\text{II.3.18})$$

Die transzendenten Gleichungen zur Bestimmung der Eigenwerte werden dann zu

$$\tan(k(b-a)) \approx -\frac{k}{\kappa} \mp 2\frac{k}{\kappa} e^{-2\kappa a}. \quad (\text{II.3.19})$$

Wobei  $-$  für gerade und  $+$  für ungerade Fälle einzusetzen ist. Im Grenzfall einer unendlich hohen Barriere, d.h.  $\frac{k}{\kappa} \rightarrow 0$  läßt sich das Spektrum aus der „0-ten Näherung“ (gekennzeichnet durch den Index  $(0)$ ) gewinnen. Man erhält dann

$$\tan(k^{(0)}(b-a)) \approx 0 \quad (\text{II.3.20})$$

mit den Lösungen  $k_n^{(0)}(b-a) \approx n\pi$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . In diesem Fall ist die Barriere auch für quantenmechanische Teilchen undurchdringlich und man erhält zwei isolierte Kastenpotentiale der Breite  $b-a$  mit dem schon bekannten Spektrum

$$E_n^{(0)} \approx \frac{\hbar\pi}{2m(b-a)^2} n^2. \quad (\text{II.3.21})$$

Berücksichtigt man in der Näherung auch Terme erster Ordnung („Erste Näherung“), so geht man physikalisch über zu einer immer noch sehr hohen, aber endlichen Barriere. Zu approximieren ist

$$k(b-a) \approx \arctan\left(-\frac{k}{\kappa} \mp 2\frac{k}{\kappa} e^{-2\kappa a}\right), \quad (\text{II.3.22})$$

also der Arkustangens bis zur ersten Ordnung. Das ergibt, da der Tangens  $\pi$ -periodisch ist,  $\arctan x = n\pi + x + O(x^3)$  und nach (II.3.22) die diskreten Lösungen

$$k_n(b-a) \approx n\pi - \frac{k_n}{\kappa_n} \mp 2\frac{k_n}{\kappa_n} e^{-2\kappa_n a}. \quad (\text{II.3.23})$$

Auf der rechten Seite kann nun die „Nullte Näherung“

$$k_n \approx k_n^{(0)} = \frac{n\pi}{b-a}, \quad \kappa_n \approx \kappa_n^{(0)} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E_n^{(0)})} \quad (\text{II.3.24})$$

eingesetzt werden und man erhält

$$k_n(b-a) \approx n\pi - \frac{k_n^{(0)}}{\kappa_n^{(0)}} \mp 2\frac{k_n^{(0)}}{\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)} a}. \quad (\text{II.3.25})$$

Für die Berechnung des Spektrums wird  $k_n^2$  benötigt. Unter Vernachlässigung quadratisch kleiner Terme (wie schon in der Näherung des arctan erfolgt) erhält man

$$k_n^2(b-a)^2 \approx (n\pi)^2 - 2n\pi \frac{k_n^{(0)}}{\kappa_n^{(0)}} \mp 4n\pi \frac{k_n^{(0)}}{\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)} a} \quad (\text{II.3.26})$$

und damit schließlich die Energieeigenwerte

$$\begin{aligned}
 E_{n,\pm} &\approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(b-a)^2} n^2 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(b-a)^2} n^2 \frac{2}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} \mp \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(b-a)^2} n^2 \frac{4}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)} a} \\
 &= E_n^{(0)} \left[ 1 - \frac{2}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} \mp \frac{4}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)} a} \right]. \quad (\text{II.3.27})
 \end{aligned}$$

Hierbei ist für  $E_{n,+}$  die Subtraktion und  $E_{n,-}$  die Addition in der Formel auszuführen. Man beachte (s.o.), dass der Index „+“ gerader Parität und „-“ ungerader Parität der Lösungsfunktion  $\varphi$  entspricht. Es ergeben sich also auf Grund der Tatsache, dass eine Wellenfunktion in klassisch „verbotene“ Bereiche eindringt - dass also eine endlich hohe Barriere von einem Teilchen „durchtunnelt“ werden kann - für die Energieeigenwerte  $E_{n,\pm}$  der Doppelmulde im Vergleich zu den Energieeigenwerten  $E_n^{(0)}$  eines isolierten Kastenpotentials folgenden Korrekturen (für hinreichend kleine  $n$ ):

- Die Energieeigenwerte werden um  $-\frac{2E_n^{(0)}}{(b-a)\kappa_n^{(0)}}$  abgesenkt.

Diese Absenkung kann als Folge des Unschärfepinzips verstanden werden. Den Teilchen steht im Vergleich zum einfachen Kastenpotential mehr Platz zur Verfügung, da auch klassisch verbotene Bereiche erreicht werden können. Daher ist ihre Ortsunschärfe größer und die Impulsunschärfe und damit auch die kinetische Energie entsprechend kleiner.

- Die Zustände treten in *Dubletts* auf, wobei der Energieunterschied

$$\Delta E_n = |E_{n,+} - E_{n,-}| = \frac{8E_n^{(0)}}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)} a} \quad (\text{II.3.28})$$

exponentiell klein ist.

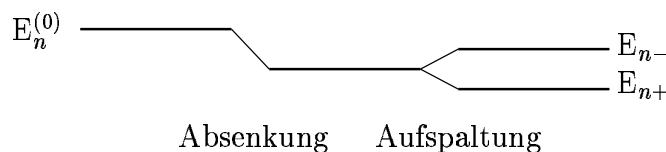


Abbildung II.4: Zur Korrektur der Energieniveaus

### II.3.4 Tunneleffekt und Tunnelaufspaltung

Um nun den Vorgang des „Tunnels“ zu beschreiben, werden im Folgenden die Wellenfunktionen  $\varphi_{1,+}$  und  $\varphi_{1,-}$  für das Grundzustandsdublett betrachtet.

Innerhalb der beiden Mulden ähneln die in Abbildung II.5 qualitativ dargestellten Zustände  $\varphi_{1,+}(x)$  und  $\varphi_{1,-}(x)$  sehr stark den Grundzustandsfunktionen der Einzelmulden.

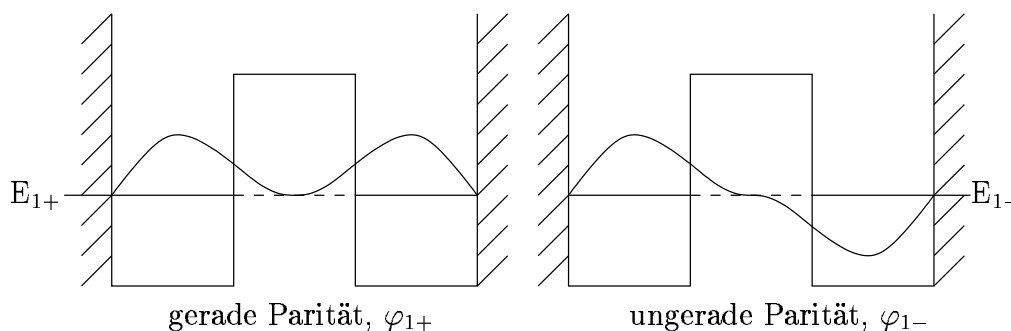


Abbildung II.5: Qualitative Darstellung der Grundzustandsfunktionen

Durch Linearkombination dieser beiden Eigenzustände erhält man Wellenfunktionen, die ein in der linken ( $L$ ), bzw. rechten ( $R$ ) Mulde lokalisiertes Teilchen beschreiben<sup>2</sup>, also

$$\varphi_L = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1,+} + \varphi_{1,-}) , \quad \varphi_R = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1,+} - \varphi_{1,-}) . \quad (\text{II.3.29})$$

Betrachtet man nun ein Teilchen, dass zur Zeit  $t=0$  in der linken Mulde lokalisiert ist, so hat man

$$\psi(x, t=0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1,+}(x) + \varphi_{1,-}(x)) . \quad (\text{II.3.30})$$

Da nun aber  $\varphi_{1,+}$  und  $\varphi_{1,-}$  Eigenfunktionen des Hamilton-Operators für das Problem sind, ist die Zeitentwicklung durch Multiplikation mit dem entsprechenden Phasenfaktor zu beschreiben.

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varphi_{1,+}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1+} t} + \varphi_{1,-}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1-} t} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1+} t} \left( \varphi_{1,+}(x) + \varphi_{1,-}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{1-} - E_{1+}) t} \right) . \end{aligned} \quad (\text{II.3.31})$$

Der zweite Term in der Klammer oszilliert also mit einer Geschwindigkeit ungleich Null gegenüber dem ersten Term. Nach der Zeit

$$\tau = \frac{\pi \hbar}{E_{1-} - E_{1+}} = \frac{\pi \hbar}{\Delta E_1} \quad (\text{II.3.32})$$

hat sich dann das Vorzeichen in der Klammer umgedreht und die Wellenfunktion  $\psi$  hat qualitativ die selbe Gestalt wie  $\varphi_R$ . Das Teilchen ist also von der linken Mulde in die rechte durch die Barriere „getunnelt“ (s. Abbildung II.6). Insgesamt ist  $|\psi(x, t)|^2$  periodisch mit der Periode  $2\tau$ , d.h. das Teilchen oszilliert zwischen beiden Mulden hin und her.

<sup>2</sup>Die beiden Funktionen  $\varphi_L$  und  $\varphi_R$  sind korrekt normiert, falls  $\varphi_{1,+}$  und  $\varphi_{1,-}$  normiert sind und ihr „Überlapp“ vernachlässigbar klein ist. Da die Energiedifferenz  $\Delta E_1$  nun aber exponentiell klein ist, kann letztere Bedingung als gegeben vorausgesetzt werden.

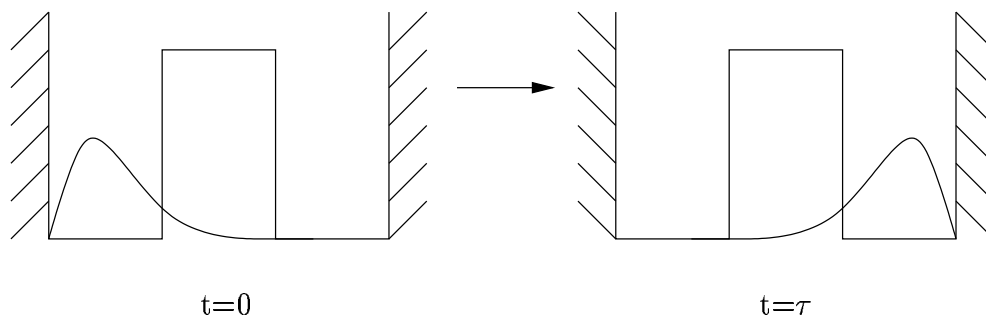


Abbildung II.6: Zum „Tunneln“ eines Teilchens

Ähnliche Überlegungen kann man auch für die höheren Dubletts ( $n > 1$ ) anstellen. Durch Linearkombination der geraden und ungeraden Eigenfunktion eines Dubletts lassen sich stets Wellenfunktionen konstruieren, die in einer der beiden Mulden lokalisiert sind. Die auch als „Tunnelaufspaltung“ bezeichnete Energiedifferenz  $\Delta E_n$  bestimmt dabei stets die „Tunnelzeit“.

## II.4 Die Potentialschwelle

Man betrachte ein eindimensionales Modellpotential (Abbildung II.7, z.B. herstellbar mit den in II.3 beschriebenen Halbleiter-Heterostrukturen) der Form

$$V(x) = \begin{cases} V_0 > 0 & |x| \leq a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (\text{II.4.1})$$

und dazu Energien  $E < V_0$ , also solche Energien, für die die klassische Betrachtung Reflektionen an der Schwelle ergeben würde.

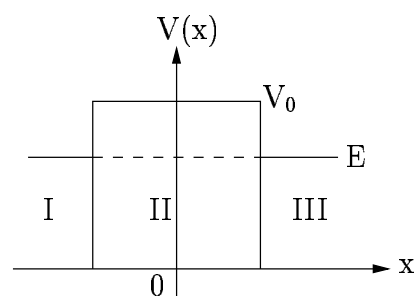


Abbildung II.7: Potentialschwelle

Im vorherigen Beispiel besaß der Hamilton-Operator ein diskretes Spektrum und alle Eigenfunktionen waren quadratintegabel. Hier fehlen jedoch die Dirichlet-Randbedingungen durch die fehlenden begrenzenden „Wände“ des Potentials. In diesem Fall existieren keine normierbaren Eigenzustände, sondern nur „uneigentliche“ (d.h. nicht normierbare)

Eigenfunktionen, aus denen zur Beschreibung räumlich lokalisierter Teilchen Wellenpakete aufgebaut werden müssen. Ein Ansatz für eine „uneigentliche Eigenfunktion“ mit der Energie  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  lautet bekanntermaßen

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{in I} \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} & \text{in II} \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{in III} \end{cases} . \quad (\text{II.4.2})$$

Dabei sind  $k$  und  $\kappa$  wie in II.3 definiert

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} , \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} . \quad (\text{II.4.3})$$

Zu fordern ist nun wieder Stetigkeit der Lösungen und Stetigkeit der Ableitungen an den „Flickpunkten“, also bei  $x = \pm a$ . Die Stetigkeitsbedingungen für  $x = -a$  lauten

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} \text{ und} \\ ik Ae^{-ika} - ik Be^{ika} = -\kappa Ce^{\kappa a} + \kappa De^{-\kappa a} , \quad (\text{II.4.4})$$

oder als System von zwei Gleichungen in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ e^{-ika} & -e^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ i\frac{\kappa}{k} e^{\kappa a} & -i\frac{\kappa}{k} e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} . \quad (\text{II.4.5})$$

Man kann also die Amplituden  $A$  und  $B$  der in Bereich I ein- und auslaufenden ebenen Wellen direkt durch die Amplituden im klassisch verbotenen Bereich II ausdrücken, wenn man die Matrix vor  $\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$  invertiert.

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{ika} \\ e^{-ika} & -e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ i\frac{\kappa}{k} e^{\kappa a} & -i\frac{\kappa}{k} e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + i\frac{\kappa}{k})e^{\kappa a + ika} & (1 - i\frac{\kappa}{k})e^{-\kappa a + ika} \\ (1 - i\frac{\kappa}{k})e^{\kappa a - ika} & (1 + i\frac{\kappa}{k})e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \\ &\equiv T(-a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (\text{II.4.6})$$

Ersetzt man  $-a$  durch  $a$ , erhält man den Zusammenhang zwischen den Koeffizienten im Schwellenbereich und denen auf der rechten Seite

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = T(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} . \quad (\text{II.4.7})$$

Daher hängen die Amplituden im Bereich I linear von denen im Bereich II ab

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = T(-a) T(a)^{-1} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} . \quad (\text{II.4.8})$$



### II.4.1 Berechnung der Transfermatrix

Für die Determinante von  $T(a)$  gilt

$$\begin{aligned}\det T(a) &= \frac{1}{4} \left( \left(1 + i \frac{\kappa}{k}\right)^2 - \left(1 - \frac{\kappa}{k}\right)^2 \right) \\ &= \frac{1}{4} \left( 1 + 2i \frac{\kappa}{k} - \frac{\kappa^2}{k^2} - 1 + 2i \frac{\kappa}{k} + \frac{\kappa^2}{k^2} \right) \\ &= i \frac{\kappa}{k},\end{aligned}\tag{II.4.9}$$

$$\begin{aligned}T(a)^{-1} &= \frac{1}{2} \frac{k}{i\kappa} \begin{pmatrix} (1 + i \frac{\kappa}{k})e^{\kappa a + ika} & -(1 - i \frac{\kappa}{k})e^{\kappa a - ika} \\ -(1 - i \frac{\kappa}{k})e^{-\kappa a + ika} & (1 + i \frac{\kappa}{k})e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 - i \frac{k}{\kappa})e^{\kappa a + ika} & (1 + i \frac{k}{\kappa})e^{\kappa a - ika} \\ (1 + i \frac{k}{\kappa})e^{-\kappa a + ika} & (1 - i \frac{k}{\kappa})e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix}.\end{aligned}\tag{II.4.10}$$

Die Transfermatrix  $T(-a)T(a)^{-1} = T$  hat daher die folgenden Elemente:

$$\begin{aligned}T_{11} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 - i \frac{k}{\kappa} + i \frac{\kappa}{k} + 1\right) e^{2\kappa a + 2ika} + \left(1 + i \frac{k}{\kappa} - i \frac{\kappa}{k} + 1\right) e^{-2\kappa a + 2ika} \right] \\ &= \frac{e^{2ika}}{4} \left[ 2(e^{2\kappa a} + e^{-2\kappa a}) + i \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) (e^{2\kappa a} - e^{-2\kappa a}) \right] \\ &= e^{2ika} \left( \cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a \right)\end{aligned}\tag{II.4.11}$$

$$\begin{aligned}T_{12} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 + i \frac{\kappa}{k} + i \frac{k}{\kappa} - 1\right) e^{2\kappa a} + \left(1 - i \frac{\kappa}{k} - i \frac{k}{\kappa} - 1\right) e^{-2\kappa a} \right] \\ &= \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a\end{aligned}\tag{II.4.12}$$

$$\begin{aligned}T_{21} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 - i \frac{\kappa}{k} - i \frac{k}{\kappa} - 1\right) e^{2\kappa a} + \left(1 + i \frac{\kappa}{k} + i \frac{k}{\kappa} - 1\right) e^{-2\kappa a} \right] \\ &= -\frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a\end{aligned}\tag{II.4.13}$$

$$\begin{aligned}T_{22} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 + i \frac{k}{\kappa} - i \frac{\kappa}{k} + 1\right) e^{2\kappa a - 2ika} + \left(1 - i \frac{k}{\kappa} + i \frac{\kappa}{k} + 1\right) e^{-2\kappa a - 2ika} \right] \\ &= \frac{e^{-2ika}}{4} \left[ 2(e^{2\kappa a} + e^{-2\kappa a}) - i \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) (e^{2\kappa a} - e^{-2\kappa a}) \right] \\ &= e^{-2ika} \left( \cosh 2\kappa a - \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a \right).\end{aligned}\tag{II.4.14}$$

Das ergibt insgesamt die Beziehung

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{2ika} \left( \cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a \right) & \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a \\ -\frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a & e^{-2ika} \left( \cosh 2\kappa a - \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}.\tag{II.4.15}$$

### II.4.2 Reflexions- und Transmissionswahrscheinlichkeit

Betrachtet man jetzt ein Teilchen, das „von links“ mit der Amplitude  $A$  einläuft, wird die Wellenfunktion zum Teil (mit der Amplitude  $B$ ) *reflektiert*, zum Teil (mit der Amplitude  $F$ ) *transmittiert*. Dagegen verschwindet der Koeffizient  $G$ .

Man hat also

$$\begin{aligned} A &= e^{2ika} \left( \cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a \right) F \\ B &= -\frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a F \end{aligned} \quad (\text{II.4.16})$$

und definiert die *Transmissionsamplitude*

$$S(E) = \frac{F}{A} = \frac{e^{-2ika}}{\cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a} \quad (\text{II.4.17})$$

sowie die *Reflexionsamplitude*

$$\begin{aligned} R(E) = \frac{B}{A} &= \frac{B}{F} \cdot \frac{F}{A} \\ &= \frac{-\frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a e^{-2ika}}{\cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a}. \end{aligned} \quad (\text{II.4.18})$$

Daraus ergibt sich die *Transmissionswahrscheinlichkeit*

$$\begin{aligned} |S(E)|^2 &= \frac{1}{\cosh^2 2\kappa a + \frac{1}{4} \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right)^2 \sinh^2 2\kappa a} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left( \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right)^2 \sinh^2 2\kappa a} \end{aligned} \quad (\text{II.4.19})$$

und die *Reflexionswahrscheinlichkeit*

$$|R(E)|^2 = \frac{\frac{1}{4} \left( \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right)^2 \sinh^2 2\kappa a}{1 + \frac{1}{4} \left( \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right)^2 \sinh^2 2\kappa a}, \quad (\text{II.4.20})$$

so dass  $|R(E)|^2 + |S(E)|^2 = 1$ . Diese Beziehung drückt die Wahrscheinlichkeitserhaltung aus.

Im Grenzfall einer sehr hohen und breiten Barriere ist  $\kappa a \gg 1$  und  $\sinh^2 2\kappa a \approx \frac{1}{4} e^{4\kappa a}$ , also

$$|S(E)|^2 \approx \frac{16(\kappa k)^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-2 \cdot 2\kappa a}. \quad (\text{II.4.21})$$

Vernachlässigt man den Vorfaktor gegenüber der Exponentialfunktion, bleibt

$$|S(E)|^2 \approx e^{-2 \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \cdot 2a}. \quad (\text{II.4.22})$$

Für ein Potential  $V(x)$ , das nur langsam variiert und einen Potentialberg mit klassisch verbotenen Bereich zwischen  $x_1$  und  $x_2$  aufweist, verallgemeinert sich dieser Ausdruck zu

$$|S(E)|^2 \approx \exp \left( -2 \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(V(x) - E)} dx \right) . \quad (\text{II.4.23})$$

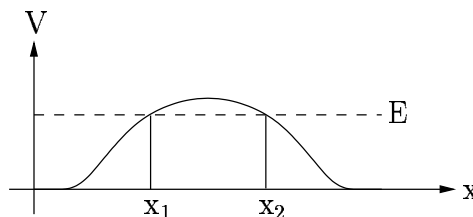


Abbildung II.8: Potentialberg mit klassisch verbotenen Bereich

Insbesondere ist die Tunnelaufspaltung in einem symmetrischen Doppelmuldenpotential proportional zu  $|S(E)|$ .

## II.5 Periodische Potentiale, Bloch-Wellen

Es sei  $V(x)$  ein Potential, das sich bei Verschiebung um eine „Gitterkonstante“  $a$  nicht ändert

$$V(x) = V(x - a) . \quad (\text{II.5.1})$$

Solche periodischen Potentiale beschreiben z.B. ein eindimensionales Kristallgitter.

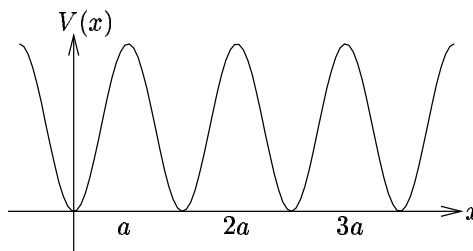


Abbildung II.9: Periodisches Potential

Definiert man also einen *Translationsoperator*  $T$  durch

$$T\varphi(x) = \varphi(x + a) , \quad (\text{II.5.2})$$

so gilt

$$\begin{aligned}
 TH\varphi(x) &= T \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) \\
 &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x+a) \right) \varphi(x+a) \\
 &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) T\varphi(x) \\
 &= HT\varphi(x)
 \end{aligned} \tag{II.5.3}$$

oder

$$[H, T] = 0. \tag{II.5.4}$$

Also können die Eigenfunktionen von  $H$  so gewählt werden, dass sie gleichzeitig auch Eigenfunktionen von  $T$  sind. Das ist das gleiche Argument, das bereits im Zusammenhang mit dem Paritätsoperator benutzt wurde. Man beachte jedoch, dass in einem periodischen Potential nur uneigentliche Eigenfunktionen möglich sind.

Schreibt man

$$\varphi(x+a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \left. \frac{d^n \varphi}{dx^n} \right|_x = e^{a \frac{d}{dx}} \varphi(x) = e^{\frac{i}{\hbar} ap} \varphi(x) \tag{II.5.5}$$

mit dem Impulsoperator  $p$ , so wird klar, dass  $T$  die Darstellung

$$T = e^{\frac{i}{\hbar} ap} \tag{II.5.6}$$

besitzt. Der Impulsoperator ist der *Generator* für räumliche Translation. Schreibt man nun die Eigenwerte  $\lambda$  von  $T$  als  $\lambda = e^{ika}$ , also

$$T\varphi(x) = \varphi(x+a) = e^{ika} \varphi(x), \tag{II.5.7}$$

und definiert die Funktionen

$$u_k(x) = e^{-ikx} \varphi(x), \tag{II.5.8}$$

so gilt

$$u_k(x+a) = e^{-ik(x+a)} \varphi(x+a) = e^{-ikx} \varphi(x) = u_k(x), \tag{II.5.9}$$

d.h.  $u_k(x)$  ist periodisch mit der Periode  $a$  des Potentials. Folglich haben die Eigenfunktionen von  $T$ , und damit auch die von  $H$ , die Form

$$\varphi(x) = e^{ikx} u_k(x), \tag{II.5.10}$$

d.h. die Form einer ebenen Welle  $e^{ikx}$ , die von einer periodischen Funktion  $u_k(x)$  mit der Periode des Potentials  $V(x)$  „moduliert“ wird. Eine solche Wellenfunktion nennt man

*Bloch-Welle.* Für „physikalisch sinnvolle“ Bloch-Wellen (d.h. für uneigentliche Eigenfunktionen von  $H$ , aus denen normierbare Wellenfunktionen aufgebaut werden können) muss die Wellenzahl  $k$  *reell* sein, da ja

$$\varphi(x + na) = e^{ik(x+na)} u_k(x + na) = (e^{ika})^n e^{ikx} u_k(x), \quad (\text{II.5.11})$$

andernfalls würde  $\varphi(x)$  in positiver oder in negativer Richtung exponentiell anwachsen. Da weiterhin

$$e^{i(k+\frac{2\pi}{a})a} = e^{ika}, \quad (\text{II.5.12})$$

liefern  $k$  und  $k + \frac{2\pi}{a}$  den gleichen Eigenwert. Es reicht daher, nur Werte von  $k$  innerhalb der 1. Brillouin-Zone

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq +\frac{\pi}{a} \quad (\text{II.5.13})$$

zu betrachten. Die hier gewonnenen Aussagen können sofort auf den dreidimensionalen Fall übertragen werden.

**Satz:** Die (uneigentlichen) Eigenzustände in einem unendlich ausgedehnten periodischen Potential  $V(\vec{x})$  besitzen die Form von Bloch-Wellen,

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} u_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad (\text{II.5.14})$$

wobei die Funktionen  $u_{\vec{k}}(\vec{x})$  dieselben Periodizitätseigenschaften besitzen wie das Potential.

### ■ Beispiel: Periodischer $\delta$ -Kamm

Ein einfaches Beispiel liefert ein periodischer „Kamm“ von  $\delta$ -Funktionen

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_0 \delta(x - na).$$

Hierbei ist zu beachten, dass die  $\delta$ -Funktion gerade die inverse Dimension ihres Arguments, hier also „(Länge)<sup>-1</sup>“ trägt. Somit trägt  $V_0$  die Dimension „Energie · Länge“.

Gesucht werden nun Eigenfunktionen in der Form von Bloch-Wellen, d.h. die periodischen Funktionen  $u_k(x)$  und die zugehörige *Dispersionsrelation*  $E(k)$ , die die Abhängigkeit der Energieeigenwerte von der Bloch-Wellenzahl  $k$  beschreibt. Im Bereich  $0 < x < a$ , also zwischen zwei Peaks des Potentialkamms, ist nun  $V(x) = 0$ . Man hat damit in diesem Bereich die schon bekannten Eigenfunktionen

$$\varphi(x) = Ae^{iqx} + Be^{-iqx} \stackrel{\text{Bloch}}{=} e^{ikx} u_k(x)$$

mit der Wellenzahl  $q = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$ . Daher ist also

$$u_k(x) = Ae^{i(q-k)x} + Be^{-i(q+k)x}.$$

Nun muss aber  $\varphi(x)$ , also auch  $u_k(x)$  stetig sein, also insbesondere muss an den  $\delta$ -Peaks gelten  $u_k(0_+) = u_k(0_-) = u_k(a_-)$ . Dabei bezeichnet der Index „+“ den rechtsseitigen und „-“ den linksseitigen Grenzwert. Die letzte Gleichheit folgt aus der Periodizität von  $u_k(x)$  und verschiebt das Problem wieder in den Bereich  $0 < x < a$ . Man erhält also aus der Stetigkeitsbedingung (nicht Stetigkeit der Ableitung) die Gleichung

$$A + B = Ae^{i(q-k)a} + Be^{-i(q+k)} . \quad (*)$$

Darüber hinaus muss  $\varphi$  die stationäre Schrödinger-Gleichung, also

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi + V_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na) \varphi = E\varphi$$

lösen. Integriert man nun diese Gleichung von  $x = -\varepsilon$  bis  $x = +\varepsilon$ , also gerade in der  $\varepsilon$ -Umgebung eines Peaks, so liefert dies im Grenzfall  $\varepsilon \rightarrow 0$  gerade

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\varphi'(0_+) - \varphi'(0_-)) + V_0 \varphi(0) = 0 .$$

Man beachte, dass  $\varphi'$  an den  $\delta$ -Peaks keinesfalls stetig sein muss, da auch das Potential  $V(x)$  nicht stetig ist. Die Beziehung  $\varphi'(0_+) = \varphi'(0_-)$  ist also nicht zu fordern, sondern es gilt

$$\varphi'(0_+) = iq(A - B) \quad \text{und}$$

$$\varphi'(0_-) = \varphi'(a_- - a) = e^{-ika} \varphi'(a_-) = e^{-ika} (iqAe^{iqa} - iqBe^{-iqa}) .$$

Man erhält also durch Einsetzen in die integrierte Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} iq (A - B - Ae^{i(q-k)a} + Be^{-i(q+k)a}) = V_0(A + B) . \quad (**)$$

Mit (\*) und (\*\*) hat man nun zwei Gleichungen, die zur Eliminierung der Koeffizienten  $A$  und  $B$  herangezogen werden können. Dazu löst man z.B. zunächst (\*) nach  $B$  auf

$$B(1 - e^{-i(q+k)a}) = A(e^{i(q-k)a} - 1) \quad \Rightarrow \quad B = A \frac{e^{i(q-k)a} - 1}{1 - e^{-i(q+k)a}} .$$

Dies lässt sich nun in die Gleichung (\*\*) stückweise einsetzen. Zunächst ist

$$\begin{aligned} A + B &= A \frac{1 - e^{-i(q+k)a} + e^{i(q-k)a} - 1}{1 - e^{-i(q+k)a}} \\ &= A \frac{e^{-ika}}{1 - e^{-i(q+k)a}} (e^{iqa} - e^{-iqa}) = A \frac{e^{-ika}}{1 - e^{-i(q+k)a}} 2i \sin qa \end{aligned}$$

und weiterhin

$$\begin{aligned}
 & (A - B - Ae^{i(q-k)a} + Be^{-i(q+k)a}) \\
 = & A \frac{1}{1 - e^{-i(q+k)a}} \left( 1 - e^{i(q+k)a} - e^{i(q-k)a} + 1 \right. \\
 & \quad \left. - (1 - e^{-i(q+k)a})e^{i(q-k)a} + (e^{i(q-k)a} - 1)e^{-i(q+k)a} \right) \\
 = & A \frac{e^{-ika}}{1 - e^{-i(q+k)a}} \left( e^{ika} - e^{-iqa} - e^{iqa} + e^{ika} - e^{iqa} + e^{-ika} + e^{-ika} - e^{-iqa} \right) \\
 = & A \frac{e^{-ika}}{1 - e^{-i(q+k)a}} (4 \cos ka - 4 \cos qa) .
 \end{aligned}$$

Diese beiden Nebenrechnungen lassen sich nun in (\*\*\*) einsetzen und man erhält die leicht interpretierbare Gleichung

$$\cos ka = \cos qa + \frac{mV_0a}{\hbar^2} \frac{\sin qa}{qa} . \quad (\text{II.5.15})$$

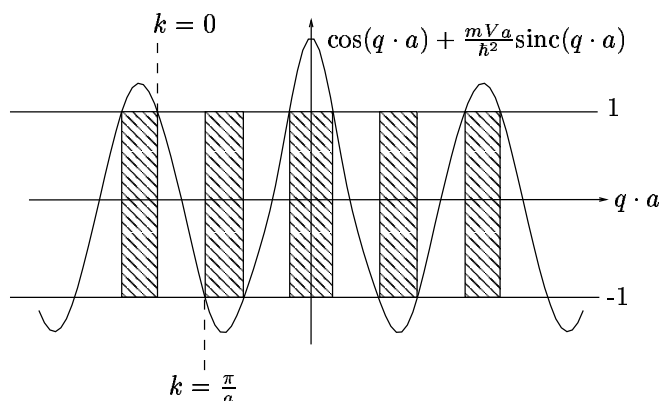


Abbildung II.10: Graphische Darstellung von Gleichung (II.5.15)

Obwohl diese Gleichung aus einem sehr speziellen Modell gewonnen ist, lassen sich daraus einige Schlüsse ziehen, die auch für *allgemeine* periodische Potentiale gelten. Zu ihrer Interpretation betrachte man Abbildung II.10. Wegen  $|\cos ka| \leq 1$  (der Bereich zwischen den gestrichelten Linien) besitzt die Gleichung nur Lösungen für solche Werte von  $qa$ , für die

$$\cos qa + \frac{mV_0a}{\hbar^2} \frac{\sin qa}{qa} \leq 1$$

ist. In diesen Bereichen gibt es für jeden Wert  $-1 \leq \cos ka \leq 1$  unendlich viele Lösungen  $qa$ . Da nun  $E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$  ist, gibt es also zu jedem Wert von  $k$  in der ersten Brillouin-Zone ( $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ ) unendlich viele Eigenwerte  $E_n(k)$ ,  $n \in \mathbb{N}$ . Diese Eigenwerte liegen in bestimmten Intervallen, die als *Energiebänder* bezeichnet werden. Diese werden durch sogenannte

*Energielücken* (schraffierte Bereiche in der Abbildung) voneinander getrennt. Trägt man die Energieeigenwerte  $E_n(k)$  als Funktion der Bloch-Wellenzahl  $k$  auf, so erhält man qualitativ Abbildung II.11<sup>3</sup>. Man denke sich dabei die Kurven über die erste Brillouin-Zone hinaus periodisch fortgesetzt<sup>4</sup>.

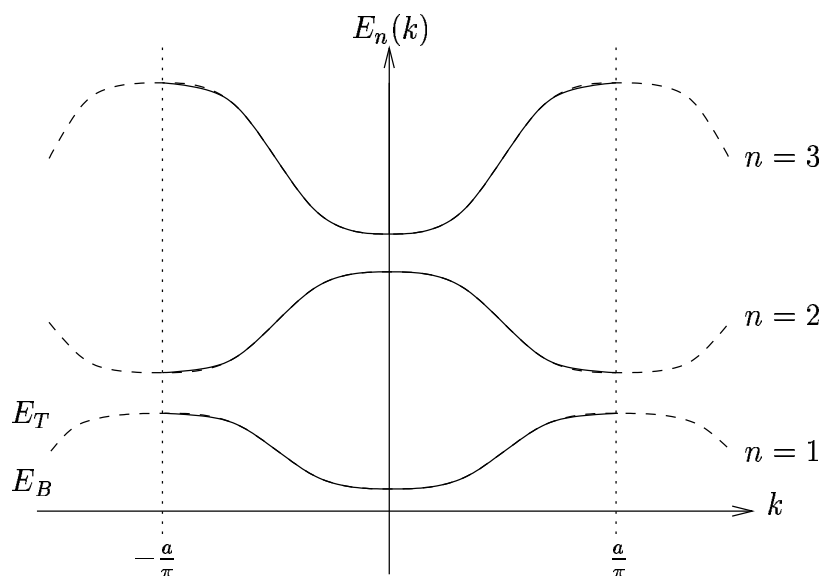


Abbildung II.11: Energieeigenwerte als Funktion der Bloch-Wellenzahl  $k$

Im Unterscheid zum freien Teilchen sind also die Dispersionsrelationen  $E_n(k)$  für ein „Bloch-Teilchen“ *nicht* parabolisch. Allerdings kann man sie in der Nähe von  $k = 0$  parabolisch approximieren. Die Krümmung der Dispersionsrelation impliziert dann eine effektive Masse  $m^*$ . So wäre z.B. für  $n = 1$

$$E_1(k) \approx E_B + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad \text{für } |k| \ll \frac{\pi}{a}.$$

Eine solche Approximation kann auch für die obere Bandkante, also in der Nähe von  $k = \frac{\pi}{a}$  vorgenommen werden. Hier erhält man

$$E_1(k) \approx E_T - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^{**}}, \quad \text{für } |k - \frac{\pi}{a}| \ll \frac{\pi}{a}.$$

In diesem Fall würde man also formal eine negative Masse  $m^* = -m^{**}$  erhalten. Ähnliche Approximationen gelten hier an den „Kanten“ aller Bänder. ■

<sup>3</sup>In Abbildung II.11 steht  $E_B$  („bottom“) für das Minimum und  $E_T$  („top“) für das Maximum des jeweiligen Energiebandes.

<sup>4</sup>In einer Abbildung, die mehrere Perioden berücksichtigt, ließe sich ansatzweise noch die Energieparabel eines freien Teilchens erahnen.



## II.6 Streuzustände und Resonanzen

Man betrachte einen symmetrischen Potentialtopf gemäß Abbildung II.12 mit der Tiefe  $V_0$  und der Breite  $2a$

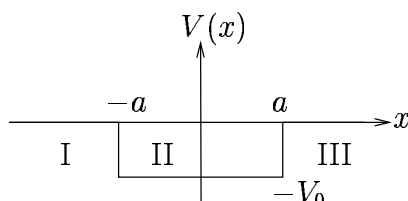


Abbildung II.12: Symmetrischer Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}. \quad (\text{II.6.1})$$

### II.6.1 Bindungszustände

Die Berechnung der gebundenen Zustände, d.h. der quadratintegrierbaren Eigenzustände des Hamilton-Operators mit einem Eigenwert  $E < 0$ , folgt dem bekannten Muster. Da  $V$  symmetrisch ist, haben die Eigenfunktionen gerade bzw. ungerade Parität. Also macht man die Ansätze

$$\varphi(x) = \begin{cases} e^{\kappa x} & \text{in I} \\ A \cos kx & \text{in II} \\ e^{-\kappa x} & \text{in III} \end{cases} \quad (\text{II.6.2})$$

für gerade Parität und

$$\varphi(x) = \begin{cases} e^{\kappa x} & \text{in I} \\ A \sin kx & \text{in II} \\ -e^{-\kappa x} & \text{in III} \end{cases} \quad (\text{II.6.3})$$

für ungerade Parität mit  $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)}$  und  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)}$ . Die Stetigkeitsbedingungen bei  $x = a$  liefern

$$A \cos ka = e^{-\kappa a} \quad \text{und} \quad -kA \sin ka = -\kappa e^{-\kappa a} \quad (\text{gerade}), \text{ bzw.}$$

$$A \sin ka = -e^{-\kappa a} \quad \text{und} \quad kA \cos ka = \kappa e^{-\kappa a} \quad (\text{ungerade}). \quad (\text{II.6.4})$$

Durch Division der jeweils zwei Bedingungen erhält man so

$$\tan ka = \frac{\kappa}{k} \text{ (gerade)}, \text{ bzw.} \quad -\cot ka = \frac{\kappa}{k} \text{ (ungerade)}. \quad (\text{II.6.5})$$

Nun ist aber  $\kappa^2 = \frac{1}{\hbar^2} 2m(-E) = \frac{1}{\hbar^2} 2mV_0 - \frac{1}{\hbar^2} 2m(V_0 + E)$  und daher

$$\frac{\kappa}{k} = \frac{\kappa a}{ka} = \frac{\sqrt{\frac{1}{\hbar^2} 2mV_0 a^2 - (ka)^2}}{ka} = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2 / \hbar^2}{(ka)^2} - 1}. \quad (\text{II.6.6})$$

Man erhält also die beiden transzendenten Gleichungen

$$\tan ka = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2 / \hbar^2}{(ka)^2} - 1} \quad (\text{gerade}) \quad \text{und} \quad (\text{II.6.7})$$

$$-\cot ka = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2 / \hbar^2}{(ka)^2} - 1} \quad (\text{ungerade}). \quad (\text{II.6.8})$$

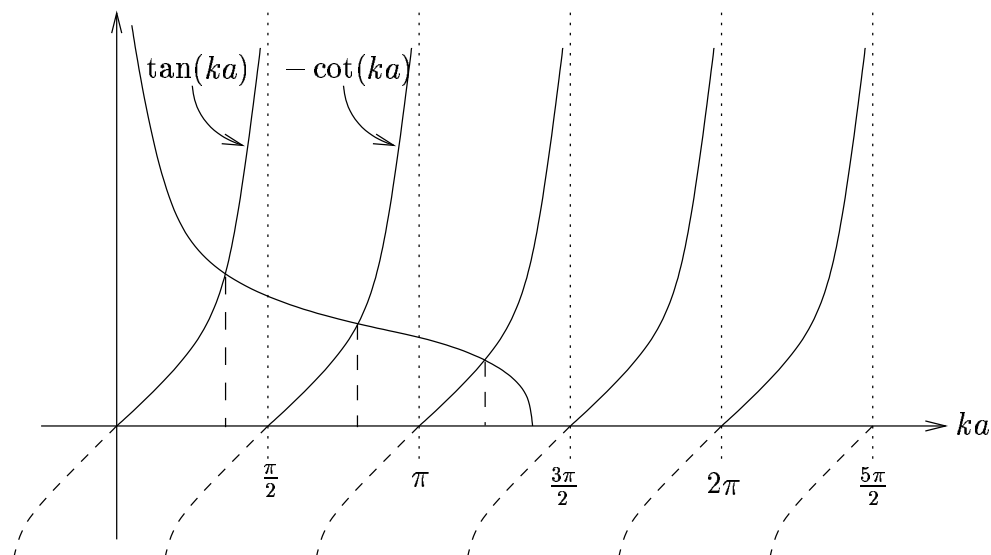


Abbildung II.13: Graphische Darstellung der Gleichungen (II.6.7) und (II.6.8)

Die Lösungen der beiden Gleichungen lassen sich leicht finden, wenn man beide Seiten wie in Abbildung II.13 als Funktion von  $ka$  aufträgt. Insbesondere ist die rechte Seite eine monoton fallende Funktion von  $ka$ , die nur für  $ka \leq \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0 a^2}$  definiert ist. Aus der Abbildung lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

- Die Anzahl der Bindungszustände ist *endlich* und wird bestimmt durch den dimensionslosen Parameter  $\frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0 a^2}$ , der daher als „Potentialstärke“ interpretiert wird.
- Zustände gerader und ungerader Parität wechseln sich ab.
- Es gibt *immer* (d.h. auch für beliebig kleine Potentialstärken) mindestens einen Bindungszustand gerader Parität.

### II.6.2 Streuzustände und Transmissionswahrscheinlichkeit

Für die Konstruktion von *Streuzuständen* (d.h. uneigentlichen Eigenfunktionen des Hamilton-Operators mit Eigenwerten  $E > 0$ ) ist die Symmetrie nicht hilfreich (weil meist Situationen von Interesse sind, in denen das Teilchen von einer Seite „eingeschossen“ wird). Man wählt also einen Ansatz wie bei der Potentialschwelle

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{I} \\ Ce^{i\tilde{k}x} + De^{-i\tilde{k}x} & \text{II} \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{III} \end{cases} \quad (\text{II.6.9})$$

mit  $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$  und  $\tilde{k} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E + V_0)}$ .

Man hat also vier Gleichungen (Stetigkeit von  $\varphi$  und  $\varphi'$  bei  $x = -a$  und  $x = a$ ) für sechs Unbekannte und damit zwei freie Koeffizienten, z.B. die beiden „Einschussamplituden“  $A$  und  $B$ . Daher gibt es stetige und stetig differenzierbare uneigentliche Eigenfunktionen für alle  $k$ , d.h. für alle Energien  $E > 0$ : Das (uneigentliche) Spektrum von  $H$  für  $E > 0$  ist *kontinuierlich*.

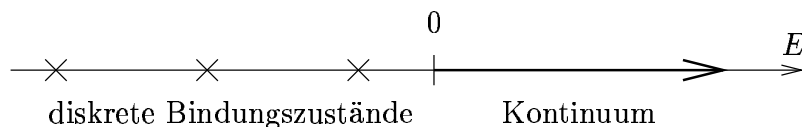


Abbildung II.14: Spektrum des Potentialtopfes

Man kann nun genau wie in II.4) eine Transmissionsamplitude  $S(E)$  und eine Reflexionsamplitude  $R(E)$  definieren. Offensichtlich gehen die Ergebnisse für die Potentialmulde aus denen für die Potentialschwelle dadurch hervor, dass man dort<sup>5</sup>  $\kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}$  durch

$$\kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(-V_0 - E)} = \frac{i}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 + E)} = i\tilde{k} \quad (\text{II.6.10})$$

ersetzt. Wegen  $\cosh ix = \cos x$  und  $\sinh ix = i \sin x$  kann also die Transmissionsamplitude  $S(E)$  für den Potentialtopf ohne weitere Rechnung angegeben werden

$$S(E) = \frac{e^{-2ika}}{\cos 2\tilde{k}a - \frac{i}{2}\left(\frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}}\right) \sin 2\tilde{k}a} \quad (\text{II.6.11})$$

Das ergibt die Transmissionswahrscheinlichkeit

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{\cos^2 2\tilde{k}a + \frac{1}{4}\left(\frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}}\right)^2 \sin^2 2\tilde{k}a} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\tilde{k}}{k} - \frac{k}{\tilde{k}}\right)^2 \sin^2 2\tilde{k}a} \quad (\text{II.6.12})$$

<sup>5</sup>Erinnerung:  $S(E) = \frac{e^{-2ika}}{\cosh 2\kappa a + \frac{i}{2}\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a}$  für die Schwelle.

Wegen

$$\begin{aligned} \left( \frac{\tilde{k}}{k} - \frac{k}{\tilde{k}} \right)^2 &= \left( \sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} - \sqrt{\frac{E}{V_0 + E}} \right)^2 = \frac{V_0 + E}{E} - 2 + \frac{E}{V_0 + E} \\ &= \frac{(V_0 + E)^2 - 2E(V_0 + E) + E^2}{E(V_0 + E)} = \frac{V_0^2}{E(V_0 + E)} \end{aligned} \quad (\text{II.6.13})$$

hat man schließlich

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + \frac{\sin^2 2\tilde{k}a}{4\frac{E}{V_0}(1+\frac{E}{V_0})}}. \quad (\text{II.6.14})$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit nimmt also ihren Maximalwert 1 an, wenn  $2\tilde{k}a = n\pi$ , d.h.  $\tilde{k} = \frac{n\pi}{2a}$  für  $n = 1, 2, 3, \dots$ , also für Energien

$$\left( \frac{\pi}{2a} \right)^2 n^2 = \frac{1}{\hbar^2} 2m(V_0 + E_n) \quad \text{bzw.} \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{(2a)^2} n^2 - V_0, \quad (\text{II.6.15})$$

also für die Eigenenergien eines Teilchens in einem unendlich hohen Kastenpotential mit „Boden“ bei  $-V_0$ .

### II.6.3 Resonanzen

Solche Maxima der Transmissionswahrscheinlichkeit werden als *Resonanzen* bezeichnet. Es ist nun sehr aufschlussreich,  $S(E)$  nicht nur als Funktion reeller  $E$ , sondern sogar für komplexe  $E$  zu betrachten. Dann sucht man zunächst die *Pole* von  $S(E)$ : Ein Pol liegt vor, wenn

$$\cos 2\tilde{k}a = \frac{i}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \sin 2\tilde{k}a. \quad (\text{II.6.16})$$

Wegen  $\cot 2x = \frac{\cot^2 x - 1}{2 \cot x} = \frac{1}{2}(\cot x - \tan x)$  bedeutet dies

$$\cot \tilde{k}a - \tan \tilde{k}a = \frac{ik}{\tilde{k}} - \frac{\tilde{k}}{ik}. \quad (\text{II.6.17})$$

Das verlangt entweder<sup>6</sup>

$$\cot \tilde{k}a = \frac{ik}{\tilde{k}} \quad \text{oder} \quad \tan \tilde{k}a = -\frac{ik}{\tilde{k}}. \quad (\text{II.6.18})$$

Für unterschiedliche Energien ergeben sich die folgenden Fälle:

- Für  $E > 0$  sind  $k$  und  $\tilde{k}$  reell, d.h. es gibt keine Lösungen.

---

<sup>6</sup>II.6.17 ist eine Gleichung der Form  $x - \frac{1}{x} = y - \frac{1}{y}$ .

- Für  $E < -V_0$  sind  $k$  und  $\tilde{k}$  imaginär, es gibt erneut keine Lösungen.
- Für  $-V_0 < E < 0$  ist  $k$  imaginär,  $\tilde{k}$  reell. Setzt man  $E = |E|e^{i\varphi}$  und  $\sqrt{E} = |E|^{\frac{1}{2}}e^{i\frac{\varphi}{2}}$ , hat man für reelle  $E < 0$  (d.h.  $\varphi = \pi$ )

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} |E|^{\frac{1}{2}} e^{i\frac{\varphi}{2}} = \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m|E|}. \quad (\text{II.6.19})$$

Damit folgt

$$\tan \tilde{k}a = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar \tilde{k}} \quad \text{und} \quad \cot \tilde{k}a = -\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar \tilde{k}}. \quad (\text{II.6.20})$$

Das sind genau die Gleichungen für die Eigenwerte der geraden und ungeraden Bindungszustände im Potentialtopf:  $S(E)$  hat einen *Pol*, wenn  $E$  mit der Energie eines *Bindungszustandes* übereinstimmt.

In der Nähe der Resonanzen, d.h. für  $2\tilde{k}a \approx n\pi$  hat die Transmissionsamplitude eine sehr einfache Form. Zunächst ist

$$S(E) e^{2ika} = \frac{1}{\cos 2\tilde{k}a} \frac{1}{1 - \frac{i}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \tan 2\tilde{k}a}. \quad (\text{II.6.21})$$

Bei einer Resonanzenergie  $E = E_R$  hat man wegen  $2\tilde{k}a = n\pi$  auch

$$\cos 2\tilde{k}a = (-1)^n \quad \text{und} \quad \tan 2\tilde{k}a = 0, \quad (\text{II.6.22})$$

in erster Ordnung von  $E - E_R$  gilt daher

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \tan 2\tilde{k}a &\approx \left[ 0 + \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \frac{d \tan 2\tilde{k}a}{dE} \Big|_{E_R} \right] (E - E_R) \\ &= \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{V_0 + E_R}{E_R}} + \sqrt{\frac{E_R}{V_0 + E_R}} \right) \frac{d}{dE} \frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 + E)} \Big|_{E_R} (E - E_R) \\ &= \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{V_0 + E_R}{E_R}} + \sqrt{\frac{E_R}{V_0 + E_R}} \right) \frac{a}{\hbar} \frac{2m}{\sqrt{2m(V_0 + E_R)}} \cdot (E - E_R) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m} a}{\hbar} \left( \frac{1}{\sqrt{E_R}} + \frac{\sqrt{E_R}}{V_0 + E_R} \right) \cdot (E - E_R) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m} a}{\hbar} \frac{V_0 + 2E_R}{\sqrt{E_R} (V_0 + E_R)} \cdot (E - E_R) \\ &\equiv \frac{2}{\Gamma} (E - E_R). \end{aligned} \quad (\text{II.6.23})$$

Die hier definierte Größe  $\Gamma$  hat die Dimension einer Energie. Für sehr tiefe Töpfe (d.h. für  $V_0 \gg E_R$ ) hat man

$$\frac{2}{\Gamma} \approx \frac{a}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{\frac{2E_R}{m}}} = \frac{a}{v_R \hbar}, \quad (\text{II.6.24})$$

wobei  $v_R = \sqrt{\frac{2E_R}{m}}$  die Einschussgeschwindigkeit bei der Energie  $E = E_R$  bezeichnet. Man hat also

$$S(E) e^{2ika} \approx (-1)^n \frac{1}{1 - i\frac{\Gamma}{2}(E - E_R)} = (-1)^n \frac{i\frac{\Gamma}{2}}{E - E_R + i\frac{\Gamma}{2}}. \quad (\text{II.6.25})$$

Daher wird  $S(E)$  in der Umgebung einer Resonanz durch einen *Pol* bei

$$E = E_R - i\frac{\Gamma}{2} \quad (\text{II.6.26})$$

dominiert. Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird dort durch eine sogenannte *Breit-Wigner-Funktion* beschrieben

$$|S(E)|^2 = \frac{\frac{\Gamma^2}{4}}{(E - E_R)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (\text{II.6.27})$$

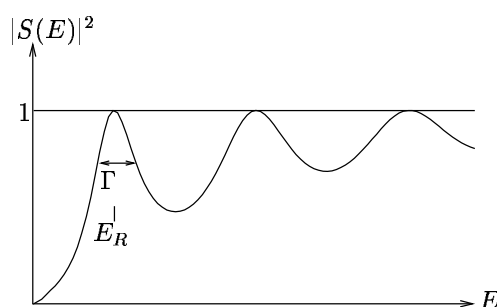


Abbildung II.15: Breit-Wigner-Funktion

Die Größe  $\Gamma$  ist damit die „volle Breite bei halber Maximalhöhe“ („full width half maximum“, *FWHM*) des „Lorentz-Peaks“. Da die komplexe Wurzelfunktion entlang der positiven reellen Achse einen Verzweigungsschnitt besitzt, hat auch  $S(E)$  diesen Schnitt. Die Resonanzpole gehören zur analytischen Fortsetzung von  $S(E)$  in das zweite Riemannsche Blatt.

Bei Zerlegung von Betrag und Phase findet man

$$S(E) = |S(E)| e^{i(\delta(E) - 2ka)} \quad (\text{II.6.28})$$

mit

$$\tan(\delta(E)) = \frac{\text{Im}S(E)}{\text{Re}S(E)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \tan(2\tilde{k}a). \quad (\text{II.6.29})$$

In Resonanznähe ist also

$$\tan \delta(E) \approx \frac{2}{\Gamma} (E - E_R) \quad (\text{II.6.30})$$

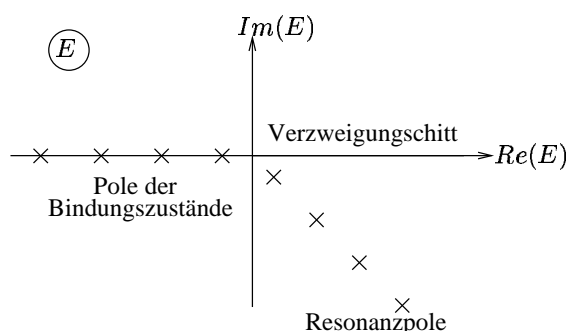


Abbildung II.16: Komplexes Spektrum des Potentialtopfes

oder

$$\delta(E) \approx \arctan \left( \frac{2}{\Gamma} (E - E_R) \right). \quad (\text{II.6.31})$$

Bei der Resonanzenergie  $E = E_R$  gibt es also keine Phasenverschiebung zwischen der einlaufenden und der transmittierten Welle.

$$\psi_{in}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dk \varphi_0(k) e^{i(kx - E(k)t/\hbar)} \quad (\text{II.6.32})$$

mit  $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , wobei die Amplitudenverteilung  $\varphi_0(k)$  um ein  $k_0$  mit  $E(k_0) \approx E_R$  herum zentriert sein soll. Das Zentrum des Wellenpaketes befindet sich dann bei

$$x(t) = \frac{\hbar k_0}{m} t \quad (\text{II.6.33})$$

(vgl. Aufgabe 5). Dieses Zentrum liegt also dort, wo die Phase von  $\psi_{in}$  stationär wird

$$\frac{d}{dk} \left( kx - \frac{E(k)t}{\hbar} \right)_{k_0} = 0. \quad (\text{II.6.34})$$

Der transmittierende Teil des Pakets ist dann für  $x > a$

$$\psi_{in}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dk \varphi_0(k) e^{i(kx - E(k)t/\hbar - 2ka + \delta(E))} |S(E)|. \quad (\text{II.6.35})$$

Das Zentrum dieses Pakets ergibt sich erneut aus der Stationarität der Phase mit

$$\frac{d}{dk} \left( kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t - 2ka + \delta(E) \right)_{k=k_0} = 0 \quad (\text{II.6.36})$$

oder

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{\hbar k_0}{m} t + 2a - \left. \frac{dE}{dk} \frac{d\delta(E)}{dE} \right|_{k_0} \\ &= \frac{\hbar k_0}{m} t + 2a - \frac{\hbar^2 k_0}{m} \frac{2/\Gamma}{1 + \left[ \frac{2}{\Gamma} (E - E_R) \right]^2}. \end{aligned} \quad (\text{II.6.37})$$

Die drei Terme haben eine einfache Interpretation:

- Der erste Term entspricht einem Paket, das sich frei bewegt (kein Potential).
- Der zweite Teil beschreibt einen „unendlich schnellen Durchgang“ durch den Potentialbereich, wie es für ein sehr tiefes Potential näherungsweise richtig wäre.
- Der dritte Term ist von der Form  $v_0\tau$  mit  $v_0 = \frac{\hbar k_0}{m}$  und der „Verweilzeit“  $\tau = \frac{2\hbar}{\Gamma} \left(1 + \left[\frac{2}{\Gamma}(E - E_R)\right]\right)^{-1}$  des Paketes im Resonanzbereich. Für  $E = E_R$  ist  $\tau = \frac{2\hbar}{\Gamma}$ . Für „kleine“  $\Gamma$  (das heißt eine „scharfe“ Resonanz) kann  $\tau$  entsprechend groß werden. Eine Resonanz verhält sich dann wie ein „Fast-Bindungszustand“,  $\tau/2$  bezeichnet man daher auch als *Lebensdauer* der Resonanz.

Resonanzen spielen eine große Rolle in der Kern- und Elementarteilchenphysik. Im gemessenen Wirkungsquerschnitt für den Prozess  $e^+e^- \rightarrow \pi^+\pi^-$  ist z.B. das  $\rho$ -Meson als Resonanz einer Energie von 770 MeV zu erkennen. Der Fit an eine Breit-Wigner-Funktion ergibt die Breite  $\Gamma_\rho = 150$  MeV. Das entspricht der Lebensdauer von

$$\tau = \frac{6,582 \cdot 10^{-22} \text{ MeVs}}{150 \text{ MeV}} \approx 17,56 \cdot 10^{-24} \text{ s} .$$

Das ist eine typische Zeitskala für die starke Wechselwirkung. Ein besonders prominentes Beispiel ist das  $J/\psi$ -Meson, das man bei einer Energie von 3,1 GeV im Wirkungsquerschnitt für  $e^+e^- \rightarrow \text{Hadronen}$  findet. Es besitzt eine auffallend geringe Breite von  $\Gamma_\psi = 0.063$  MeV, also eine Lebensdauer von  $\tau = 4,18 \cdot 10^{-20}$  s. Für weitere Beispiele siehe

- K. Bethge, U.E. Schöder: Elementarteilchen  
Wissenschaftliche Buschgesellschaft Darmstadt, 1986
- D.H. Perkins: Introduction to High Energy Physics  
Addison-Wesley, Reading, 1982

Schließlich soll auch die Gleichung für den transmittierenden Teil des Wellenpaketes weiter ausgewertet werden. Ist die Breite  $\Gamma$  viel kleiner als die „Energieunschärfe“ des Paketes, kann  $\varphi_0(k)$  durch die Konstante  $\varphi_0(k_R)$  ersetzt werden

$$\psi_{tr}(x, t) = \pm i\varphi_0(k_R) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dk e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t - 2ka)} \frac{\Gamma/2}{E - E_R + i\frac{\Gamma}{2}} . \quad (\text{II.6.38})$$

Nun ist mit obiger Näherung  $dk = \frac{dk}{dE} dE = \frac{m}{\hbar^2 k} dE \approx \frac{m}{\hbar^2 k_R} dE$  und  $k \approx k_R + \frac{dk}{dE} \Big|_{E_R} (E - E_R) = k_R + \frac{m}{\hbar^2 k_R} (E - E_R)$ , also lautet das Argument der Exponentialfunktion im Integranden

$$\begin{aligned} & i \left( kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t - 2ka \right) \\ \approx & i \left( k_R + \frac{m}{\hbar^2 k_R} (E - E_R) \right) (x - 2a) - \frac{i}{\hbar} (E - E_R) t - \frac{i}{\hbar} E_R t \\ = & i \left( k_R (x - 2a) - E_R \frac{t}{\hbar} \right) + \frac{i}{\hbar} \left( \frac{m}{\hbar k_R} (x - 2a) - t \right) (E - E_R) . \end{aligned} \quad (\text{II.6.39})$$



Daher gilt in guter Näherung

$$\begin{aligned} \psi_{tr}(x, t) &\approx \pm i\varphi_0(k_R) \frac{\Gamma m}{\sqrt{2\pi} 2\hbar^2 k_R} e^{\frac{i}{\hbar}(\hbar k_R(x-2a) - E_R t)} \\ &\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{e^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m}{\hbar k_R}(x-2a) - t\right)(E - E_R)}}{E - E_R + i\frac{\Gamma}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{II.6.40})$$

Das Integral kann entweder in der oberen oder unteren Hälfte der komplexen E-Ebene geschlossen werden, wenn  $x - 2a - \frac{\hbar k_R}{m}t$  entweder  $> 0$  oder  $< 0$  ist. Der Residuensatz liefert

$$\begin{aligned} \psi_{tr}(x, t) &= 0 \text{ für } x > 2a + \frac{\hbar k_R}{m}t \\ \text{und} \\ \psi_{tr}(x, t) &= \pm \sqrt{\frac{\pi}{2}} \varphi_0(k_R) \frac{\Gamma m}{\hbar^2 k_R} e^{\frac{i}{\hbar}(\hbar k_R(x-2a) - E_R t)} \\ &\cdot e^{-\frac{\Gamma}{2\hbar}\left(t - \frac{m}{\hbar k_R}(x-2a)\right)} \text{ für } x < 2a + \frac{\hbar k_R}{m}t. \end{aligned} \quad (\text{II.6.41})$$

Man beachte, dass der Betrag der Wellenfunktion für  $a < x < 2a + \frac{\hbar k_R}{m}t$  exponentiell anwächst, das Wellenpaket durch die Wanderung durch den Potentialbereich also stark verzerrt wird. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen rechts vom Potentialtopf anzutreffen, ist daher

$$P_{tr}(t) = \int_a^{\infty} dx |\psi_{tr}(x, t)|^2 = \frac{\pi}{2} \frac{|\varphi_0(k_R)|^2 (\Gamma m)^2}{(\hbar^2 k_R)^2} \int_a^{2a + \frac{\hbar k_R}{m}t} dx e^{-\frac{\Gamma}{\hbar}\left(t - \frac{m}{\hbar k_R}(x-2a)\right)}. \quad (\text{II.6.42})$$

Das Integral ist

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\Gamma}{\hbar}t} \frac{\hbar^2 k_R}{\Gamma m} e^{\frac{m\Gamma}{\hbar^2 k_R}(x-2a)} \Big|_a^{2a + \frac{\hbar k_R}{m}t} &= e^{-\frac{\Gamma}{\hbar}t} \frac{\hbar^2 k_R}{\Gamma m} \left( e^{\frac{\Gamma}{\hbar}t} - e^{-\frac{m\Gamma a}{\hbar^2 k_R}} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 k_R}{\Gamma m} \left( 1 - e^{-\frac{\Gamma}{\hbar}\left(t + \frac{ma}{\hbar k_R}\right)} \right). \end{aligned} \quad (\text{II.6.43})$$

Nun ist  $\frac{m}{\hbar k_R}(-a) = \frac{-a}{v_R} \equiv t_{-a}$  der Zeitpunkt, an dem das Zentrum des Wellenpakets auf den linken Potentialrand trifft. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit rechts von der Mulde erhält daher die Form

$$P_{tr}(t) = \frac{\pi}{2} \frac{|\varphi_0(k_R)|^2 \Gamma m}{\hbar^2 k_R} \left( 1 - e^{-\frac{\Gamma}{\hbar}(t - t_{-a})} \right). \quad (\text{II.6.44})$$

Die „Zerfallsrate“ des metastabilen Resonanzzustandes ist daher gegeben durch  $\frac{\Gamma}{\hbar}$ . (Oft wird auch die inverse Zerfallsrate, also  $\frac{\hbar}{\Gamma}$ , anstelle von  $\frac{\tau}{2} = \frac{\hbar}{\Gamma}$  als Lebensdauer der Resonanz angegeben.)

### III Der Bahndrehimpuls und zentralsymm. Potentiale

#### III.1 Eigenschaften des Drehimpulsoperators

Der Operator  $\vec{L}$  des Bahndrehimpulses wird in genauer Analogie zur klassischen Mechanik definiert. Ist  $\vec{r}$  der Orts- und  $\vec{p}$  der Impulsoperator eines Teilchens, so ist

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}. \quad (\text{III.1.1})$$

Hier kommutieren die Komponenten des Ortsoperators mit den Komponenten des Impulsoperators, mit denen sie multipliziert werden. Zum Beispiel ist

$$L_x = yp_z - zp_y. \quad (\text{III.1.2})$$

Damit folgt für  $L_x^\dagger$ :

$$L_x^\dagger = (yp_z)^\dagger - (zp_y)^\dagger = p_z^\dagger y^\dagger - p_y^\dagger z^\dagger = p_z y - p_y z = yp_z - zp_y. \quad (\text{III.1.3})$$

Dies sichert die Hermitizität von  $\vec{L}$ . Aus der Definition von  $\vec{L}$  erhält man nun sofort Vertauschungsrelationen für die Komponenten von  $\vec{L}$  und  $\vec{r}$ :

$$\begin{aligned} [L_x, x] &= [yp_z - zp_y, x] = 0 \\ [L_x, y] &= [yp_z - zp_y, y] = -z[p_y, y] = i\hbar z \\ [L_x, z] &= [yp_z - zp_y, z] = y[p_z, z] = -i\hbar y, \end{aligned} \quad (\text{III.1.4})$$

analog für  $L_y$  und  $L_z$ . Diese Relationen lassen sich mit Hilfe des total antisymmetrischen Tensors  $\varepsilon_{jkl}$  einfach zusammenfassen zu

$$[L_j, r_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} r_l. \quad (\text{III.1.5})$$

Ebenso erhält man (vgl. Aufgabe 29)

$$[L_j, L_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} L_l. \quad (\text{III.1.6})$$

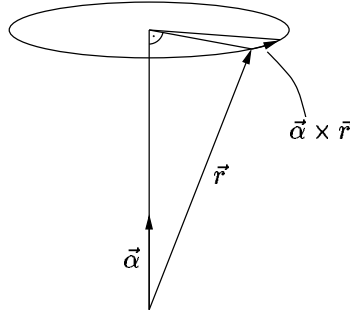
Ist  $\vec{n}$  ein beliebiger Richtungsvektor, so erhält man durch Multiplikation von (III.1.5) mit  $n_j$  und Summation über  $j$ :

$$\begin{aligned} [\vec{n} \cdot \vec{L}, r_k] &= i\hbar \varepsilon_{klj} r_l n_j = i\hbar (\vec{r} \times \vec{n})_k, \quad \text{also kurz} \\ [\vec{n} \cdot \vec{L}, \vec{r}] &= i\hbar [\vec{r} \times \vec{n}]. \end{aligned} \quad (\text{III.1.7})$$

Sei nun  $\vec{\alpha}$  ein Vektor mit einem infinitesimal kleinen Betrag  $\alpha = |\vec{\alpha}|$ . Dann ist

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{\alpha} \times \vec{r} = \vec{r} + \frac{i}{\hbar} [\vec{\alpha} \cdot \vec{L}, \vec{r}] \quad (\text{III.1.8})$$

der Vektor, den man durch rechtshändige Drehung von  $\vec{r}$  um die in  $\vec{\alpha}$ -Richtung zeigende Achse mit dem Winkel  $\alpha$  erhält.


 Abbildung III.1: Drehung des Vektors  $\vec{r}$  um den Winkel  $\alpha = |\vec{\alpha}|$ 

Die Gleichung für den infinitesimal gedrehten Operator  $\vec{r}$  stimmt in erster Ordnung von  $\alpha = |\vec{\alpha}|$  mit der Operatorgleichung

$$\vec{r}' = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}} \vec{r} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}} \quad (\text{III.1.9})$$

überein. Schreibt man nämlich  $\vec{\alpha} = \alpha\vec{n}_\alpha$  und differenziert nach dem Parameter  $\alpha$ , erhält man

$$\frac{d\vec{r}'}{d\alpha} = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha\vec{n}_\alpha\cdot\vec{L}} \left[ \frac{i}{\hbar}\vec{n}_\alpha\cdot\vec{L}, \vec{r} \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\vec{n}_\alpha\cdot\vec{L}}, \quad (\text{III.1.10})$$

also

$$\left. \frac{d\vec{r}'}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{i}{\hbar} [\vec{n}_\alpha\cdot\vec{L}, \vec{r}]. \quad (\text{III.1.11})$$

Die Gleichung (III.1.9) gilt jedoch auch für beliebige, endlich große Drehwinkel. Legt man die  $z$ -Achse in Richtung der Drehachse, ist  $\vec{\alpha}\cdot\vec{L} = \alpha L_z$ . Die bereits zuvor bewiesene Gleichung (vgl. Aufgabe 17)

$$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = B + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} [A, B]_{(n)} \quad (\text{III.1.12})$$

mit  $[A, B]_{(1)} = [A, B]$  und  $[A, B]_{(n)} = [A, [A, B]_{(n-1)}]$  ergibt dann

$$e^{\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} \vec{r} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} = \vec{r} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \left( \frac{i}{\hbar} \right)^n [L_z, \vec{r}]_{(n)}. \quad (\text{III.1.13})$$

Die Vertauschungsregeln ergeben

$$[L_z, \vec{r}] = \left[ L_z, \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} i\hbar y \\ -i\hbar x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.14})$$

$$[L_z, \vec{r}]_{(2)} = \begin{pmatrix} i\hbar(-i\hbar x) \\ (-i\hbar)i\hbar y \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar^2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} \text{ usw.} \quad (\text{III.1.15})$$

Trennt man nun die gerade und die ungerade Teilreihe, so folgt

$$\begin{aligned}
e^{\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} \vec{r} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^{2m}}{(2m)!} (-1)^m \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} \\
&\quad + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^{2m+1}}{(2m+1)!} (-1)^{m+1} \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} + \cos \alpha \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} - \sin \alpha \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{III.1.16}
\end{aligned}$$

Das entspricht genau der Drehung des Vektors  $\vec{r}$  mit dem beliebigen Winkel  $\alpha$  um die z-Achse.

Zum Vergleich: Translationen einer Wellenfunktion  $\psi(x)$  um eine Strecke  $a$  längs der x-Achse werden beschrieben durch den Translationsoperator  $T(a) = e^{\frac{i}{\hbar}ap}$ , denn

$$T(a)\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}ap}\psi(x) = e^{a\frac{d}{dx}}\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \frac{d^n \psi}{dx^n} \Big|_x = \psi(x+a). \tag{III.1.17}$$

Weiterhin ist dann klar, wie der Ortsoperator  $x$  zu transformieren ist:

$$T(a)x\psi(x) = (T(a)xT(a)^{-1})T(a)\psi(x) = x'\psi(x+a). \tag{III.1.18}$$

Es ist bereits bekannt (vgl. Aufgabe 17), dass

$$x' = T(a)xT(a)^{-1} = e^{\frac{i}{\hbar}ap}xe^{-\frac{i}{\hbar}ap} = x+a, \tag{III.1.19}$$

wie erwartet. Diese Resultate lassen sich sofort auf den dreidimensionalen Fall übertragen. Eine Translation um einen Vektor  $\vec{a}$  wird beschrieben durch den Translationsoperator

$$T(\vec{a}) = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\vec{p}}. \tag{III.1.20}$$

Es gelten die Beziehungen

$$T(\vec{a})\psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x} + \vec{a}) \quad (\text{„Aktive“ Verschiebung des Zustandsvektors}) \tag{III.1.21}$$

und

$$T(\vec{a})\vec{x}T(\vec{a})^{-1} = \vec{x} + \vec{a} \quad (\text{„Passive“ Verschiebung des Koordinatensystems}). \tag{III.1.22}$$

Der Translationsoperator ist *unitär*, d.h.  $T(\vec{a})^{-1} = T(\vec{a})^\dagger$ . In genau der gleichen Weise werden Rotationen mit dem Winkel  $\alpha$  um eine in  $\vec{n}_\alpha$ -Richtung zeigende Achse durch den unitären Operator

$$D(\vec{\alpha}) = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}} \text{ mit } \vec{\alpha} = \alpha\vec{n}_\alpha \quad (\text{III.1.23})$$

beschrieben. Bereits gezeigt wurde die Drehung des Ortsoperators

$$D(\vec{\alpha})\vec{r}D(\vec{\alpha})^{-1} = \vec{r}' . \quad (\text{III.1.24})$$

Entsprechend ist dann

$$D(\vec{\alpha})\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}') \quad (\text{III.1.25})$$

die „aktiv“ gedrehte Wellenfunktion. Für kleine Drehwinkel  $\alpha$  ist diese Gleichung unmittelbar einsichtig, da dann

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}}\psi(\vec{r}) &\approx \left(1 + \frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}\right)\psi(\vec{r}) = (1 + \vec{\alpha}\cdot\vec{r}\times\vec{\nabla})\psi(\vec{r}) \\ &= (1 + \vec{\alpha}\times\vec{r}\cdot\vec{\nabla})\psi(\vec{r}) \approx \psi(\vec{r} + \vec{\alpha}\times\vec{r}) = \psi(\vec{r}') . \end{aligned} \quad (\text{III.1.26})$$

Die Beziehung gilt natürlich auch für beliebige, endlich große Drehwinkel. Während also der Impulsoperator als *Generator der Translationen* angesehen werden kann, ist der Drehimpulsoperator der *Generator der Rotationen*.

## III.2 Algebraische Konstruktion der Drehimpuls-Eigenwerte

Besonders wichtig ist die Kenntnis der Eigenfunktionen und Eigenwerte des Drehimpulsoperators. Um diese zu finden, sollen hier nur die Hermitizität von  $\vec{L}$  und die Vertauschungsrelationen  $[L_j, L_k] = i\hbar\varepsilon_{jkl}L_l$  verwendet werden (nicht aber die explizite Darstellung von  $\vec{L}$  durch einen im Ortsraum wirkenden Differentialoperator). Die Resultate gelten dann nämlich auch für jeden anderen Vektoroperator, dessen Komponenten zwar diese Relationen erfüllen, der jedoch nicht unbedingt etwas mit Drehungen im Ortsraum zu tun hat.

Zunächst gilt (vgl. Aufgabe 29b)

$$[\vec{L}^2, L_j] = 0 \quad , \quad j = 1, 2, 3 . \quad (\text{III.2.1})$$

Die Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$  können daher so gewählt werden, dass sie gleichzeitig auch Eigenfunktionen zu einer Komponente von  $\vec{L}$  sind; man wählt hier üblicherweise  $L_z$ . Da die verschiedenen Drehimpulskomponenten untereinander nicht kommutieren, ist es nicht möglich, gemeinsame Eigenfunktionen zu mehr als einer Komponente anzugeben. Wäre etwa  $\psi_{l_x l_z}$  gemeinsame Eigenfunktion von  $L_x$  und  $L_z$  mit den Eigenwerten  $l_x$  bzw.  $l_z$ , dann wäre

$$i\hbar L_y \psi_{l_x l_z} = [L_z, L_x] \psi_{l_x l_z} = (l_z l_x - l_x l_z) \psi_{l_x l_z} = 0 . \quad (\text{III.2.2})$$

Da aber der lineare Operator  $L_y$  nicht der Nulloperator ist, ist das ein Widerspruch.

Die gemeinsamen Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  werden nun als  $\psi_{\lambda\mu}$  bezeichnet:

$$\begin{aligned}\vec{L}^2\psi_{\lambda\mu} &= \hbar^2\lambda\psi_{\lambda\mu} \\ L_z\psi_{\lambda\mu} &= \hbar\mu\psi_{\lambda\mu},\end{aligned}\tag{III.2.3}$$

wobei die möglichen (dimensionslosen) Werte von  $\lambda$  und  $\mu$  zu bestimmen sind. Man hat

$$\langle\psi_{\lambda\mu}|\vec{L}^2|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \sum_{j=1}^3\langle\psi_{\lambda\mu}|L_j^2|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \sum_{j=1}^3\|L_j\psi_{\lambda\mu}\|^2 \geq 0\tag{III.2.4}$$

und damit wegen  $\langle\psi_{\lambda\mu}|\vec{L}^2|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \hbar^2\lambda$  auch  $\lambda \geq 0$ .

Definiert man nun die beiden Operatoren

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y,\tag{III.2.5}$$

so findet man die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned}[L_+, L_-] &= [L_x + iL_y, L_x - iL_y] = -i[L_x, L_y] + i[L_y, L_x] = 2\hbar L_z \\ [L_z, L_{\pm}] &= [L_z, L_x \pm iL_y] = i\hbar L_y \pm i(-i\hbar L_x) \\ &= \pm\hbar L_x + i\hbar L_y = \pm\hbar(L_x \pm iL_y) = \pm\hbar L_{\pm}.\end{aligned}\tag{III.2.6}$$

Außerdem gilt

$$\begin{aligned}L_-^\dagger &= L_+ \\ L_+L_- &= (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) = L_x^2 - i(L_xL_y - L_yL_x) + L_y^2 \\ &= \vec{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z \\ L_-L_+ &= \vec{L}^2 - L_z^2 - \hbar L_z.\end{aligned}\tag{III.2.7}$$

Also ist einerseits

$$\langle\psi_{\lambda\mu}|L_+L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \|L_-|\psi_{\lambda\mu}\|\|^2 \geq 0,\tag{III.2.8}$$

andererseits

$$\begin{aligned}\langle\psi_{\lambda\mu}|L_+L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle &= \langle\psi_{\lambda\mu}|\vec{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z|\psi_{\lambda\mu}\rangle \\ &= \hbar^2(\lambda - \mu^2 + \mu)\end{aligned}\tag{III.2.9}$$

und daher  $\lambda - \mu(\mu - 1) \geq 0$ . Ebenso findet man

$$\langle\psi_{\lambda\mu}|L_-L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \hbar^2(\lambda - \mu^2 - \mu) \geq 0,\tag{III.2.10}$$

d.h.  $\lambda - \mu(\mu + 1) \geq 0$ . Entscheidend wichtig sind nun die Vertauschungsregeln für  $L_z$  und  $L_{\pm}$ : Es gilt nämlich

$$L_zL_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle = (L_-L_z - \hbar L_-)|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \hbar(\mu - 1)L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle.\tag{III.2.11}$$

$L_-$  wirkt also bzgl. der Eigenwerte von  $L_z$  als *Leiteroperator*:

Ist  $|\psi_{\lambda\mu}\rangle$  Eigenfunktion von  $L_z$  zum Eigenwert  $\hbar\mu$ , so ist  $L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $\hbar(\mu - 1)$ . Schreibt man

$$L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle = c|\psi_{\lambda\mu-1}\rangle, \quad (\text{III.2.12})$$

wobei  $|\psi_{\lambda\mu}\rangle$  und  $|\psi_{\lambda\mu-1}\rangle$  normiert sein sollen, so hat man

$$\|L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle\|^2 = |c|^2 = \hbar^2(\lambda - \mu(\mu - 1)). \quad (\text{III.2.13})$$

Wählt man nun die Phase von  $|\psi_{\lambda\mu-1}\rangle$  so, dass  $c$  eine positive reelle Zahl wird, gilt schließlich

$$L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \hbar\sqrt{\lambda - \mu(\mu - 1)}|\psi_{\lambda\mu-1}\rangle. \quad (\text{III.2.14})$$

Genauso schließt man für  $L_+$ . Der Kommutator  $[L_z, L_+] = \hbar L_+$  liefert

$$L_z L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle = (L_+ L_z + \hbar L_+)|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \hbar(\mu + 1)L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle. \quad (\text{III.2.15})$$

Der Ansatz

$$L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle = c|\psi_{\lambda\mu+1}\rangle \quad (\text{III.2.16})$$

führt auf

$$\|L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle\|^2 = |c|^2 = \hbar^2(\lambda - \mu(\mu + 1)), \quad (\text{III.2.17})$$

also

$$L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \hbar\sqrt{\lambda - \mu(\mu + 1)}|\psi_{\lambda\mu+1}\rangle. \quad (\text{III.2.18})$$

Ausgehend von einer gemeinsamen Eigenfunktion  $|\psi_{\lambda\mu}\rangle$  von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  erhält man somit durch Anwendung von  $L_{\pm}$  weitere Eigenfunktionen  $|\psi_{\lambda\mu\pm 1}\rangle$ . Da jedoch

$$\|L_{\pm}|\psi_{\lambda\mu}\rangle\|^2 = \hbar^2(\lambda - \mu(\mu \pm 1)) \geq 0, \quad (\text{III.2.19})$$

muss die so erzeugte Sequenz nach *beiden Seiten* hin abbrechen. Das ist genau dann der Fall, wenn der kleinstmögliche Wert  $\mu_{min}$  und der größtmögliche Wert  $\mu_{max}$  die Gleichungen

$$\begin{aligned} \lambda &= \mu_{min}(\mu_{min} - 1) & \text{und} \\ \lambda &= \mu_{max}(\mu_{max} + 1) \end{aligned} \quad (\text{III.2.20})$$

erfüllen. Gleichsetzen ergibt

$$\mu_{max}^2 + \mu_{max} = \mu_{min}^2 - \mu_{min}, \quad (\text{III.2.21})$$

woraus man nach Addition von  $\frac{1}{2}$  mit Hilfe der Binomischen Formeln

$$\mu_{max} + \frac{1}{2} = \pm(\mu_{min} - \frac{1}{2}) \quad (\text{III.2.22})$$

erhält. Das gibt die beiden möglichen Lösungen

1.  $\mu_{max} = \mu_{min} - 1$ , was jedoch ausgeschlossen ist, da  $\mu_{max} \geq \mu_{min}$ , und
2.  $\mu_{max} = -\mu_{min}$ .

Da sich  $\mu_{max}$  und  $\mu_{min} = -\mu_{max}$  um eine ganze Zahl unterscheiden, kann  $\mu_{max}$  nur ganz- oder halbzahlig sein. Diese ganze oder halbe Zahl wird hier mit dem Buchstaben  $\ell$  bezeichnet:

$$\mu_{max} = \ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

Es folgt  $\lambda = \ell(\ell + 1)$ , d.h. die Eigenwerte von  $\vec{L}^2$ , also des quadrierten Drehimpulsoperators, sind von der Form  $\hbar^2\ell(\ell + 1)$ . Die ganze oder halbe Zahl  $\ell$  wird daher als *Drehimpulsquantenzahl* bezeichnet. Bei gegebener Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  kann die z-Komponente  $L_z$  einen der  $2\ell + 1$  Eigenwerte  $\hbar\ell, \hbar(\ell - 1), \hbar(\ell - 2), \dots, -\hbar\ell$  annehmen. Die ganze oder halbe Zahl  $\frac{L_z}{\hbar}$  wird (anstelle von  $\mu$ ) mit dem Buchstaben  $m$  abgekürzt und als *magnetische Quantenzahl* bezeichnet.

Verwendet man für die gemeinsamen Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  das Symbol  $|l, m\rangle$  (statt  $|\psi_{l m}\rangle$ ), wurde also insgesamt Folgendes gezeigt:

Es sei  $\vec{L}$  ein hermitescher Operator, dessen 3 Komponenten die Vertauschungsregeln  $[L_j, L_k] = i\hbar\varepsilon_{jkl}L_l$  erfüllen, und es sei  $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ . Dann gilt:

- (i)  $L_+$  und  $L_-$  wirken bezüglich der magnetischen Quantenzahl  $m$  als Leiteroperatoren,

$$L_{\pm} |l, m\rangle = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle, \quad (\text{III.2.23})$$

bei geeigneter Phasenwahl der Eigenzustände.

- (ii) Die Eigenwerte von  $\vec{L}^2$  sind von der Form  $\hbar^2\ell(\ell + 1)$ ,

$$\vec{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2\ell(\ell + 1) |l, m\rangle, \quad (\text{III.2.24})$$

wobei die Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  ganz- oder halbzahlig sein kann.

- (iii) Die Eigenwerte von  $L_z$  sind von der Form  $\hbar m$ ,

$$L_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle, \quad (\text{III.2.25})$$

wobei die magnetische Quantenzahl  $m$  einen der  $2\ell + 1$  Werte  $m = \ell, \ell - 1, \dots, -\ell$  annimmt.

### III.3 Der Bahndrehimpulsoperator in Polarkoordinaten

Für die Behandlung von Eigenwertproblemen mit einem zentralsymmetrischen Potential  $V(r)$ , das nur vom Betrag, aber nicht von der Richtung von  $\vec{r}$  abhängt, werden Polarkoordinaten eingeführt:



$$\left| \begin{array}{l} x = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z = r \cos \vartheta \end{array} \right| \Longrightarrow \left| \begin{array}{l} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \vartheta = \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \\ \varphi = \arctan \frac{y}{x} \end{array} \right| .$$

Die Umrechnung der kartesischen Komponenten  $L_j$  des Drehimpulsoperators auf Polarkoordinaten ist mühevoll, aber elementar. Man findet

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{\hbar}{i} \left[ (-\sin \varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\ L_y &= \frac{\hbar}{i} \left[ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\ L_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} . \end{aligned} \quad (\text{III.3.1})$$

Die einfache Form von  $L_z$  ist klar: Da eine Drehung um die z-Achse lediglich einer „Verschiebung“ im Azimutalwinkel  $\varphi$  entspricht, muss  $L_z$  lediglich eine „Translation in  $\varphi$ “ generieren. Es folgt

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 &= -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot^2 \vartheta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] . \end{aligned} \quad (\text{III.3.2})$$

Die gemeinsamen Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$ , die sogenannten *Kugelflächenfunktionen*<sup>1</sup>  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  wurden bereits zuvor konstruiert (vgl. Aufgaben 12 und 16). Sie besitzen die Form

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} . \quad (\text{III.3.3})$$

Dabei ist  $P_{\ell}^m(\cos \vartheta)$  eine *zugeordnete (assoziierte) Legendre-Funktion*. Sie besitzt die Darstellung

$$P_{\ell}^m(\cos \vartheta) = \frac{(-1)^m}{2^{\ell} \ell!} (\sin \vartheta)^m \left( \frac{d}{d \cos \vartheta} \right)^{\ell+m} (\sin \vartheta)^{2\ell} . \quad (\text{III.3.4})$$

Speziell für  $m = 0$  hat man die *Legendre-Polynome*

$$P_{\ell}(x) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \left( \frac{d}{dx} \right)^{\ell} (x^2 - 1)^{\ell} . \quad (\text{III.3.5})$$

Dies sind Polynome  $\ell$ -ten Grades in  $x$  mit  $\ell$  Nullstellen im Intervall  $-1 \leq x \leq 1$ .

---

<sup>1</sup>engl: “spherical harmonics”

Diese Kugelflächenfunktionen  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  bilden ein vollständiges Funktionensystem auf der Oberfläche der Einheitskugel. Es gilt

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta \, d\vartheta \, Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} , \quad (\text{III.3.6})$$

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}^*(\vartheta', \varphi') = \frac{1}{\sin \vartheta} \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi') . \quad (\text{III.3.7})$$

Weiterhin hat man natürlich

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) , \\ L_z Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) &= \hbar m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) . \end{aligned} \quad (\text{III.3.8})$$

Allerdings gibt es gegenüber dem vorherigen Kapitel eine wesentliche Einschränkung: Für Bahndrehimpulse, die durch die  $Y_{\ell m}$  beschrieben werden, kann die Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  nur ganzzahlig, aber nicht halbzahlig sein. Das ist direkt an dem Faktor  $e^{im\varphi}$  zu erkennen, der die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel  $\varphi$  beschreibt: Wäre  $\ell$  halbzahlig, so auch  $m$ ; für  $m = \frac{2n+1}{2}$  gilt jedoch

$$\exp\left(i \frac{2n+1}{2} 2\pi\right) = e^{i\pi} = -1 , \quad (\text{III.3.9})$$

die Funktion würde also bei einer Drehung um  $2\pi$  das Vorzeichen wechseln und erst bei einer Drehung um  $4\pi$  wieder den Ausgangswert annehmen. Für den „normalen“ Raum ist jedoch eine Drehung um  $2\pi$  die Identitätsoperation, so dass halbzahlige  $\ell, m$  hier verboten sind. Anders ausgedrückt: Durch Bahndrehimpulse können nicht alle der Möglichkeiten realisiert werden, die durch die Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren algebraisch angelegt sind.

Die niedrigsten Kugelflächenfunktionen lauten:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta & Y_{1\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) & Y_{2\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi} \\ & & Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi} . \end{aligned}$$

An Stelle dieser komplexen Funktionen verwendet man manchmal auch reelle Linearkombinationen, die als *Orbitale* bezeichnet werden. Zum Beispiel ist

$$\begin{aligned} p_x &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \\ p_y &= -\frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \end{aligned}$$

$$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \varphi .$$

Eine sehr wichtige Eigenschaft der Kugelflächenfunktionen, die leicht aus ihrer Darstellung durch Legendre-Funktionen abgelesen werden kann, ist ihr Verhalten unter Raumspiegelung ( $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ), die durch den Paritätsoperator  $P$  formal beschrieben wird. Man hat

$$P Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) . \quad (\text{III.3.10})$$

### III.4 Die radiale Schrödinger-Gleichung

Zur Erinnerung: In der klassischen Mechanik hat man die Beziehung

$$\vec{L}^2 = (\vec{r} \times \vec{p})^2 = \vec{r}^2 \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 . \quad (\text{III.4.1})$$

Daraus ergibt sich für das Quadrat des Impulsoperators

$$\vec{p}^2 = p_r^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2} , \quad (\text{III.4.2})$$

wobei  $p_r = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p}$  die Radialkomponente des Impulses bezeichnet.

Die Hamilton-Funktion eines Teilchens in einem zentralsymmetrischen Potential  $V(r)$ ,

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) , \quad (\text{III.4.3})$$

entspricht dann (da der Drehimpuls „erhalten“ ist) der Hamilton-Funktion für die Bewegung eines Teilchens in einer Raumdimension unter dem Einfluss des effektiven Potentials  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2}$ .

Eine solche Rückführung des dreidimensionalen Problems der Bewegung in einem Zentralpotential auf ein eindimensionales ist auch in der Quantenmechanik möglich: Das Quadrat des Drehimpulsoperators hat nun die Form

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 (\vec{r} \times \vec{\nabla})(\vec{r} \times \vec{\nabla}) \\ &= -\hbar^2 \varepsilon_{jkl} r_k \partial_l \varepsilon_{jmn} r_m \partial_n \\ &= -\hbar^2 (\delta_{km} \delta_{ln} - \delta_{kn} \delta_{lm}) r_k (\delta_{lm} + r_m \partial_l) \partial_n \\ &= -\hbar^2 [r_k \delta_{lk} \partial_l + r_k r_k \partial_l \partial_l - r_k \delta_{ll} \partial_k - r_k r_l \partial_l \partial_k] . \end{aligned} \quad (\text{III.4.4})$$

Gemäß der Einsteinschen Summenkonvention<sup>2</sup> gilt

$$r_k r_k \partial_l \partial_l = \sum_{k=1}^3 r_k^2 \sum_{l=1}^3 \partial_l^2 = r^2 \Delta \quad \text{und} \quad (\text{III.4.5})$$

$$r_k \delta_{ll} \partial_k = \sum_{k=1}^3 r_k \partial_k \sum_{l=1}^3 \delta_{ll} = 3r_k \partial_k . \quad (\text{III.4.6})$$

<sup>2</sup>Einsteinsche Summenkonvention: Über doppelt auftretende Indizes wird summiert, ohne dass das Summenzeichen explizit auftaucht.

Mit diesen Umformungen erhält man

$$\begin{aligned}\vec{L}^2 &= -\hbar^2[r^2\Delta - r_l(\partial_l r_k - \delta_{lk})\partial_k - 2r_k\partial_k] \\ &= -\hbar^2[r^2\Delta - r_l\partial_l r_k\partial_k - r_k\partial_k].\end{aligned}\quad (\text{III.4.7})$$

Für den Nabla-Operator gilt in Kugelkoordinaten (vgl. Aufgabe 30)

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \partial_r + \frac{1}{r} \vec{e}_\vartheta \partial_\vartheta + \frac{1}{r \sin \vartheta} \vec{e}_\varphi \partial_\varphi, \quad (\text{III.4.8})$$

woraus sofort folgt

$$r_k \partial_k = \vec{r} \cdot \vec{\nabla} = r \vec{e}_r \cdot \vec{e}_r \partial_r = r \partial_r. \quad (\text{III.4.9})$$

Das ergibt nun insgesamt

$$\begin{aligned}-\hbar^2 \Delta &= \frac{\vec{L}^2}{r^2} - \hbar^2 \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\vec{L}^2}{r^2} - \hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ &= \frac{\vec{L}^2}{r^2} - \frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r.\end{aligned}\quad (\text{III.4.10})$$

Dies ist die quantenmechanische Operatorgleichung für die Zerlegung des Impulsoperators in einen radialen Anteil und einen Drehimpuls-Anteil. Offensichtlich kann

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (\text{III.4.11})$$

als Operator der Radialkomponente des Impulses angesehen werden. Die stationäre Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen, das sich in einem Zentralpotential  $V(r)$  bewegt, lautet daher

$$\begin{aligned}&\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi(\vec{r}) \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).\end{aligned}\quad (\text{III.4.12})$$

Nun liegt der Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \varphi(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{III.4.13})$$

nahe. Man erhält dann die „radiale Schrödinger-Gleichung“

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] \varphi(r) = E\varphi(r) \quad (\text{III.4.14})$$

mit dem „effektiven Potential“  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}$ .

### III.4.1 Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung

Da  $r \geq 0$ , muss die Randbedingung an  $\varphi(r)$  für  $r \rightarrow 0$  betrachtet werden. Unter der Annahme, dass das Potential  $V(r)$  für  $r \rightarrow 0$  schwächer singularär wird als  $\frac{1}{r^2}$ , wird das Verhalten von  $\varphi(r)$  von der Drehimpulsbarriere bestimmt

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \varphi(r) \sim 0 \quad \text{für } r \rightarrow 0. \quad (\text{III.4.15})$$

Der Ansatz  $\varphi(r) \sim cr^\alpha$  führt auf

$$-\alpha(\alpha-1) + \ell(\ell+1) = 0 \quad \text{oder} \quad \alpha^2 - \alpha + \frac{1}{4} = \ell^2 + \ell + \frac{1}{4}, \quad (\text{III.4.16})$$

dies bedeutet

$$\alpha = \frac{1}{2} \pm \left( \ell + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{III.4.17})$$

Für gegebenen Drehimpuls  $\ell$  erhält man also die beiden Möglichkeiten  $\alpha = \ell + 1$  und  $\alpha = -\ell$ . Da jedoch

$$\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \left| \frac{1}{r} \varphi(r) \right|^2, \quad (\text{III.4.18})$$

scheidet  $\alpha = -\ell$  für  $\ell > 0$  aus Normierbarkeitsgründen aus. Für  $\ell = 0$  reicht die Forderung nach Normierbarkeit jedoch nicht aus, um die zweite Lösung (d.h.  $\varphi(r) \sim r^0 = \text{const.}$ ) ausschließen zu können. Entscheidend ist dann die *Hermitizität* des Operators des Radialimpulses: Man hat ja

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r} \varphi^*(r) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right) \frac{1}{r} \chi(r) \\ &= \int_0^\infty dr \varphi^*(r) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \chi(r) \\ &= \frac{\hbar}{i} \varphi^*(r) \chi(r) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dr \left( \frac{\partial}{\partial r} \varphi^*(r) \right) \frac{\hbar}{i} \chi(r) \\ &= \frac{\hbar}{i} \varphi^*(r) \chi(r) \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{1}{r} \varphi(r) \right)^* \frac{1}{r} \chi(r). \end{aligned} \quad (\text{III.4.19})$$

Also ist  $p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$  hermitesch genau dann, wenn die Randterme der partiellen Integration verschwinden. Für  $r \rightarrow \infty$  ist das erneut eine Konsequenz der Normierbarkeit; für  $r \rightarrow 0$  erhält man jedoch die Forderung  $\varphi, \chi \rightarrow 0$ . Damit scheidet  $\alpha = -\ell$  für alle  $\ell$  aus.

**Satz:** Sofern das Zentralpotential  $V(r)$  für  $r \rightarrow 0$  schwächer singularär wird als  $\frac{1}{r^2}$ , haben die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung mit gegebenem Drehimpuls  $\ell$  für  $r \rightarrow 0$  die Form  $\frac{1}{r} r^{\ell+1} Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = r^\ell Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$ . Die Drehimpulsbarriere „drängt also die Wahrscheinlichkeitsdichte vom Ursprung weg“.

Häufig benutzt man zur Kennzeichnung der Zustände an Stelle der Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  die spektroskopische Bezeichnung

$\ell$	spektroskopisch
0	s (“sharp”)
1	p (“principal”)
2	d (“diffuse”)
3	f (“fundamental”)

Zustände zu gegebener Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  sind mindestens  $(2\ell + 1)$ -fach entartet.

### III.4.2 Der sphärische Potentialtopf

Ein konkretes Anwendungsbeispiel liefert der dreidimensionale Potentialtopf

$$V(r) = \begin{cases} V_0, & r < a \\ 0, & r > a. \end{cases} \quad (\text{III.4.20})$$

In diesem Fall macht man zur Lösung der Schrödinger-Gleichung einfach den Ansatz  $\psi(\vec{r}) = R(r)Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$ . Betrachtet man zunächst  $E > V_0$ , erhält man die radiale Schrödinger-Gleichung

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + k^2 \right] R(r) = 0 \quad \text{mit} \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}. \quad (\text{III.4.21})$$

Lösungen dieser Gleichung sind die *sphärischen Bessel-Funktionen*  $j_\ell(kr)$  und die *sphärischen Neumann-Funktionen*  $n_\ell(kr)$ , die elementar konstruiert werden können (vgl. Aufgabe 36). Die niedrigsten der Bessel-Funktionen lauten

$$\begin{aligned} j_0(z) &= \frac{\sin z}{z} \\ j_1(z) &= \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z} \\ j_2(z) &= \left( \frac{3}{z^2} - \frac{1}{z} \right) \sin z - \frac{3}{z^2} \cos z, \end{aligned} \quad (\text{III.4.22})$$

die ersten drei Neumann-Funktionen sind

$$\begin{aligned} n_0(z) &= -\frac{\cos z}{z} \\ n_1(z) &= -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z} \\ n_2(z) &= -\left( \frac{3}{z^2} - \frac{1}{z} \right) \cos z - \frac{3}{z^2} \sin z. \end{aligned} \quad (\text{III.4.23})$$

Besonders wichtig ist das asymptotische Verhalten dieser Funktionen. Für  $z \rightarrow 0$  bleibt  $j_\ell(z)$  regulär,

$$j_\ell(z) \sim \frac{z^\ell}{(2\ell+1)!!} \quad \text{mit} \quad (2\ell+1)!! = (2\ell+1)(2\ell-1)(2\ell-3)\dots 1,$$

dagegen wird  $n_\ell(z)$  singulär:

$$n_\ell(z) \sim -\frac{(2\ell-1)!!}{z^{\ell+1}}. \quad (\text{III.4.24})$$

Die beiden Fundamentallösungen haben daher genau das vorher diskutierte Verhalten ( $\alpha = \ell + 1$  und  $\alpha = -\ell$ ). Für  $z \rightarrow \infty$  hat man

$$j_\ell(z) \sim \frac{\sin(z - \ell\pi/2)}{z} \quad (\text{III.4.25})$$

und

$$n_\ell(z) \sim -\frac{\cos(z - \ell\pi/2)}{z}. \quad (\text{III.4.26})$$

Um nun die radiale Schrödinger-Gleichung für den sphärischen Potentialtopf zu lösen, muss die Randbedingung  $rR(r) \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow 0$  beachtet werden. Dadurch scheiden für  $r < a$  die Neumann-Funktionen aus; es bleibt für  $E < V_0$  nur

$$R(r) = A j_\ell(kr) \quad \text{für} \quad 0 \leq r \leq a. \quad (\text{III.4.27})$$

Die Normierbarkeit verlangt dann

$$\int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 < \infty, \quad (\text{III.4.28})$$

daher können die Lösungen für  $r > a$  nicht alleine durch  $j_\ell$  oder alleine durch  $n_\ell$  ausgedrückt werden. Stattdessen benötigt man die Linearkombinationen

$$h_\ell^{(1)}(z) = j_\ell(z) + in_\ell(z) \quad (\text{III.4.29})$$

und

$$h_\ell^{(2)}(z) = j_\ell(z) - in_\ell(z), \quad (\text{III.4.30})$$

die als *sphärische Hankel-Funktionen* bezeichnet werden. Die niedrigsten dieser Funktionen sind

$$\begin{aligned} h_0^{(1)}(z) &= \frac{e^{iz}}{iz}, \\ h_1^{(1)}(z) &= -\frac{e^{iz}}{z} \left(1 + \frac{i}{z}\right) \quad \text{und} \\ h_2^{(1)}(z) &= \frac{ie^{iz}}{z} \left(1 + \frac{3i}{z} - \frac{3}{z^2}\right). \end{aligned} \quad (\text{III.4.31})$$

Das asymptotische Verhalten für  $z \rightarrow 0$  ist

$$h_\ell^{(1)}(z) \sim \frac{1}{iz} e^{i(z-\ell\pi/2)}. \quad (\text{III.4.32})$$

Daher beschreiben die Funktionen  $h_\ell^{(1)}(z)$  *auslaufende Kugelwellen* und die Funktionen  $h_\ell^{(2)}(z)$  *einlaufende Kugelwellen*. Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung eines sphärischen Potentialtopfes, die Bindungszustände beschreiben, müssen für  $r > a$  exponentiell abfallen:

$$R(r) = B h_\ell^{(1)}(i\kappa r) \quad \text{für} \quad a < r, \quad (\text{III.4.33})$$

wobei  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|}$  ( $E < 0$ ). Die Energien der Bindungszustände erhält man wie üblich aus den Stetigkeitsbedingungen

$$\begin{aligned} A j_\ell(ka) &= B h_\ell^{(1)}(i\kappa a) \quad \text{und} \\ k A j'_\ell(ka) &= i \kappa B h_\ell^{(1)'}(i\kappa a). \end{aligned} \quad (\text{III.4.34})$$

Speziell für  $\ell = 0$  reduziert sich das Problem auf das zuvor behandelte Potential (vgl. Aufgabe 23). Setzt man nämlich wieder  $R(r) = \frac{1}{r} \varphi(r)$ , entspricht die Randbedingung  $\varphi(0) = 0$  einer „harten Potentialwand“ bei  $r = 0$ . Mit

$$\varphi(r) = \begin{cases} A \sin kr & , \quad 0 \leq r \leq a \\ B e^{-\kappa r} & , \quad a < r \end{cases} \quad (\text{III.4.35})$$

erhält man dann die Bedingung

$$\cot ka = -\frac{\kappa}{k} = -\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar k}. \quad (\text{III.4.36})$$

Der erste Bindungszustand erscheint für

$$\frac{m|V_0|a^2}{\hbar^2} = \frac{\pi^2}{8}. \quad (\text{III.4.37})$$

### III.5 Das Wasserstoff-Atom

Für ein Elektron im Coulomb-Potential

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad (\text{III.5.1})$$

( $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$  As/Vm) führt der übliche Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \cdot \underbrace{\varphi(r)}_{\text{Radialfunktion}} \cdot \underbrace{Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)}_{\text{Winkel}} \quad (\text{III.5.2})$$

auf die radiale Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] \varphi(r) = E \varphi(r). \quad (\text{III.5.3})$$



### III.5.1 Bestimmung der Bindungszustände

Um die Bindungszustände zu bestimmen, führt man zunächst eine dimensionslose Radialvariable

$$\varrho = \kappa r \quad (\text{III.5.4})$$

ein, wobei der Skalierungsfaktor  $\kappa$  später geeignet gewählt werden soll. Dann ist  $\frac{d}{dr} = \kappa \frac{d}{d\varrho}$ , also

$$\left[ \kappa^2 \frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{\kappa 2me^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\varrho} - \frac{\kappa^2 \ell(\ell+1)}{\varrho^2} \right] \varphi(\varrho) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(\varrho) \quad (\text{III.5.5})$$

oder

$$\left[ \frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{\eta}{\varrho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\varrho^2} \right] \varphi(\varrho) = \frac{2m(-E)}{\hbar^2 \kappa^2} \varphi(\varrho). \quad (\text{III.5.6})$$

Dabei ist der dimensionslose Parameter  $\eta$  gegeben durch

$$\eta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2me^2}{\hbar^2 \kappa}. \quad (\text{III.5.7})$$

Wählt man nun  $\kappa$  derart, dass

$$\frac{2m(-E)}{\hbar^2 \kappa^2} = \frac{1}{4}, \quad \text{also} \quad \kappa = 2 \cdot \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)}, \quad (\text{III.5.8})$$

dann ist

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2me^2}{\hbar} \frac{\hbar}{2 \sqrt{2m(-E)}} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \sqrt{\frac{mc^2}{2(-E)}}. \end{aligned} \quad (\text{III.5.9})$$

Die dimensionslose Parameterkombination

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}, \quad (\text{III.5.10})$$

die in dem Ausdruck auftaucht, trägt den Namen *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*. Ihr numerischer Wert ist  $\alpha = 7,29734 \cdot 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$ . Man hat nun

$$\left[ \frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{\eta}{\varrho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\varrho^2} - \frac{1}{4} \right] \varphi(\varrho) = 0. \quad (\text{III.5.11})$$

Das asymptotische Verhalten der Lösungen für  $\varrho \rightarrow \infty$  wird bestimmt durch

$$\left[ \frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{1}{4} \right] \varphi(\varrho) \sim 0,$$

also  $\varphi(\varrho) \sim e^{\pm\varrho/2}$ . Im Hinblick auf die Normierbarkeit erscheint nur die exponentiell abfallende Lösung sinnvoll. Weiterhin muss die Lösung das bekannte Verhalten am Ursprung zeigen, d.h.  $\varphi(\varrho) \sim \varrho^{\ell+1}$  für  $\varrho \rightarrow 0$ . Das motiviert nun insgesamt den Ansatz

$$\varphi(\varrho) = \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} u(\varrho) . \quad (\text{III.5.12})$$

Man hat dann

$$\frac{d\varphi}{d\varrho} = (\ell + 1) \varrho^\ell e^{-\varrho/2} u - \frac{1}{2} \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} u + \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} u' \quad (\text{III.5.13})$$

und

$$\begin{aligned} \frac{d^2\varphi}{d\varrho^2} &= \ell(\ell + 1) \varrho^{\ell-1} e^{-\varrho/2} u - \frac{1}{2} (\ell + 1) \varrho^\ell e^{-\varrho/2} u \cdot 2 + (\ell + 1) \varrho^\ell e^{-\varrho/2} u' \cdot 2 \\ &\quad + \frac{1}{4} \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} u - \frac{1}{2} \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} u' \cdot 2 + \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} u'' . \end{aligned} \quad (\text{III.5.14})$$

Einsetzen in die Differentialgleichung und Ausklammern von  $\varrho^\ell e^{-\varrho/2}$  liefert nun

$$\left[ \varrho \frac{d^2}{d\varrho^2} + (2\ell + 2 - \varrho) \frac{d}{d\varrho} + \eta - \ell - 1 \right] u(\varrho) = 0 . \quad (\text{III.5.15})$$

Das ist die bekannte *konfluente hypergeometrische Differentialgleichung* (vgl. Aufgabe 24)

$$zu'' + (c - z)u' - au(z) = 0 \quad (\text{III.5.16})$$

mit den Parametern

$$\begin{aligned} c &= 2\ell + 2 > 0 , \\ a &= -(\eta - \ell - 1) . \end{aligned} \quad (\text{III.5.17})$$

Ein Fundamentalsystem wird gegeben durch die *Kummersche Funktion* (vgl. Aufgabe 24)

$$u_1(\varrho) = M(-(\eta - \ell - 1), 2\ell + 2; \varrho) \quad (\text{III.5.18})$$

sowie

$$u_2(\varrho) = \varrho^{1-(2\ell+2)} M(-\eta - \ell, -2\ell; \varrho) . \quad (\text{III.5.19})$$

Die zweite Lösung zeigt ein unzulässiges Verhalten im Ursprung ( $M(a, c; z) \sim 1$  für kleine  $z$ ), scheidet also völlig aus. Die erste Lösung wächst für  $\varrho \rightarrow \infty$  wie  $e^\varrho \varrho^{-\eta-\ell-1}$ , sofern ihre Potenzreihe nicht abbricht. In diesem (Wachstums-)Fall erhielte man trotz des bereits abgespaltenen Faktors  $e^{-\varrho/2}$  keine normierbare Lösung. Die Potenzreihe für  $u_1(\varrho)$  muss daher abbrechen. Dies erfordert (vgl. Aufgabe 24)

$$-a = \eta - \ell - 1 \in \mathbb{N}_0 . \quad (\text{III.5.20})$$

Also ist  $N = \eta - \ell - 1$  ganzzahlig ( $N \geq 0$ ), so dass auch

$$\eta = N + \ell + 1 \equiv n \quad (\text{III.5.21})$$

ganzzahlig sein muss. Folglich ist  $n \geq 1$ . Aus der Definition von  $\eta$  erhält man dann sofort die gesuchten Energieeigenwerte der Bindungszustände:

$$\eta^2 = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \left( -\frac{m}{2E_n} \right) = n^2, \quad (\text{III.5.22})$$

daher

$$E_n = -\frac{m}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}. \quad (\text{III.5.23})$$

Ergänzt man Zähler und Nenner auf der rechten Seite um den Faktor  $c^2$ , um die Feinstrukturkonstante wieder einzuführen, erhält man das Resultat in der einprägsamen Form

$$\frac{E_n}{mc^2} = -\frac{\alpha^2}{2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (\text{III.5.24})$$

Die Energien der Bindungszustände des Wasserstoffatoms unterscheiden sich also um einen Faktor der Größenordnung  $\alpha^2$  von der Ruheenergie des Elektrons.

In Hinblick auf das Coulomb-Gesetz schreibt man auch

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (\text{III.5.25})$$

wobei  $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0,52918 \cdot 10^{-10}$  m den sogenannten *Bohrschen Radius* bezeichnet. Numerische Auswertung aller Konstanten ergibt schließlich

$$E_n \approx -13,606 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (\text{III.5.26})$$

Die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms im Grundzustand beträgt also etwa 13,6 eV.

### III.5.2 Vergleich mit dem Morse-Oszillator

Die hier vorgestellte Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom verläuft weitgehend parallel zu der der Schrödinger-Gleichung für einen Morse-Oszillator (vgl. Aufgabe 27). Es gibt aber einen auffallenden Unterschied:

Während dort die ganze Zahl  $n = -a$ , die den Abbruch der konfluenten Reihe  $M(a, c; z)$  sicherstellt, genau die Quantenzahl ist, die auch die Energieeigenwerte  $E_n$  charakterisiert, wurde diese Abbruchbedingung beim Wasserstoffatom in der Form

$$-a = n - \ell - 1 = N \quad (\text{III.5.27})$$

angegeben. Die Zahl  $N = 0, 1, 2, \dots$  wird als *radiale Quantenzahl* bezeichnet und gibt die Zahl der Knoten der radialen Wellenfunktion an. Die Energieeigenwerte  $E_n$  werden jedoch charakterisiert durch die *Hauptquantenzahl*

$$n = N + \ell + 1. \quad (\text{III.5.28})$$

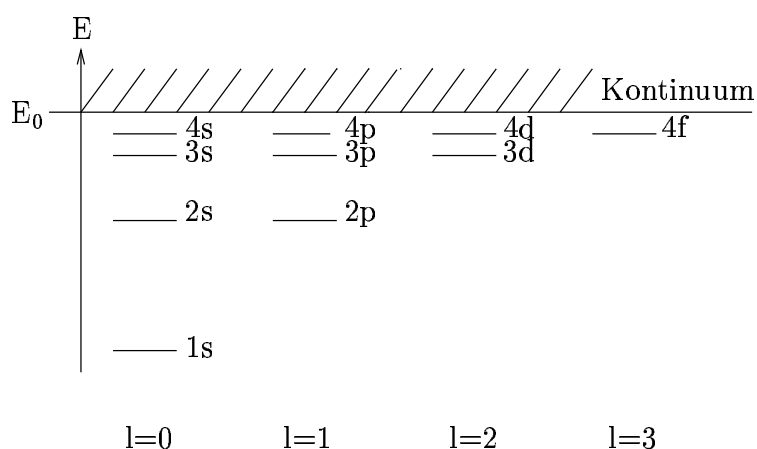


Abbildung III.2: Energieschema des Wasserstoffatoms

Da nun  $N \geq 0$ , kann die Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  bei gegebener Hauptquantenzahl  $n$  nur einen der Werte  $0, 1, \dots, n-1$  annehmen, wird also durch  $n-1$  nach oben beschränkt. Das Energieschema für das Wasserstoffatom ist in Abb. III.2 dargestellt.

Da ein Zustand mit der Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  ohnehin bereits  $(2\ell+1)$ -fach entartet ist, beträgt der Entartungsgrad eines Zustandes mit der Hauptquantenzahl  $n$  insgesamt

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (\text{III.5.29})$$

Der Grund für diese hohe, über die normale *Drehimpulsentartung* hinausgehende Entartung liegt in einer „versteckten“ Symmetrie des Wasserstoffatoms, die im folgenden Kapitel beschrieben werden soll.

### III.5.3 Die Laguerresche Differentialgleichung

Die spezielle Form der konfluenten Differentialgleichung, die bei der Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom auftaucht, also

$$\varrho u''(\varrho) + (2\ell + 2 - \varrho)u'(\varrho) + Nu(\varrho) = 0, \quad (\text{III.5.30})$$

wird auch als *Laguerresche Differentialgleichung* bezeichnet. Genauer: Diejenigen Lösungen der konfluenten Differentialgleichung

$$xu''(x) + (1-x)u'(x) + ru(x) = 0, \quad (\text{III.5.31})$$

die für  $x \rightarrow 0$  regulär bleiben, reduzieren sich für ganzzahliges  $r \in \mathbf{N}_0$  auf die Polynome (vgl. Aufgabe 24)

$$u(x) = M(-r, 1; x) = \sum_{\nu=0}^r \frac{(-r)_\nu}{(1)_\nu} \frac{x^\nu}{\nu!} \quad \text{mit} \quad (\text{III.5.32})$$

$$(a)_\nu = a(a+1) \cdot \dots \cdot (a+\nu-1), \quad \text{also auf} \\ u(x) = \sum_{\nu=0}^r \frac{(-1)^\nu r!}{(r-\nu)! (\nu!)^2} \frac{x^\nu}{\nu!} = \sum_{\nu=0}^r \binom{r}{\nu} \frac{(-x)^\nu}{\nu!}. \quad (\text{III.5.33})$$

Diese Polynome heißen *Laguerre-Polynome*  $L_r(x)$ :

$$M(-r, 1; x) \equiv L_r(x) \quad (r \in \mathbf{N}_0). \quad (\text{III.5.34})$$

Aus diesen Laguerre-Polynomen erhält man die „assozierten“ bzw. *zugeordneten Laguerre-Polynome*  $L_r^s(x)$  durch  $s$ -fache Differentiation:

$$L_r^s(x) = (-1)^s \left( \frac{d}{dx} \right)^s L_r(x) = (-1)^s \sum_{\nu=s}^r \frac{(-1)^\nu r!}{(r-\nu)! \nu! (\nu-s)!} x^{\nu-s} \\ = \sum_{\nu=0}^{r-s} \frac{(-1)^\nu r!}{(r-s-\nu)! (\nu+s)! \nu!} x^\nu = \sum_{\nu=0}^{r-s} \binom{r}{r-s-\nu} \frac{(-x)^\nu}{\nu!}. \quad (\text{III.5.35})$$

$L_r^s(x)$  ist also ein Polynom vom Grade  $r-s$ .<sup>3</sup> Aus der Gleichung für die Laguerre-Polynome

$$xu'' + (1-x)u' + ru = 0 \quad (\text{III.5.36})$$

erhält man durch Differentiation

$$u'' + xu''' - u' + (1-x)u'' + ru' = 0 \quad \text{oder} \\ xu''' + (2-x)u'' + (r-1)u' = 0. \quad (\text{III.5.37})$$

Per Induktion sieht man sofort, dass dann  $L_r^s(x) = (-1)^s \left( \frac{d}{dx} \right)^s L_r(x)$  der Gleichung

$$xu'' + (s+1-x)u' + (r-s)u = 0 \quad (\text{III.5.38})$$

gehört. Das ist genau die Gleichung für die Radialfunktionen des Wasserstoffatoms, mit den Ersetzungen

$$s = 2\ell + 1 \\ r = N + 2\ell + 1 = n + \ell, \quad (\text{III.5.39})$$

da ja  $N = n - \ell - 1$ . Damit sind die Radialfunktionen des Wasserstoffatoms proportional zu den zugeordneten Laguerre-Polynomen

$$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\varrho) = \sum_{\nu=0}^{n-\ell-1} \frac{(-1)^\nu (n+\ell)!}{(n-\ell-1-\nu)! (2\ell+1+\nu)! \nu!} \varrho^\nu. \quad (\text{III.5.40})$$

<sup>3</sup>In der mathematischen Literatur, wie z.B. auch im „Handbook of Mathematical Functions“ von Abramowitz/Stegun, werden diese Polynome häufig als  $L_{r-s}^{(s)}$  bezeichnet.

Diese Polynome haben den Grad  $n + \ell - (2\ell + 1) = N$  und besitzen  $N$  positive Nullstellen (Knoten). Das Argument  $\varrho$  ist gemäß Konstruktion

$$\varrho = \kappa r = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(-E)} r = \frac{2}{\hbar} \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{1}{n} r = \frac{2r}{na}, \quad (\text{III.5.41})$$

wobei  $a$  wieder den Bohrschen Radius bezeichnet.<sup>4</sup> Die vollständigen Radialfunktionen des Wasserstoffatoms,  $R_{n,\ell}(r) = \frac{1}{r}\varphi(r)$ , lauten daher

$$R_{n,\ell}(r) = N_{n,\ell} \left( \frac{2r}{na} \right)^\ell e^{-\frac{r}{na}} L_{n+\ell}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na} \right), \quad (\text{III.5.42})$$

die Normierungskonstanten lauten (vgl. Aufgabe 43)

$$N_{n,\ell} = \sqrt{\left( \frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}}. \quad (\text{III.5.43})$$

### III.6 Der Runge-Lenz-Vektor in der Quantenmechanik

Das klassische Kepler-Problem, d.h. die Bewegung eines Teilchens in einem Potential  $V(r) = -\frac{\kappa}{r}$ , besitzt eine Besonderheit: Für  $E < 0$  (d.h. für „gebundene Bewegungen“) sind alle Teilchenbahnen in sich geschlossen. (Neben dem  $\frac{1}{r}$ -Potential besitzt nur noch ein anderes Potential, nämlich das des isotropen harmonischen Oszillators, diese ungewöhnliche Eigenschaft.) Die Kepler-Ellipsen präzedieren nicht, der Vektor, der vom Kraftzentrum in Richtung der großen Halbachsen auf die Bahn zeigt, ist eine Konstante der Bewegung. Dieser Vektor ist der Runge-Lenz-Vektor. In der üblichen Normierung erhält er die Dimension einer „Energie-Länge“ und lautet

$$\vec{A} = \frac{1}{m} \vec{p} \times \vec{L} - \frac{\kappa}{r} \vec{r}. \quad (\text{III.6.1})$$

In der Quantenmechanik (mit  $\kappa = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$  für das Wasserstoffatom) entspricht diesem Vektor der hermitesche Operator

$$\vec{A} = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p} \right) - \frac{\kappa}{r} \vec{r}. \quad (\text{III.6.2})$$

Dieser Operator besitzt folgende Eigenschaften, die zwar elementar, aber ein wenig mühsam nachzuweisen sind (vgl. Aufgabe 38):

- (i) Der Runge-Lenz-Vektor  $\vec{A}$  kommutiert mit dem Hamilton-Operator  $H = \frac{p^2}{2m} - \frac{\kappa}{r}$ , d.h.  $[\vec{A}, H] = \vec{0}$ . Daher ist  $\vec{A}$  (neben  $L^2$  und  $L_z$ ) eine weitere Erhaltungsgröße für das Wasserstoffatom.

---

<sup>4</sup>Da das Wasserstoffatom ein Zweikörper-System darstellt, bestehend aus Elektron und Proton, ist für die Masse  $m$  die reduzierte Masse dieses Systems einzusetzen  $m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \cdot 0,99946$ . (Die quantenmechanische Trennung von Schwerpunkt- und Relativkoordinaten wird in Aufgabe 44 behandelt.)

(ii) In Analogie zur klassischen Mechanik gilt

$$\vec{A} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{A} = 0 . \quad (\text{III.6.3})$$

(iii) Das Quadrat des Runge-Lenz-Vektors lässt sich durch  $H$  und  $L^2$  ausdrücken:

$$\vec{A}^2 = \kappa^2 + \frac{2}{m} H (L^2 + \hbar^2) . \quad (\text{III.6.4})$$

(iv) Da  $\vec{A}$  ein Vektor ist, gelten die üblichen Vertauschungsregeln mit dem Drehimpulsoperator:

$$[L_j, A_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} A_l . \quad (\text{III.6.5})$$

(v) Die Vertauschungsrelationen der Komponenten von  $\vec{A}$  untereinander lauten

$$[A_j, A_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} \left( -\frac{2}{m} H \right) L_l . \quad (\text{III.6.6})$$

Die Vertauschungsregeln (III.6.6) besitzen große Ähnlichkeit mit denen für den Drehimpulsoperator. Definiert man nämlich

$$\vec{K} = \sqrt{\frac{-m}{2H}} \vec{A} , \quad (\text{III.6.7})$$

wobei dieser Operator nur auf dem Raum der Bindungszustände von  $H$  wirken soll (also auf dem Teilraum, auf dem  $H$  nur negative Eigenwerte besitzt), so gilt offensichtlich zunächst

$$\begin{aligned} [K_j, K_k] &= i\hbar \varepsilon_{jkl} L_l , \\ [L_j, K_k] &= i\hbar \varepsilon_{jkl} K_l \quad \text{sowie} \\ [L_j, L_k] &= i\hbar \varepsilon_{jkl} L_l . \end{aligned} \quad (\text{III.6.8})$$

Definiert man nun die neuen Operatoren

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \frac{1}{2} (\vec{L} + \vec{K}) \quad \text{und} \\ \vec{N} &= \frac{1}{2} (\vec{L} - \vec{K}) , \end{aligned} \quad (\text{III.6.9})$$

so findet man für diese die Vertauschungsregeln:

$$\begin{aligned}
[M_j, M_k] &= \frac{1}{4} [L_j + K_j, L_k + K_k] \\
&=^5 \frac{1}{4} i\hbar \varepsilon_{jkl} (L_l + K_l + K_l + L_l) \\
&= i\hbar \varepsilon_{jkl} M_l,
\end{aligned} \tag{III.6.10}$$

$$\begin{aligned}
[N_j, N_k] &= \frac{1}{4} [L_j - K_j, L_k - K_k] \\
&= \frac{1}{4} i\hbar \varepsilon_{jkl} (L_l - K_l - K_l + L_l) \\
&= i\hbar \varepsilon_{jkl} N_l,
\end{aligned} \tag{III.6.11}$$

$$\begin{aligned}
[M_j, N_k] &= \frac{1}{4} [L_j + K_j, L_k - K_k] \\
&= \frac{1}{4} i\hbar \varepsilon_{jkl} (L_l - K_l + K_l - L_l) \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{III.6.12}$$

$\vec{M}$  und  $\vec{N}$  beschreiben daher zwei kommutierende Drehimpulse. Nun ist wegen (III.6.4)

$$K^2 = \left(-\frac{m}{2H}\right) A^2 = -\frac{m}{2H} \kappa^2 - (L^2 + \hbar^2),$$

also

$$H = -\frac{m}{2} \frac{\kappa^2}{L^2 + K^2 + \hbar^2}. \tag{III.6.13}$$

Da weiterhin

$$\begin{aligned}
M^2 &= \frac{1}{4} (L^2 + K^2 + \vec{K} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \vec{K}), \\
N^2 &= \frac{1}{4} (L^2 + K^2 - \vec{K} \cdot \vec{L} - \vec{L} \cdot \vec{K}),
\end{aligned} \tag{III.6.14}$$

hat man  $L^2 + K^2 = 2(M^2 + N^2)$  und daher

$$H = -\frac{m}{2} \frac{\kappa^2}{2M^2 + 2N^2 + \hbar^2}. \tag{III.6.15}$$

Auf Grund der Vertauschungsregeln für die „Drehimpulse“  $\vec{M}$  und  $\vec{N}$  lassen sich gemeinsame Eigenzustände der Operatoren  $M^2$ ,  $M_z$ ,  $N^2$  und  $N_z$  konstruieren. Diese sollen symbolisch mit  $|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle$  bezeichnet werden:

$$\begin{aligned}
M^2 |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle &= \hbar^2 \mathcal{M} (\mathcal{M} + 1) |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle \\
N^2 |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle &= \hbar^2 \mathcal{N} (\mathcal{N} + 1) |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle \\
M_z |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle &= \hbar \mu |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle \\
M_z |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle &= \hbar \nu |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle.
\end{aligned} \tag{III.6.16}$$

---

<sup>5</sup>Beachte:  $[K_j, L_k] = -[L_k, K_j] = -i\hbar \varepsilon_{kjl} K_l = +i\hbar \varepsilon_{jkl} K_l$



Da nun  $\vec{M}$  und  $\vec{N}$  keine Bahndrehimpulse sind, können die Drehimpulsquantenzahlen  $\mathcal{M}$  und  $\mathcal{N}$  ganz- oder halbzahlig sein. Ferner ist wie üblich

$$\begin{aligned}\mu &= -\mathcal{M}, -\mathcal{M} + 1, \dots, \mathcal{M} \\ \nu &= -\mathcal{N}, -\mathcal{N} + 1, \dots, \mathcal{N} .\end{aligned}\tag{III.6.17}$$

Schließlich gilt wegen (III.6.3) auch  $\vec{K} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{K} = 0$  und daher

$$M^2 = N^2 .\tag{III.6.18}$$

Von allen möglichen Zuständen  $|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle$  sind nur diejenigen mit  $\mathcal{M} = \mathcal{N}$  für das Wasserstoffatom relevant. Damit hat man

$$\begin{aligned}H|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle &= -\frac{m}{2\hbar^2} \frac{\kappa^2}{4\mathcal{M}(\mathcal{M}+1)+1} |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle \\ &= -\frac{m\kappa^2}{2\hbar^2} \frac{1}{(2\mathcal{M}+1)^2} |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle \\ &= -\frac{m}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{(2\mathcal{M}+1)^2} |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle\end{aligned}\tag{III.6.19}$$

für  $\kappa = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ . Man erhält also auf diese Weise das bekannte Spektrum für das Wasserstoffatom zurück, wobei  $2\mathcal{M} + 1 = n$  als Hauptquantenzahl identifiziert wird. Für gegebenen Wert von  $\mathcal{M} = \mathcal{N}$  gibt es  $2\mathcal{M} + 1$  verschiedene Werte von  $\mu$  und  $2\mathcal{M} + 1$  verschiedene Werte von  $\nu$ , und daher  $(2\mathcal{M} + 1)^2 = n^2$  Zustände gleicher Energie. Die durch den Runge-Lenz-Vektor ausgedrückte „versteckte“ Symmetrie des Wasserstoffatoms erklärt die ungewöhnlich hohe Entartung seiner Zustände.

Die hier benutzten Zustände  $|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle$  sind zwar auch Eigenzustände von  $L_z = M_z + N_z$ , wobei die Eigenwerte  $\hbar(\mu + \nu)$  auch bei halbzahligen  $\mu, \nu$  durch ganzzahlige magnetische Quantenzahlen  $m = \mu + \nu$  beschrieben werden. Sie sind jedoch keine Eigenzustände von  $L^2$ , sondern Linearkombinationen der Eigenzustände  $|nlm\rangle$  mit festen Werten von  $n, m$  und verschiedenen  $\ell$ .

## IV Störungstheorie

### IV.1 Zustandsvektoren und „bra-ket“-Schreibweise

Zur Erinnerung: Man kann von der Wellenfunktion eines Teilchens in Ortsdarstellung,  $\psi(\vec{x})$ , durch Fouriertransformation zu der Wellenfunktion

$$\widehat{\psi}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} \int d^d x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{x}) \quad (\text{IV.1.1})$$

des selben Teilchens in Impulsdarstellung übergehen. Auch weitere Darstellungen sind möglich. Man betrachtet dann dasselbe physikalische Objekt – den Zustand des Systems – in verschiedenen Basen. Für viele Überlegungen ist jedoch die konkrete Wahl des Basissystems (Ortsbasis, Impulsbasis, Energiebasis, etc.) unerheblich, da man lediglich an dem Zustand als solchem interessiert ist. Man repräsentiert dann den Zustand durch einen *Zustandsvektor*  $|\psi\rangle$ , der (auf Grund der experimentell festgestellten Gültigkeit des Superpositionsprinzips) als Element eines abstrakten Vektorraumes, des *Zustandsraumes*<sup>1</sup>, aufzufassen ist. Dieser Zustandsraum  $\mathcal{H}$  besitzt ein Skalarprodukt  $\langle \cdot | \cdot \rangle$ . Die Wahrscheinlichkeit  $P_\chi$  dafür, das System bei einer Messung in dem Zustand  $|\chi\rangle$  zu finden, wird gegeben durch

$$P_\chi = |\langle \chi | \psi \rangle|^2, \quad (\text{IV.1.2})$$

also durch das Betragsquadrat der Projektion von  $|\psi\rangle$  auf  $|\chi\rangle$ . Nun wird durch

$$L_\chi : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}, \quad |\psi\rangle \mapsto \langle \chi | \psi \rangle, \quad (\text{IV.1.3})$$

also durch die Bildung des Skalarproduktes von  $|\psi\rangle$  mit dem links stehenden, festen  $|\chi\rangle$ , ein *lineares Funktional*  $L_\chi$  auf dem Zustandsraum  $\mathcal{H}$  definiert, also eine lineare Abbildung von  $\mathcal{H}$  nach  $\mathbb{C}$ . Das links stehende  $|\chi\rangle$ , bzw. das  $\langle \chi |$ , ist dann nicht mehr als Element von  $\mathcal{H}$  aufzufassen, sondern als ein Element des zu  $\mathcal{H}$  *dualen Raums*  $\mathcal{H}^*$ , der aus allen auf  $\mathcal{H}$  wirkenden linearen Funktionalen besteht. Ist  $\mathcal{H}$  sogar – wie in der Quantentheorie postuliert wird – ein Hilbertraum, so gilt der *Rieszsche Darstellungssatz* aus der Funktionalanalysis. Demnach ist  $\mathcal{H}^*$  normisomorph zu  $\mathcal{H}$ , d.h. jedes Element aus  $\mathcal{H}^*$  kann durch genau ein Element aus  $\mathcal{H}$  identifiziert werden werden. Es ist dann nicht mehr nötig, zwischen beiden Räumen zu unterscheiden. Jedem Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  entspricht ein Funktional  $\langle \psi |$  und umgekehrt.

Die von Dirac eingeführte *bra-ket-Notation* drückt diese Zusammenhänge aus (und befreit sie gleichzeitig von allem mathematischen Ballast):

- Einem Zustandsvektor entspricht ein „ket“  $|\psi\rangle$ .
- Einem Funktional auf dem Zustandsraum entspricht ein „bra“  $\langle \chi |$ .
- Die Anwendung des bra auf den ket im Sinne der Skalarproduktbildung entspricht dem „bracket“  $\langle \chi | \psi \rangle$ .

---

<sup>1</sup>Dieser Zustandsraum ist nach der Quantentheorie ein Hilbertraum (s.u.) und wird deshalb im Folgenden mit  $\mathcal{H}$  bezeichnet.

Diese Dirac-Notation ist enorm suggestiv. Ist z.B.  $|\psi\rangle$  ein normierter Vektor, so ist  $\widehat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$  ein *Projektionsoperator*, denn

$$\widehat{P}_\psi^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \widehat{P}_\psi . \quad (\text{IV.1.4})$$

Ist  $\{|\chi_n\rangle, n \in \mathbb{N}\}$  ein vollständiges Orthonormalsystem, also z.B. das System der normierten Energie-Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators  $H$ , so lautet die *Vollständigkeitsrelation* einfach

$$\sum_n |\chi_n\rangle\langle\chi_n| = 1 . \quad (\text{IV.1.5})$$

Das System ist dann vollständig, wenn die Summe der Projektoren auf alle Eigenräume den „Eins-Operator“ ergibt (also kein „Defekt“ auftritt). Ist  $H|\chi_n\rangle = E_n|\chi_n\rangle$ , so besitzt der Operator  $H$  die Spektraldarstellung

$$H = \sum_n E_n |\chi_n\rangle\langle\chi_n| . \quad (\text{IV.1.6})$$

Schließlich gilt

$$H|\chi_m\rangle = \sum_n E_n |\chi_n\rangle\langle\chi_n|\chi_m\rangle = \sum_n E_n |\chi_n\rangle \delta_{nm} = E_m |\chi_m\rangle \quad (\text{IV.1.7})$$

für alle  $m$ .

Häufig indiziert man bras und kets direkt durch die Quantenzahlen und schreibt einfach  $|n\rangle$  anstelle von  $|\chi_n\rangle$  – also z.B. auch  $|nlm\rangle$  für einen Wasserstoff-Eigenzustand mit Hauptquantenzahl  $n$ , Drehimpulsquantenzahl  $l$  und magnetischer Quantenzahl  $m$ . Die Vollständigkeitsrelation erhält dann die Gestalt

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1 . \quad (\text{IV.1.8})$$

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung  $i\hbar \partial_t |\psi_t\rangle = H|\psi_t\rangle$  wird nach „Multiplikation“ von links mit  $\langle n|$  zu

$$i\hbar \langle n|\partial_t \psi_t\rangle = \langle n|H|\psi_t\rangle = \sum_m \langle n|H|m\rangle \langle m|\psi_t\rangle , \quad (\text{IV.1.9})$$

wobei im letzten Schritt auf der rechten Seite eine „Eins“ eingeschoben wurde. In dieser Gleichung tauchen die *Matrixelemente*  $H_{nm} = \langle n|H|m\rangle$  des Hamilton-Operators auf. Diese Hamilton-Matrix wird im Sinne der üblichen Matrixmultiplikation auf den Vektor der Entwicklungskoeffizienten  $\langle m|\psi_t\rangle = a_m(t)$  angewendet. Die Matrixform der Schrödinger-Gleichung ist somit einfach

$$i\hbar \dot{a}_n(t) = \sum_m H_{nm} a_m(t) . \quad (\text{IV.1.10})$$

Der Dirac-Formalismus wird besonders bequem, wenn er auch auf „uneigentliche“ Eigenvektoren ausgedehnt wird, also auf Vektoren, die nicht im physikalischen Zustandsraum liegen. So sei z.B.  $|\vec{x}\rangle$  ein Eigenzustand des Ortsoperators  $\hat{x}$ , d.h.  $\hat{x}|\vec{x}\rangle = \vec{x}|\vec{x}\rangle$ . Dann bezeichnet

$$\langle \vec{x} | \psi \rangle = \psi(\vec{x}) \quad (\text{IV.1.11})$$

die übliche Ortsdarstellung der Wellenfunktion, denn  $|\langle \vec{x} | \psi \rangle|^2 = p(\vec{x})$  ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, das System bei einer Ortsmessung am Ort  $\vec{x}$  zu finden. Entsprechend ist  $\langle \vec{k} | \psi \rangle = \hat{\psi}(\vec{k})$  die gleiche Wellenfunktion in Impulsdarstellung, und

$$\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \quad (\text{IV.1.12})$$

eine (uneigentliche) Impulseigenfunktion in Ortsdarstellung. Die Normierung wurde hier so gewählt, dass

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = \int d^d x \langle \vec{k}' | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d x e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{x}} = \delta(\vec{k} - \vec{k}') . \quad (\text{IV.1.13})$$

Uneigentliche Eigenfunktionen werden auf  $\delta$ -Funktionen normiert. Man beachte, dass hier die Vollständigkeitsrelation in der Form

$$1 = \int d^d x |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| \quad (\text{IV.1.14})$$

verwendet wurde. Außerdem ist

$$\langle \vec{x}' | \vec{x} \rangle = \int d^d k \langle \vec{x}' | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{x} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}'-\vec{x})} = \delta(\vec{x}' - \vec{x}) \quad (\text{IV.1.15})$$

die Ortseigenfunktion in Ortsdarstellung. Die Fouriertransformation wird nun als ein einfacher Basiswechsel erkannt. Die Beziehung (IV.1.1) lautet in der Dirac-Notation einfach

$$\langle \vec{k} | \psi \rangle = \int d^d x \langle \vec{k} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle . \quad (\text{IV.1.16})$$

## IV.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Häufig müssen Energieeigenwerte und -funktionen für einen Hamilton-Operator bestimmt werden, der zwar selbst nicht exakt diagonalisierbar, aber einem anderen, analytisch exakt diagonalisierbaren Operator sehr ähnlich ist. Es sei

$$H = H_0 + V, \quad (\text{IV.2.1})$$

wobei die Eigenwerte  $E_n$  und -funktionen  $|n\rangle$  des „ungestörten“ Operators  $H_0$  bereits bekannt seien:

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle . \quad (\text{IV.2.2})$$

Wenn nun der *Störoperator*  $V$  als „kleine“ Korrektur zu  $H_0$  aufgefasst werden darf, ist zu erwarten, dass die Eigenzustände  $|N\rangle$  und die Eigenwerte  $\varepsilon_n$  von  $H = H_0 + V$  nur wenig von den  $|n\rangle$  bzw.  $E_n$  verschieden sind. Wenn man also die Störung mit einem dimensionslosen Parameter  $\lambda$  multipliziert und die Eigenwerte von

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \quad (\text{IV.2.3})$$

für alle  $\lambda \in [0, 1]$  betrachtet, so sollten Eigenwerte und -funktionen von  $H_0 = H(0)$  bei Vergrößerung von  $\lambda$  (d.h. beim „Einschalten der Störung“) *stetig* in die von  $H = H(1)$  übergehen. Unter dieser Stetigkeitsannahme lassen sich  $|N\rangle$  und  $\varepsilon_n$  nach Potenzen von  $\lambda$  entwickeln:

$$\begin{aligned} |N\rangle &= |n\rangle + \lambda |N^{(1)}\rangle + \lambda^2 |N^{(2)}\rangle + \dots \\ \varepsilon_n &= E_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV.2.4})$$

Die Existenz einer solchen Potenzreihenentwicklung ist jedoch keinesfalls gesichert. So erhält man z.B. niemals die Bindungszustände für ein schwach attraktives Potential durch Störungsrechnung, die auf Zuständen des freien Teilchens aufbaut. Betrachtet man etwa das  $\delta$ -Potential

$$V(x) = -W_0 \delta(x) \quad \text{mit} \quad W_0 > 0, \quad (\text{IV.2.5})$$

so lautet die Energie des Bindungszustandes (vgl. Aufgabe 33)

$$E = -\frac{mW_0^2}{2\hbar^2}. \quad (\text{IV.2.6})$$

Ein solcher Ausdruck kann nicht als Term der Potenzreihe in  $W_0$  auftreten, denn eine solche Potenzreihe müsste für jedes Vorzeichen von  $W_0$  das richtige Resultat liefern. Ein Bindungszustand mit  $E < 0$  kann jedoch für ein repulsives Potential ( $W_0 < 0$ ) nicht auftreten.

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass kein solcher *nichtperturbativer* Fall vorliegt, sondern Potenzreihenentwicklung möglich ist. Die ungestörten Eigenfunktionen seien wie üblich normiert ( $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$ ). Es ist dann zweckmäßig, die Eigenfunktionen  $|N\rangle$  des gestörten Problems zunächst so zu normieren, dass

$$\langle n|N\rangle = 1, \quad (\text{IV.2.7})$$

also

$$1 = \langle n|n\rangle + \lambda \langle n|N^{(1)}\rangle + \lambda^2 \langle n|N^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{IV.2.8})$$

Ein Koeffizientenvergleich ergibt dann sofort für  $i = 1, 2, 3, \dots$

$$\langle n|N^{(i)}\rangle = 0, \quad (\text{IV.2.9})$$

d.h. in der Normierung  $\langle n|N\rangle = 1$  sind die Korrekturen in jeder Ordnung orthogonal zur ungestörten Wellenfunktion. Setzt man nun die Entwicklungen für  $|N\rangle$  und  $\varepsilon_n$  in die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$(H_0 + \lambda V)|N\rangle = \varepsilon_n|N\rangle \quad (\text{IV.2.10})$$

ein, so erhält man

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V) \left( |n\rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j |N^{(j)}\rangle \right) \\ = \left( E_n + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_n^{(j)} \right) \left( |n\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k |N^{(k)}\rangle \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.2.11})$$

### IV.2.1 Herleitung der Störungsterme bis zur zweiten Ordnung

Ein Koeffizientenvergleich liefert dann in nullter Ordnung von  $\lambda$  (bzw.  $V$ ) die ungestörte Gleichung zurück,

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (\text{IV.2.12})$$

In erster Ordnung erhält man

$$H_0|N^{(1)}\rangle + V|n\rangle = E_n|N^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n\rangle. \quad (\text{IV.2.13})$$

Nimmt man das Skalarprodukt mit  $\langle n|$ , folgt wegen  $\langle n|H_0 = E_n\langle n|$  sofort

$$E_n^{(1)} = \langle n|V|n\rangle \quad (\text{IV.2.14})$$

und damit

$$\varepsilon_n = E_n + \lambda\langle n|V|n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2), \quad (\text{IV.2.15})$$

d.h. in erster Ordnung werden die Energiekorrekturen durch die Diagonalelemente des Störoperators  $V$  bestimmt. In  $k$ -ter Ordnung liefert der Koeffizientenvergleich

$$H_0|N^{(k)}\rangle + V|N^{(k-1)}\rangle = E_n|N^{(k)}\rangle + \sum_{j=1}^k E_n^{(j)}|N^{(k-j)}\rangle + E_n^{(k)}|n\rangle. \quad (\text{IV.2.16})$$

Multiplikation mit  $\langle n|$  von links liefert nun wieder direkt den Korrekturterm  $k$ -ter Ordnung für die Energieeigenwerte (auf beiden Seiten der Gleichung fällt je  $E_n\langle n|N^{(k)}\rangle$  weg)

$$E_n^{(k)} = \langle n|V|N^{(k-1)}\rangle. \quad (\text{IV.2.17})$$

Ist also die Korrektur der Wellenfunktion in einer gegebenen Ordnung bekannt, so kann daraus sofort die Korrektur der Energie in der nächsthöheren Ordnung berechnet werden. Mit  $|N^{(0)}\rangle = |n\rangle$  folgt

$$\Delta E_n = \varepsilon_n - E_n = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} = \sum_{k=1}^{\infty} \langle n|V|\lambda^k N^{(k-1)}\rangle = \lambda\langle n|V|N\rangle. \quad (\text{IV.2.18})$$

Die gesamte Energieverschiebung, die als Folge der Störung  $V$  (mit  $\lambda = 1$ ) auftritt ist also  $\Delta E_n = \langle n|V|N \rangle$ .

Um nun den Beitrag  $|N^{(k)} \rangle$  zur gestörten Wellenfunktion in  $k$ -ter Ordnung zu bestimmen, betrachtet man die Entwicklung

$$|N^{(k)} \rangle = \sum_{m, m \neq n} |m \rangle \langle m|N^{(k)} \rangle \equiv \sum'_m |m \rangle \langle m|N^{(k)} \rangle . \quad (\text{IV.2.19})$$

Der Term für  $m = n$  fällt wegen  $\langle n|N^{(k)} \rangle = 0$  weg, was ab hier kurz mit einem Strich an der Summe angedeutet wird. Skalarproduktbildung von (IV.2.16) mit  $\langle m| \neq \langle n|$  ergibt nun

$$\langle m|H_0|N^{(k)} \rangle + \langle m|V|N^{(k-1)} \rangle = E_n \langle m|N^{(k)} \rangle + \sum_{j=1}^{k-1} E_n^{(j)} \langle m|N^{(k-j)} \rangle . \quad (\text{IV.2.20})$$

Wegen  $\langle m|H_0 = E_m \langle m|$  erhält man daraus die benötigten Entwicklungskoeffizienten

$$\langle m|N^{(k)} \rangle = \frac{1}{E_n - E_m} \left[ \langle m|V|N^{(k-1)} \rangle - \sum_{j=1}^{k-1} E_n^{(j)} \langle m|N^{(k-j)} \rangle \right] . \quad (\text{IV.2.21})$$

Man hat damit die Korrektur in  $k$ -ter Ordnung durch die Korrekturen niedrigerer Ordnungen ausgedrückt, sofern das ungestörte Spektrum keine Entartung aufweist (alle  $E_n$  paarweise verschieden). Die Behandlung eines entarteten Spektrums muss offenbar gesondert betrachtet werden.

In erster Ordnung von  $\lambda$  hat man nun

$$\varepsilon_n = E_n + \lambda \langle n|V|n \rangle \quad \text{und} \quad \langle m|N^{(1)} \rangle = \frac{1}{E_n - E_m} \langle m|V|n \rangle . \quad (\text{IV.2.22})$$

Das ergibt also gemäß (IV.2.4) für die gestörte Wellenfunktion bis zur ersten Ordnung

$$|N \rangle = |n \rangle + \lambda \sum'_m |m \rangle \frac{\langle m|V|n \rangle}{E_n - E_m} . \quad (\text{IV.2.23})$$

Man kann nun  $\lambda = 1$  setzen und erhält offenbar als Resultat eine Wellenfunktion von erster Ordnung in  $V$ .

Mit (IV.2.17) erhält man nun aus (IV.2.23) sofort die Energiekorrektur in zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle n|V|N^{(1)} \rangle = \sum'_m \langle n|V|m \rangle \frac{1}{E_n - E_m} \langle m|V|n \rangle \\ &= \sum'_m \frac{|\langle m|V|n \rangle|^2}{E_n - E_m} . \end{aligned} \quad (\text{IV.2.24})$$

Für den Korrekturterm zweiter Ordnung der gestörten Wellenfunktion lauten die Koeffizienten

$$\begin{aligned}\langle m|N^{(2)}\rangle &= \frac{1}{E_n - E_m} [\langle m|V|N^{(1)}\rangle - E_n^{(1)}\langle m|N^{(1)}\rangle] \\ &= \frac{1}{E_n - E_m} \left[ \sum_k' \frac{\langle m|V|k\rangle\langle k|V|n\rangle}{E_n - E_k} - \langle n|V|n\rangle \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n - E_m} \right]\end{aligned}\quad (\text{IV.2.25})$$

und man hat somit

$$|N^{(2)}\rangle = \sum_m' \sum_k' |m\rangle \frac{\langle m|V|k\rangle\langle k|V|n\rangle}{(E_n - E_k)(E_n - E_m)} - \sum_m' |m\rangle \frac{\langle m|V|n\rangle\langle n|V|n\rangle}{(E_n - E_m)^2}.\quad (\text{IV.2.26})$$

Daraus erhält man dann die Energiekorrektur dritter Ordnung  $E_n^{(3)} = \langle n|V|N^{(2)}\rangle$ , usw.

### IV.2.2 Renormierung der gestörten Wellenfunktion

Bei der Angabe der Wellenfunktion ist nun noch die Normierung zu beachten: Bisher wurde ja die Normierung  $\langle n|N\rangle = 1$  verwendet. Wenn der gestörte Zustand auf Eins normiert sein soll, muss er also noch unnormiert werden. Gilt

$$\langle N|N\rangle = \frac{1}{Z},\quad (\text{IV.2.27})$$

so erfüllt der Zustand  $|\bar{N}\rangle = \sqrt{Z}|N\rangle$  die übliche Normierungsbedingung  $\langle \bar{N}|\bar{N}\rangle = 1$ . Zur Berechnung der *Wellenfunktions-Renormierungskonstanten*  $Z$  betrachte

$$\begin{aligned}\langle N|N\rangle &= (\langle n| + \lambda\langle N^{(1)}| + \lambda^2\langle N^{(2)}| + \mathcal{O}(\lambda^3)) \cdot (|n\rangle + \lambda|N^{(1)}\rangle + \lambda^2|N^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3)) \\ &= 1 + \lambda^2\langle N^{(1)}|N^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) = 1 + \lambda^2 \sum_m' \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(E_n - E_m)^2} + \mathcal{O}(\lambda^3).\end{aligned}\quad (\text{IV.2.28})$$

Folglich ist also mit  $(1+x)^{-1} = 1 - x - \mathcal{O}(x^2)$  dann

$$Z = 1 - \lambda^2 \sum_m' \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(E_n - E_m)^2} + \mathcal{O}(\lambda^3),\quad (\text{IV.2.29})$$

bzw.  $(\sqrt{1-x} = 1 - \frac{1}{2}x + \mathcal{O}(x^2))$  schließlich

$$\sqrt{Z} = 1 - \frac{\lambda^2}{2} \sum_m' \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(E_n - E_m)^2} + \mathcal{O}(\lambda^3).\quad (\text{IV.2.30})$$

Die korrekt normierte Wellenfunktion lautet daher

$$\begin{aligned}|\bar{N}\rangle &= \sqrt{Z}|N\rangle \\ &= \left( 1 - \frac{\lambda^2}{2} \sum_m' \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(E_n - E_m)^2} + \mathcal{O}(\lambda^3) \right) \cdot (|n\rangle + \lambda|N^{(1)}\rangle + \lambda^2|N^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3)) \\ &= |n\rangle + \lambda|N^{(1)}\rangle + \lambda^2 \left( |N^{(2)}\rangle - \frac{1}{2}|n\rangle \sum_m' \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(E_n - E_m)^2} \right) + \mathcal{O}(\lambda^3).\end{aligned}\quad (\text{IV.2.31})$$



Bis einschließlich zur ersten Ordnung ist also  $|N\rangle$  bereits richtig normiert, die Normierungskorrektur wird erst in zweiter Ordnung relevant. Auf Grund dieser Korrektur wird insbesondere

$$|\bar{N}^{(2)}\rangle = |N^{(2)}\rangle - \frac{1}{2}|n\rangle \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(E_n - E_m)^2} \quad (\text{IV.2.32})$$

und damit trotz  $\langle n|N^{(2)}\rangle = 0$

$$\langle n|\bar{N}^{(2)}\rangle \neq 0. \quad (\text{IV.2.33})$$

Die Normierungskorrektur hat also in zweiter Ordnung eine „Richtungsänderung“ des gestörten Zustandes zur Folge (vgl. Aufgabe 45, 47).

Die Renormierungskonstante  $Z$  besitzt eine interessante Darstellung. (IV.2.29) lässt sich schreiben als

$$Z = \frac{\partial}{\partial E_n} \left( E_n + \lambda \langle n|V|n\rangle + \lambda^2 \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{E_n - E_m} + \mathcal{O}(\lambda^3) \right) = \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial E_n}. \quad (\text{IV.2.34})$$

Dieses Resultat gilt sogar in allen Ordnungen von  $\lambda$  (ohne Beweis). Wenn sich das System im gestörten Zustand  $|N\rangle$  befindet, dann ist die Wahrscheinlichkeit  $Z = |\langle n|\bar{N}\rangle|^2$  dafür, es im ungestörten Zustand zu beobachten, gleich der partiellen Ableitung der gestörten Energie  $\varepsilon_n$  nach der ungestörten Energie  $E_n$ , wobei die Matrixelemente des Störoperators und alle  $E_m$  mit  $m \neq n$  „festgehalten“ werden.

### IV.3 Störungstheorie für entartete Zustände

Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie enthält Produkte von Brüchen wie  $\frac{\langle n|V|m\rangle}{E_n - E_m}$  und konvergiert damit umso schneller, je kleiner die Matrixelemente  $\langle n|V|m\rangle$  der Störung und je größer die Energieabstände  $E_n - E_m$  sind. Wenn jedoch  $E_n = E_m$  und  $\langle n|V|m\rangle \neq 0$  für zwei Zustände  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$ , muss die Rayleigh-Schrödinger-Reihe modifiziert werden.

Es seien also nun  $d$  Eigenzustände von  $H_0$  entartet, d.h.

$$H_0|n_\alpha\rangle = E_n|n_\alpha\rangle \text{ für } \alpha = 1, \dots, d. \quad (\text{IV.3.1})$$

Wenn dann  $\langle n_\alpha|V|n_\beta\rangle \neq 0$  für  $\alpha \neq \beta$ , bricht die bisherige Störungsrechnung zusammen. Allerdings ist auch jede beliebige Linearkombination der entarteten  $|n_\alpha\rangle$  ein Eigenzustand von  $H_0$  mit Eigenwert  $E_n$ . Wechselt man also von den  $|n_\alpha\rangle$  zu denjenigen Linearkombinationen

$$|\tilde{n}_\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^d c_{\alpha\beta}|n_\beta\rangle, \quad (\text{IV.3.2})$$

die den Störoperator im entarteten Unterraum diagonalisieren, dann ist

$$\langle \tilde{n}_\alpha|V|\tilde{n}_\beta\rangle = 0 \text{ für } \alpha \neq \beta, \quad (\text{IV.3.3})$$

und die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie kann wie gehabt angewandt werden. In der „richtigen“ Basis werden verschwindende Nenner immer durch verschwindende Zähler aufgehoben. Die Aufgabe der Störungstheorie für entartete Zustände besteht also zunächst darin, die Eigenvektoren der  $d \times d$ -Matrix  $\langle n_\alpha | V | n_\beta \rangle$  (d.h. der Störmatrix) im entarteten Unterraum zu finden. Ist nämlich

$$\sum_{\beta} \langle n_\alpha | V | n_\beta \rangle c_{\gamma\beta} = E_{n_\gamma}^{(1)} c_{\gamma\alpha}, \quad (\text{IV.3.4})$$

so folgt

$$\left( \sum_{\alpha} c_{\delta\alpha}^* \langle n_\alpha | \right) V \left( \sum_{\beta} c_{\gamma\beta} | n_\beta \rangle \right) = E_{n_\gamma}^{(1)} \sum_{\alpha} c_{\delta\alpha}^* c_{\gamma\alpha} = E_{n_\gamma}^{(1)} \delta_{\delta\gamma}, \quad (\text{IV.3.5})$$

da ja die Eigenvektoren der hermiteschen Matrix  $\langle n_\alpha | V | n_\beta \rangle$  orthonormiert gewählt werden können. Damit ist

$$\langle \tilde{n}_\alpha | V | \tilde{n}_\beta \rangle = E_{n_\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{IV.3.6})$$

und die Eigenwerte  $E_{n_\alpha}^{(1)}$  beschreiben das Aufspalten des ungestörten Eigenwertes  $E_n$  in erster Ordnung von  $V$ .

Die gestörten Zustände lauten in erster Ordnung ( $\lambda = 1$ )

$$|N_\alpha\rangle = |\tilde{n}_\alpha\rangle + \sum'_m \frac{|m\rangle \langle m | V | \tilde{n}_\alpha \rangle}{E_n - E_m}. \quad (\text{IV.3.7})$$

Die gestörten Energien in zweiter Ordnung sind

$$\varepsilon_{n_\alpha} = E_n + \langle \tilde{n}_\alpha | V | \tilde{n}_\alpha \rangle + \sum'_m \frac{|\langle m | V | \tilde{n}_\alpha \rangle|^2}{E_n - E_m}. \quad (\text{IV.3.8})$$

In beiden Fällen sind aus der „gestrichenen“ Summe über  $m$  *alle* entarteten Zustände  $|n_\alpha\rangle$  ( $\alpha = 1, \dots, d$ ) auszunehmen.

Ein wichtiges Anwendungsbeispiel dieser Störungstheorie für entartete Zustände liefert der *Stark-Effekt* für das Wasserstoffatom in einem homogenen elektrischen Feld. Während es für den Grundzustand keinen „linearen“ Stark-Effekt gibt (d.h. in erster Ordnung der Feldstärke tritt für  $n = 1$  keine Energieverschiebung auf), ermöglicht die Entartung der Zustände für  $n = 2$  doch einen linearen Effekt (vgl. Aufgabe 48).

## IV.4 Störungstheorie für fast entartete Zustände

Wenn mehrere Energieeigenwerte  $E_n$  des ungestörten Operators  $H_0$  nahe benachbart sind, dann enthält die Störungsreihe „kleine Nenner“ und kann daher – wenn überhaupt – nur sehr langsam konvergieren.

In diesem Fall versucht man, den „gefährlichen“ Teil der Störung exakt zu behandeln.

Das Prinzip wird bereits deutlich, wenn nur zwei Eigenzustände von  $H_0$ ,  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$ , energetisch eng benachbart sind. Man geht dann aus von der Zerlegung

$$V = \sum_{i,j} |i\rangle\langle i|V|j\rangle\langle j| = V_1 + V_2 \quad (\text{IV.4.1})$$

wobei  $V_1$  der Teil des Störoperators ist, der sich auf die fast entarteten Zustände bezieht:

$$\begin{aligned} V_1 &= |n\rangle\langle n|V|n\rangle\langle n| + |n\rangle\langle n|V|m\rangle\langle m| \\ &+ |m\rangle\langle m|V|n\rangle\langle n| + |m\rangle\langle m|V|m\rangle\langle m|. \end{aligned} \quad (\text{IV.4.2})$$

Es sollen dann zunächst die *exakten* Eigenzustände und Eigenwerte des Operators  $H_1 = H_0 + V_1$  gefunden werden. Danach kann  $V_2$  mit Hilfe der üblichen Störungsrechnung behandelt werden. Da ja  $\langle n|V_2|n\rangle = \langle n|V_2|m\rangle = \langle m|V_2|n\rangle = \langle m|V_2|m\rangle = 0$ , stellt die Fast-Entartung von  $E_n$  und  $E_m$  kein Problem mehr dar.

Für einen Eigenzustand  $|i\rangle$  von  $H_0$  mit  $i \neq m, n$  gilt  $V_1|i\rangle = 0$ , also ist  $|i\rangle$  auch Eigenzustand von  $H_1$ . Dagegen ist weder  $|m\rangle$  noch  $|n\rangle$  Eigenzustand von  $H_1$ . Es muss daher die Linearkombination  $u|n\rangle + v|m\rangle$  gesucht werden, die  $H_1$  diagonalisiert:

$$H_1 (u|n\rangle + v|m\rangle) = E' (u|n\rangle + v|m\rangle). \quad (\text{IV.4.3})$$

Nun gilt

$$H_1|n\rangle = E_n|n\rangle + \langle n|V|n\rangle|n\rangle + \langle m|V|n\rangle|m\rangle = E_n^{(1)}|n\rangle + \langle m|V|n\rangle|m\rangle, \quad (\text{IV.4.4})$$

wobei  $E_n^{(1)} = E_n + \langle n|V|n\rangle$ . Ebenso ist

$$H_1|m\rangle = E_m^{(1)}|m\rangle + \langle n|V|m\rangle|n\rangle. \quad (\text{IV.4.5})$$

Man hat also das Eigenwertproblem

$$\begin{pmatrix} E_n^{(1)} & \langle n|V|m\rangle \\ \langle m|V|n\rangle & E_m^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = E' \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (\text{IV.4.6})$$

oder

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(E_n^{(1)} + E_m^{(1)}) + \frac{1}{2}(E_n^{(1)} - E_m^{(1)}) - E' & \langle n|V|m\rangle \\ \langle m|V|n\rangle & \frac{1}{2}(E_n^{(1)} + E_m^{(1)}) - \frac{1}{2}(E_n^{(1)} - E_m^{(1)}) - E' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0. \quad (\text{IV.4.7})$$

Die Eigenwerte  $E'$  erhält man durch Nullsetzen der Determinante:

$$\begin{aligned} &\left[ \frac{1}{2}(E_n^{(1)} + E_m^{(1)}) - E' \right]^2 - \left( \frac{(E_n^{(1)} + E_m^{(1)})}{2} \right)^2 - |\langle n|V|m\rangle|^2 = 0, \\ E'_{\pm} &= \frac{1}{2}(E_n^{(1)} + E_m^{(1)}) \pm \sqrt{\left( \frac{(E_n^{(1)} + E_m^{(1)})}{2} \right)^2 + |\langle n|V|m\rangle|^2}. \end{aligned} \quad (\text{IV.4.8})$$

### IV.4.1 Weak Binding Approximation im periodischen Potential

Ein Anwendungsbeispiel, das den entscheidenden Punkt dieses Verfahrens verdeutlicht, erhält man für ein Elektron in einem schwachen periodischen Potential  $V(x)$ . Es sei  $a$  die Gitterkonstante, also  $V(x) = V(x + a)$ . Das Gitter soll aus  $N$  Elementarzellen bestehen und es werden periodische Randbedingungen gestellt:

$$\varphi(x) = \varphi(x + L), \quad L = Na. \quad (\text{IV.4.9})$$

Die ungestörten Wellenfunktionen  $\varphi_k(x)$  (d.h. die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators für  $V = 0$ ) sind dann einfach ebene Wellen

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (\text{IV.4.10})$$

mit  $k = l \frac{2\pi}{L}$  mit einer ganzen Zahl  $l$ , so dass die periodischen Randbedingungen erfüllt werden. Die ungestörten Energien sind

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (\text{IV.4.11})$$

Da die Störung  $V$  periodisch ist, kann sie in eine Fourierreihe entwickelt werden:

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inKx} V_n, \quad (\text{IV.4.12})$$

wobei  $n$  die ganzen Zahlen durchläuft und  $K = \frac{2\pi}{a}$  die Rolle eines „reziproken Gittervektors“ spielt. Nun ist

$$\langle k' | V | k \rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n \frac{1}{L} \int_0^L dx e^{i(k-k'+nK)x} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n \delta_{k', k+nK}, \quad (\text{IV.4.13})$$

d.h. das Potential „verbindet“ nur Zustände, die sich in der Wellenzahl um ein ganzzahliges Vielfaches des reziproken Gittervektors unterscheiden:

$$\langle k + nK | V | k \rangle = V_n.$$

Im Allgemeinen sind  $E_k$  und  $E_{k+nK}$  deutlich voneinander verschieden. Ist allerdings  $k \approx -\frac{nK}{2}$ , so hat man

$$E_k \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left( -\frac{nK}{2} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( -\frac{nK}{2} + nK \right)^2 \approx E_{k+nK}. \quad (\text{IV.4.14})$$

In diesem Fall wird die fast entartete Störungsrechnung benötigt. Solange also  $k$  nicht in der Nähe von  $-\frac{nK}{2}$ ,  $n \in \mathbf{Z}$  liegt, so lauten die Wellenfunktionen in erster Ordnung

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_{n \neq 0} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+nK)x} \frac{V_n}{E_k - E_{k+nK}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left( 1 + \sum_{n \neq 0} e^{inKx} \frac{V_n}{E_k - E_{k+nK}} \right) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u_k(x), \end{aligned} \quad (\text{IV.4.15})$$

wobei  $u_k(x) = u_k(x + a)$ , so dass  $\varphi(x)$  automatisch die Gestalt einer Bloch-Welle erhält (vgl. II.5). Die Energieeigenwerte lauten dann in zweiter Ordnung

$$\varepsilon(k) = E_k + V_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{E_k - E_{k+nK}}. \quad (\text{IV.4.16})$$

Ist  $k \approx -n\frac{K}{2}$ , versagt die übliche Störungsrechnung auf Grund der kleinen Nenner. In diesem Fall verlangt die Störungsrechnung für fast entartete Zustände die Diagonalisierung der Matrix

$$\begin{pmatrix} E_k + V_0 & V_n^* \\ V_n & E_{k+nK} + V_0 \end{pmatrix} = \left( \frac{1}{2}(E_k + E_{k+nK}) \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(E_k - E_{k+nK}) & V_n^* \\ V_n & -\frac{1}{2}(E_k - E_{k+nK}) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.4.17})$$

Ihre Eigenwerte lauten

$$\varepsilon_{\pm}(k) = \frac{1}{2}(E_k + E_{k+nK}) + V_0 \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_k - E_{k+nK})^2 + |V_n|^2}. \quad (\text{IV.4.18})$$

Ist also  $|E_k - E_{k+nK}| \gg |V_n|$ , hat man

$$\begin{aligned} \varepsilon_+(k) &= E_k + V_0 \quad \text{und} \\ \varepsilon_-(k) &= E_{k+nK} + V_0, \end{aligned} \quad (\text{IV.4.19})$$

also die Resultate für die Energieverschiebungen in erster Ordnung. Für  $k \rightarrow -n\frac{K}{2}$  gilt  $E_k - E_{k+nK} \rightarrow 0$ , d.h.

$$\varepsilon_{\pm}(k) \approx E_{-n\frac{K}{2}} \pm |V_n|. \quad (\text{IV.4.20})$$

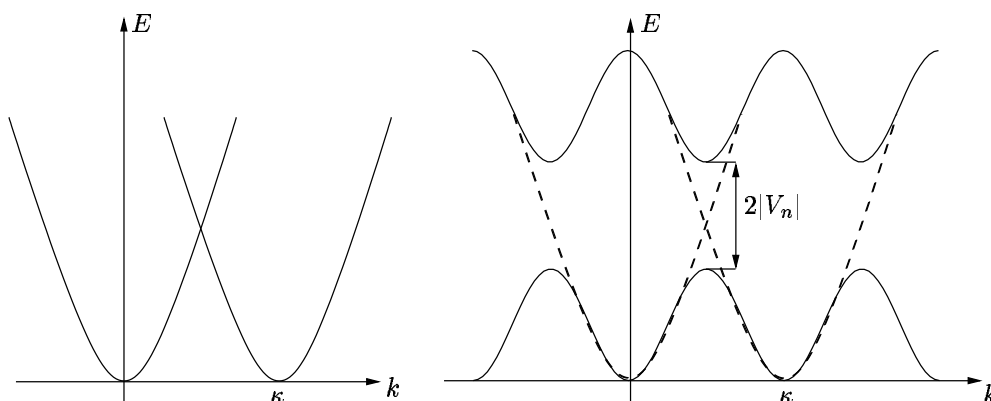


Abbildung IV.1: Entstehung von Bandlücken in periodischen Potentialen

An den Zonengrenzen, d.h. für  $k = \pm n\frac{\pi}{a}$ , bricht die ungestörte Energieparabel also auf und es entstehen *Bandlücken* der Größe  $2|V_n|$  (s. Abb.IV.1). Dieses „Aufbrechen“ ist ein

nichtperturbativer Effekt, da die ungestörten Eigenwerte nicht nur stetig verformt werden. Es kann jedoch durch die exakte Behandlung des wesentlichen Teils der Störung erfasst werden.

Die Behandlung eines „schwachen“ periodischen Potentials mit fast entarteter Störungstheorie wird als *weak binding approximation (WBA)* bezeichnet.

Das Aufbrechen der ungestörten Parabeln in der WBA zeigt, dass sich ursprünglich benachbarte Eigenwerte unter dem Einfluss einer Störung abstoßen. Hängt der Hamilton-Operator  $H$  von mehreren Parametern  $p_1, p_2, p_3$ , usw. ab, so auch seine Eigenwerte bzw. Matrixelemente. Die Gleichung

$$E_{\pm}'(k) = \frac{1}{2}(E_n^{(1)} + E_m^{(1)}) \pm \sqrt{\left(\frac{E_n - E_m}{2}\right)^2 + \text{Re}(\langle n|V|m\rangle)^2 + \text{Im}(\langle n|V|m\rangle)^2}, \quad (\text{IV.4.21})$$

die das Verhalten benachbarter Eigenwerte beschreibt, zeigt nun, dass für einen reellen Hamilton-Operator  $H$  zwei und für einen komplexen drei Parameter variiert werden müssen, um eine zufällige, nicht symmetriebedingte Entartung der Eigenwerte  $E'_{\pm}$  zu erzielen (*Wigner-Neumann-Theorem*).

Betrachtet man speziell für den reellen Fall die Eigenwerte  $E_{\pm}$  in Abhängigkeit von zwei Parametern  $p_1, p_2$ , so gleicht die Topologie dieser Energieflächen in der Nähe des Entartungspunktes der eines Doppelkegels. Der Entartungspunkt selbst wird als *diabolischer Punkt* bezeichnet. Variiert man nur einen der beiden Parameter, also z.B.  $p_1$  bei festgehaltenem  $p_2$ , so beschreiben die Eigenwerte Kegelschnitte – sofern nicht zufällig genau der diabolische Punkt getroffen wird – zwei Parabeln. Ein solches sogenanntes *avoided crossing* ist typisch für das Verhalten von Eigenwerten von Hamilton-Operatoren, die nicht integrabel sind – deren klassisches Gegenstück ein chaotisches Hamilton-System beschreibt. Auch das Aufbrechen der Energieparabel in der WBA kann als ein solches avoided crossing aufgefasst werden.

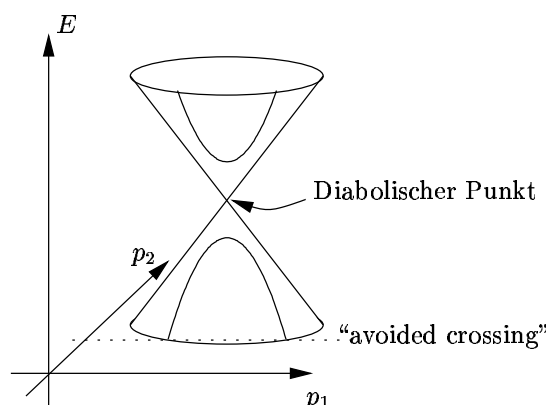


Abbildung IV.2: Zum Wigner-Neumann-Theorem

## IV.5 Brillouin-Wigner-Störungstheorie und Ritzsches Variationsprinzip

### IV.5.1 Brillouin-Wigner-Störungsreihe

Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie liefert für die gestörten Zustände in zweiter und höherer Ordnung recht komplizierte Ausdrücke. Eine andere Form der Störungsreihe, die auf Brillouin und Wigner zurückgeht, bringt die Struktur der gestörten Zustände klarer zum Ausdruck. Ausgangspunkt ist die Schrödinger-Gleichung

$$\lambda V |N\rangle = (\varepsilon_n - H_0) |N\rangle. \quad (\text{IV.5.1})$$

Multiplikation von links mit  $\langle m|$  liefert

$$\lambda \langle m|V|N\rangle = (\varepsilon_n - H_0) \langle m|N\rangle. \quad (\text{IV.5.2})$$

Mit der Normierung  $\langle n|N\rangle = 1$  erhält man insbesondere für  $m = n$  die bereits bekannte Gleichung für die durch die Störung verursachte Energieverschiebung zurück:

$$\varepsilon_n = E_n + \lambda \langle n|V|N\rangle. \quad (\text{IV.5.3})$$

Nun ist

$$|N\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|N\rangle = |n\rangle \underbrace{\langle n|N\rangle}_{=1} + \sum'_m |m\rangle \langle m|N\rangle, \quad (\text{IV.5.4})$$

sowie

$$\langle m|N\rangle = \lambda \frac{\langle m|V|N\rangle}{\varepsilon_n - E_m}. \quad (\text{IV.5.5})$$

Also hat man die exakte Beziehung

$$|N\rangle = |n\rangle + \sum'_m |m\rangle \frac{\lambda \langle m|V|N\rangle}{\varepsilon_n - E_m}. \quad (\text{IV.5.6})$$

Diese Gleichung ist die Basis der Brillouin-Wigner-Störungstheorie. Iteration ergibt die Reihe

$$\begin{aligned} |N\rangle = |n\rangle &+ \lambda \sum'_m |m\rangle \frac{\langle m|V|n\rangle}{\varepsilon_n - E_m} \\ &+ \lambda^2 \sum'_{j,m} |j\rangle \frac{\langle j|V|m\rangle}{\varepsilon_n - E_j} \frac{\langle m|V|n\rangle}{\varepsilon_n - E_m} \\ &+ \lambda^3 \sum'_{k,j,m} |k\rangle \frac{\langle k|V|j\rangle}{\varepsilon_n - E_k} \frac{\langle j|V|m\rangle}{\varepsilon_n - E_j} \frac{\langle m|V|n\rangle}{\varepsilon_n - E_m} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{IV.5.7})$$

die die exakten Energien  $\varepsilon_n$  anstelle von  $E_n$  enthält. Das ist *keine* einfache Potenzreihenentwicklung nach  $\lambda$ , da ja  $\varepsilon_n$  selbst von  $\lambda$  abhängt. Entwickelt man die Energienenner

nach Potenzen von  $\lambda$ , erhält man die Rayleigh-Schrödinger-Reihe zurück. Zum Beispiel ist

$$\begin{aligned}\varepsilon_n &= E_n + \lambda \langle n|V|n \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2), \text{ also} \\ \frac{1}{\varepsilon_n - E_m} &= \frac{1}{(E_n - E_m) \left(1 + \frac{\lambda \langle n|V|n \rangle}{E_n - E_m} + \mathcal{O}(\lambda^2)\right)} \\ &= \frac{1}{E_n - E_m} \left(1 - \lambda \frac{\langle n|V|n \rangle}{E_n - E_m}\right) + \mathcal{O}(\lambda^2)\end{aligned}\quad (\text{IV.5.8})$$

und daher

$$\begin{aligned}|N \rangle &= |n \rangle + \lambda \sum'_m |m \rangle \frac{1}{E_n - E_m} \left(1 - \lambda \frac{\langle n|V|n \rangle}{E_n - E_m}\right) \langle m|V|n \rangle \\ &+ \lambda^2 \sum'_{j,m} |j \rangle \frac{\langle j|V|m \rangle}{E_n - E_j} \frac{\langle m|V|n \rangle}{E_n - E_m} + \mathcal{O}(\lambda^3).\end{aligned}\quad (\text{IV.5.9})$$

Das entspricht genau dem bekannten Rayleigh-Schrödinger-Resultat. Die Tatsache, dass in der Brillouin-Wigner-Reihe die exakten – unbekanntes – Eigenwerte des gestörten Problems auftauchen, ist nicht unbedingt ein Nachteil, da man sofort nichtlineare Gleichungen zur Bestimmung von  $\varepsilon_n$  aufstellen kann. Beschränkt man sich z.B. auf die ersten beiden Terme der Reihe, hat man

$$\begin{aligned}\varepsilon_n - E_n &= \lambda \langle n|V|N \rangle \\ &\approx \lambda \langle n|V|n \rangle + \lambda^2 \sum'_m \frac{|\langle n|V|m \rangle|^2}{\varepsilon_n - E_m}.\end{aligned}\quad (\text{IV.5.10})$$

Die Lösung einer solchen nichtlinearen Gleichung für  $\varepsilon_n$  ist häufig deutlich genauer als eine einfache Potenzreihenentwicklung.

### IV.5.2 Ritzsches Variationsverfahren

Schließlich soll noch ein sehr einfaches, aber sehr wichtiges *nichtperturbatives* Verfahren (d.h. ein Verfahren, das nicht auf einer Potenzreihenentwicklung beruht) angegeben werden, nämlich das *Ritzsche Variationsprinzip*, mit dessen Hilfe man häufig sehr gute Näherungen für die Grundzustandsenergie und -wellenfunktionen erhält (vgl. Aufgabe 49). Dieses Prinzip beruht auf der Ungleichung

$$\frac{\langle \psi|H|\psi \rangle}{\langle \psi|\psi \rangle} \geq E_0,\quad (\text{IV.5.11})$$

die sich sehr einfach beweisen lässt. Denn es ist ja

$$H = \sum_n |n \rangle E_n \langle n|, \text{ also}\quad (\text{IV.5.12})$$



$$\begin{aligned} \langle \psi | H \psi \rangle &= \sum_n \langle \psi | n \rangle E_n \langle n | \psi \rangle \\ &\geq E_0 \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle = E_0 \langle \psi | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{IV.5.13})$$

Wählt man also irgendeine Versuchsfunktion  $|\psi\rangle$ , dann liefert der *Rayleigh-Quotient*

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{IV.5.14})$$

immer eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie  $E_0$ . Je besser  $|\psi\rangle$  mit der tatsächlichen Grundzustandsfunktion übereinstimmt, umso näher liegt dieser Quotient bei  $E_0$ . In der Praxis wählt man daher Versuchsfunktionen, die von einem – oder auch mehreren – *Variationsparameter*  $\alpha$  abhängen, und minimiert dann den Rayleigh-Quotienten bzgl.  $\alpha$ . Das Minimum ist dann die bestmögliche Approximation an  $E_0$ , die die gewählte Funktionenschar liefern kann.

## IV.6 Die Bilder der zeitlichen Entwicklung

### IV.6.1 Heisenberg- und Schrödinger-Bild

Ist der Hamilton-Operator  $H$  zeitunabhängig, kann man die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar |\dot{\psi}(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (\text{IV.6.1})$$

formal sehr einfach zu

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\psi(0)\rangle \quad (\text{IV.6.2})$$

integrieren, wobei die Exponentialfunktion eines Operators  $A$  wie üblich durch die Potenzreihendarstellung definiert wird:  $\exp(A) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!}$ . Einschieben des vollständigen Systems der Eigenzustände  $|E\rangle$  von  $H$  ergibt dann

$$|\psi(t)\rangle = \sum_E e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |E\rangle \langle E | \psi(t) \rangle, \quad (\text{IV.6.3})$$

d.h. ein Eigenzustand  $|E\rangle$  erwirbt bei der Zeitentwicklung den Phasenfaktor  $e^{-\frac{i}{\hbar} H t}$ . Der unitäre Operator

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \quad (\text{IV.6.4})$$

wird als *Zeitentwicklungsoperator* bezeichnet. Er erfüllt die Gleichung

$$i\hbar \dot{U} = H U. \quad (\text{IV.6.5})$$

Der Erwartungswert eines Operators  $A$  erhält nun die Form

$$\langle A \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | e^{\frac{i}{\hbar} H t} A e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \psi(0) \rangle, \quad (\text{IV.6.6})$$

wobei

$$\langle \psi(t) | = \langle \psi(0) | \left( e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \right)^\dagger = \langle \psi(0) | e^{\frac{i}{\hbar} H t} \quad (\text{IV.6.7})$$

verwendet wurde. Definiert man nun den Operator

$$A_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} A e^{-\frac{i}{\hbar} H t}, \quad (\text{IV.6.8})$$

erhält man den Erwartungswert in der Form

$$\langle A \rangle = \langle \psi(0) | A_H(t) | \psi(0) \rangle. \quad (\text{IV.6.9})$$

In dieser Gleichung wird die zeitliche Veränderung des Erwartungswerts auf die Zeitabhängigkeit des Operators  $A_H(t)$  zurückgeführt, wogegen der Zustand  $|\psi(0)\rangle$  unverändert bleibt. Diese Sichtweise wird als das *Heisenberg-Bild* bezeichnet, während die früher stets benutzte Sichtweise, die von der äquivalenten Gleichung

$$\langle A \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \quad (\text{IV.6.10})$$

ausgeht, als *Schrödinger-Bild* bezeichnet wird. Hier sind also die Zustände selbst zeitabhängig. Diese Zeitabhängigkeit wird durch die Schrödinger-Gleichung bestimmt.

Die Bewegungsgleichung für den Heisenberg-Operator  $A_H(t)$  lautet

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dA_H(t)}{dt} &= e^{\frac{i}{\hbar} H t} [-HA + AH] e^{-\frac{i}{\hbar} H t} + e^{\frac{i}{\hbar} H t} i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \\ &= [A_H(t), H] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_H(t), \end{aligned} \quad (\text{IV.6.11})$$

da ja  $H$  mit  $e^{\pm \frac{i}{\hbar} H t}$  kommutiert. Aus dem gleichen Grund gilt

$$H_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} H e^{-\frac{i}{\hbar} H t} = H, \quad (\text{IV.6.12})$$

d.h. die Heisenberg-Darstellung von  $H$  stimmt mit  $H$  überein. Da  $H$  als zeitunabhängig vorausgesetzt war, ist das der quantenmechanische Ausdruck der Tatsache, dass  $H$  eine Konstante der Bewegung eines betrachteten Teilchens ist.

Für den Operator  $\vec{r}_H(t)$  im Heisenberg-Bild hat man also

$$i\hbar \frac{d\vec{r}_H(t)}{dt} = [\vec{r}_H(t), H]. \quad (\text{IV.6.13})$$

Ist nun  $H$  von der üblichen Form

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (\text{IV.6.14})$$

so folgt

$$H = H_H(t) = \frac{\vec{p}_H^2}{2m} + V(\vec{r}_H, t). \quad (\text{IV.6.15})$$

Für die Komponenten der Heisenberg-Operatoren  $\vec{p}_H(t)$  und  $\vec{r}_H(t)$  gilt die „gleichzeitige“ Vertauschungsrelation

$$[p_{H,j}(t), r_{H,k}(t)] = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} [p_j, r_k] e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = \frac{\hbar}{i} \delta_{j,k}, \quad (\text{IV.6.16})$$

d.h. bei gleichen Zeiten erfüllen  $\vec{p}_H(t)$  und  $\vec{r}_H(t)$  die gleichen Vertauschungsrelationen wie ihre Schrödinger-Gegenstücke. (Vorsicht: Für  $t \neq t'$  ist  $[p_{H,j}(t), r_{H,k}(t')] \neq \frac{\hbar}{i} \delta_{j,k}$ .) Damit findet man also die „klassische“ Gleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\vec{r}_H(t)}{dt} &= \left[ \vec{r}_H(t), \frac{\vec{p}_H^2(t)}{2m} \right] = i\hbar \frac{\vec{p}_H(t)}{m}, \text{ bzw.} \\ \frac{d\vec{r}_H(t)}{dt} &= \frac{\vec{p}_H(t)}{m}. \end{aligned} \quad (\text{IV.6.17})$$

Ebenso ist

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{p}_H(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\vec{p}_H(T), H] = \frac{1}{i\hbar} [\vec{p}_H(T), V_H(\vec{r}, t)] \\ &= \frac{1}{i\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}Ht} [\vec{p}_H(T), H] e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = \frac{1}{i\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \vec{\nabla} V(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \\ &= -\vec{\nabla} V(\vec{r}_H(t)). \end{aligned} \quad (\text{IV.6.18})$$

Dies hat ebenfalls die Form der klassischen Bewegungsgleichung. Dabei kann  $-\vec{\nabla} V(\vec{r}_H(t))$  als Operator der Kraft auf das Teilchen interpretiert werden.

Die Ähnlichkeit der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen für Observablen im Heisenberg-Bild und der entsprechenden klassischen Bewegungsgleichungen kann darauf zurückgeführt werden, dass der Kommutator  $\frac{1}{i\hbar}[A, B]$  zweier quantenmechanischer Observablen eine formal ähnliche Rolle spielt wie die klassischen Poisson-Klammern  $\{A, B\}$ . Da jedoch die quantenmechanischen Operatoren nicht kommutieren, sind die quantenmechanischen Heisenberg-Gleichungen meist schwerer zu lösen.

### IV.6.2 Zeitabhängige Hamilton-Operatoren und Wechselwirkungsbild

In vielen praktisch wichtigen Fällen treten auch explizit zeitabhängige Hamilton-Operatoren auf. So beschreibt z.B.

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + e \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{r} \quad (\text{IV.6.19})$$

ein Teilchen, das sich unter Einfluss eines homogenen elektrischen Feldes  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  in dem Potential  $V(\vec{r})$  bewegt. Auch in solchen Fällen kann die Lösung in der Schrödinger-Gleichung formal mit Hilfe eines unitären Zeitentwicklungsoperators  $U(t)$  angegeben werden als

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle \quad \text{mit } U(0) = 1. \quad (\text{IV.6.20})$$

Die Darstellung  $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$  ist jedoch nur für zeitunabhängige  $H$  richtig. In jedem Fall gilt allerdings

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{dU(t)}{dt} |\psi(0)\rangle = H U(t) |\psi(0)\rangle, \text{ bzw.}$$

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = H U(t). \quad (\text{IV.6.21})$$

Man hat dann

$$\langle A \rangle = \langle \psi(0) | U^\dagger(t) A U(t) | \psi(0) \rangle, \quad (\text{IV.6.22})$$

womit die Heisenberg-Darstellung des Operators  $A$  also  $A_H(t) = U^\dagger(t) A U(t)$  lautet. Wenn nun keine Kommutationsprobleme zu beachten wären, wäre

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau H(\tau)} \quad (\text{IV.6.23})$$

die Lösung der Operatorgleichung  $i\hbar \dot{U} = H U$ . Da jedoch  $H(t)$  für  $t \neq t'$  im Allgemeinen nicht mit  $H(t')$  kommutiert, ist diese naive „Lösung“ falsch. Um die richtige Lösung zu konstruieren, setze man

$$U(t) = U_0(t) + U_1(t) + U_2(t) + \dots, \quad (\text{IV.6.24})$$

wobei  $U_n(t)$  proportional zur  $n$ -ten Potenz von  $H(t)$  sein soll. Man hat dann

$$i\hbar \frac{d}{dt} (U_0(t) + U_1(t) + U_2(t) + \dots) = H(t) (U_0(t) + U_1(t) + U_2(t) + \dots), \quad (\text{IV.6.25})$$

also

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_0(t) = 0,$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_1(t) = H(t) U_0(t),$$

$$\vdots$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_n(t) = H(t) U_{n-1}(t). \quad (\text{IV.6.26})$$

Da  $U(0) = 1$ , hat man zunächst  $U_0(t) = 1$  und  $U_n(0) = 0$  für  $n \geq 1$ . Weiterhin folgt für  $n \geq 1$

$$U_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' H(t') U_{n-1}(t')$$

$$= \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t') H(t'') U_{n-2}(t'')$$

$$= \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(t') H(t'') \dots H(t^{(n)}). \quad (\text{IV.6.27})$$

Man beachte, dass die Argumente von  $H$  im Integranden geordnet auftauchen: Es gilt  $t' \leq t'' \leq \dots \leq t^{(n)}$ . Man erhält daher den vollständigen Zeitentwicklungsoperator zunächst in der Form

$$U(t) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(t') H(t'') \dots H(t^{(n)}). \quad (\text{IV.6.28})$$

Um diesen Ausdruck kompakter schreiben zu können, wird das *zeitgeordnete Produkt* von Operatoren eingeführt. Es sei

$$T(A(t)B(t')) = \begin{cases} A(t)B(t') & \text{für } t \geq t' \\ B(t')A(t) & \text{für } t' > t. \end{cases} \quad (\text{IV.6.29})$$

Analog dazu bezeichnet  $T(A(t)B(t') \dots X(t^{(n)}))$  dasjenige Produkt der Operatoren  $A, B, \dots, X$ , in dem die Faktoren so angeordnet sind, dass ihre Argumente von rechts nach links anwachsen. Dann gilt

$$\begin{aligned} T\left(\left(\int_0^t H(t') dt'\right)^2\right) &= T\left(\int_0^t H(t') dt' \int_0^{t'} H(t'') dt''\right) \\ &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' T(H(t')H(t'')) \end{aligned} \quad (\text{IV.6.30})$$

Die korrekte Zeitordnung lässt sich aus Abb. IV.3 ablesen.

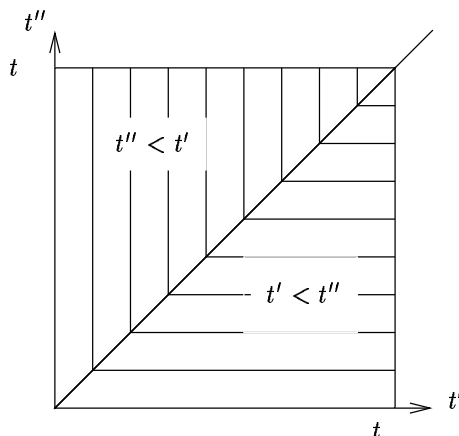


Abbildung IV.3: Skizze zur korrekten Zeitordnung

Es gilt also

$$\begin{aligned} T\left(\left(\int_0^t dt' H(t')\right)^2\right) &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t')H(t'') + \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' H(t'')H(t') \\ &= 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t')H(t''). \end{aligned} \quad (\text{IV.6.31})$$

Ebenso erhält man

$$\begin{aligned}
& T \left( \left( \int_0^t dt' H(t') \right)^n \right) \\
&= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} T (H(t')H(t'') \dots H(t^{(n)})) \\
&= n! \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(t')H(t'') \dots H(t^{(n)}) .
\end{aligned} \tag{IV.6.32}$$

Damit erhält nun die Reihe für den Zeitentwicklungsoperator die Form

$$\begin{aligned}
U(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{1}{(i\hbar)^n} T \left( \left( \int_0^t dt' H(t') \right)^n \right) \\
&= T \left( \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H(t') \right) \right),
\end{aligned} \tag{IV.6.33}$$

die sich von dem naiven (falschen) Ausdruck (siehe Seite 108) genau um das Zeitordnungssymbol unterscheidet.

Bei der Beschreibung der Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems tritt häufig die folgende Situation auf: Für  $t \leq t_0$  werde das System durch einen Hamilton-Operator  $H_0$  bestimmt, so dass

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^{(0)}(t)\rangle = H_0 |\psi^{(0)}(t)\rangle \quad \text{für } t \leq t_0 . \tag{IV.6.34}$$

Dabei soll diese Gleichung „lösbar“ sein, d.h. die Wellenfunktion  $|\psi^{(0)}(t)\rangle$  ist bekannt. Für  $t \geq t_0$  wird nun eine „Störung“  $V(t)$  wirksam (die z.B. durch das zeitabhängige elektrische Feld eines Laserpulses verursacht wird), so dass

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + V(t)) |\psi(t)\rangle \quad \text{für } t > t_0 , \tag{IV.6.35}$$

wobei die Randbedingung

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle \quad \text{für } t \leq t_0 \tag{IV.6.36}$$

einzuhalten ist. Es ist nur in Ausnahmefällen (z.B. in Aufgabe 18: Harmonischer Oszillator mit zeitabhängiger äußerer Kraft) möglich,  $|\psi(t)\rangle$  in geschlossener Form anzugeben. Um jedoch eine formale Lösung zu erhalten, die als Ausgangspunkt für eine „zeitabhängige Störungsrechnung“ dienen kann, berücksichtigt man zunächst, dass ein Teil der Zeitentwicklung durch den „lösbaren“ Operator  $H_0$  verursacht wird, und definiert entsprechend

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi(t)\rangle_I . \tag{IV.6.37}$$

Die so eingeführte Funktion  $|\psi(t)\rangle_I$  erfüllt eine Bewegungsgleichung, die sich aus der Schrödinger-Gleichung für  $|\psi(t)\rangle$  ergibt:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi(t)\rangle \right) \\
 &= -e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} H_0 |\psi(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \\
 &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} (-H_0 |\psi(t)\rangle + (H_0 + V(t)) |\psi(t)\rangle) \\
 &= V_I(t) |\psi(t)\rangle_I,
 \end{aligned} \tag{IV.6.38}$$

wobei  $V_I$  definiert ist durch

$$V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}. \tag{IV.6.39}$$

Die Darstellung der Zeitentwicklung, die auf  $|\psi(t)\rangle_I$  beruht, bezeichnet man als *Wechselwirkungsbild* (engl.: *interaction picture*, häufig auch Dirac-Darstellung). Für  $V(t) = 0$  geht diese Darstellung in das Heisenberg-Bild über. Integration der Schrödinger-Gleichung im Wechselwirkungsbild ergibt nun

$$|\psi(t)\rangle_I = |\psi(t_0)\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi(t')\rangle_I. \tag{IV.6.40}$$

Da hier die unbekannt Funktion  $|\psi(t')\rangle_I$  unter dem Integral auftaucht, kann diese Gleichung per Iteration zu einer Reihenentwicklung nach „Potenzen“ von  $V_I$  genutzt werden

$$\begin{aligned}
 |\psi(t)\rangle_I &= |\psi(t_0)\rangle_I \\
 &+ \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi(t_0)\rangle_I \\
 &+ \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') |\psi(t_0)\rangle_I \\
 &+ \dots \\
 &= \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \dots \right. \\
 &\quad \left. \dots \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} V_I(t') V_I(t'') \dots V_I(t^{(n)}) \right) |\psi(t_0)\rangle_I.
 \end{aligned} \tag{IV.6.41}$$

Diese Reihe wird häufig als *Neumann-Reihe* bezeichnet. Mit Hilfe des zeitgeordneten Produktes erhält sie offensichtlich die einfache Form

$$|\psi(t)\rangle_I = T \left( \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \right) \right) |\psi(t_0)\rangle_I. \tag{IV.6.42}$$

## IV.7 Zeitabhängige Störungstheorie

Es wird nun davon ausgegangen, dass sich das System für  $t \leq t_0$  in einem Eigenzustand  $|0\rangle$  von  $H_0$  befunden hat. Dabei muss es sich nicht unbedingt um den Grundzustand handeln. Für  $t > t_0$  wirkt die Störung  $V(t)$ . Diese Störung induziert „Übergänge“ zu anderen Eigenzuständen von  $H_0$ . Die Amplitude dafür, das System zum Zeitpunkt  $t$  im Zustand  $|n\rangle$  zu beobachten, lautet

$$\langle n|\psi(t)\rangle = \langle n|e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\psi(t)\rangle_I = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\langle n|\psi(t)\rangle_I. \quad (\text{IV.7.1})$$

In vielen praktisch wichtigen Fällen ist es nun ausreichend, die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild durch nur wenige Terme der Neumann-Reihe zu approximieren. In erster Ordnung von  $V(t)$  hat man mit  $|\psi(t_0)\rangle = |0\rangle$

$$|\psi(t)\rangle_I = |0\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |0\rangle \quad (\text{IV.7.2})$$

und es folgt

$$\langle n|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle n|V_I(t')|0\rangle. \quad (\text{IV.7.3})$$

Da nun  $V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}V(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}$ , gilt weiterhin

$$\langle n|V_I(t')|0\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t'} \langle n|V(t')|0\rangle. \quad (\text{IV.7.4})$$

Damit ergibt sich für die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit in niedrigster Ordnung

$$P_{0 \rightarrow n}(t) = |\langle n|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t'} \langle n|V(t')|0\rangle \right|^2. \quad (\text{IV.7.5})$$

Es wird nun zunächst eine idealisierte Situation betrachtet. Die Störung soll bei  $t_0 = 0$  „instantan“ eingeschaltet werden, danach jedoch konstant bleiben

$$V(t) = \begin{cases} 0 & , \quad t < 0 \\ V & , \quad t > 0. \end{cases} \quad (\text{IV.7.6})$$

Dann findet man für  $t > 0$

$$P_{0 \rightarrow n}(t) = \left| \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t} - 1}{E_n - E_0} \langle n|V|0\rangle \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{(E_n - E_0)t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{E_n - E_0}{2}\right)^2} |\langle n|V|0\rangle|^2. \quad (\text{IV.7.7})$$

Die Funktion

$$f(E_n) = \frac{\sin^2\left(\frac{(E_n - E_0)t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{E_n - E_0}{2}\right)^2} \quad (\text{IV.7.8})$$



wächst für kleine Zeiten  $t$  (d.h. unmittelbar nach dem Einschalten der Störung) für *alle*  $E_n \neq E_0$  quadratisch an. Für große Zeiten ist sie jedoch nur noch für diejenigen  $E_n$  wesentlich von Null verschieden, die unter das Zentralmaximum bei  $E_n = E_0$  fallen, die also die Ungleichung

$$|E_n - E_0| < \frac{2\pi\hbar}{t} \quad (\text{IV.7.9})$$

erfüllen.

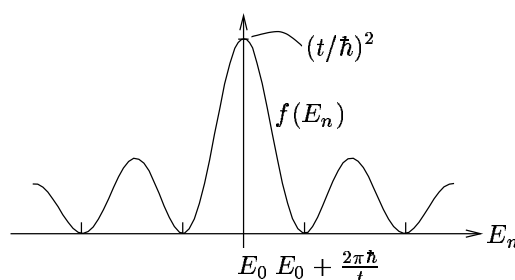


Abbildung IV.4: Die Funktion  $f$  in Abhängigkeit der Energie

Die „energetische Ausbreitung“ des Systems, die durch die Störung verursacht wird, lässt sich daher durch die Ungleichung

$$\Delta E \cdot \Delta t \lesssim 2\pi\hbar \quad (\text{IV.7.10})$$

beschreiben. Dabei bezeichnet  $\Delta t$  die Wirkungsdauer der Störung. Wenn nun  $E_n$  und  $E_0$  *diskret* und verschieden sind, oszilliert die Übergangswahrscheinlichkeit mit der Periode  $\frac{2\pi\hbar}{|E_n - E_0|}$ , für  $E_n = E_0$  wächst sie zunächst proportional zu  $t^2$ . (Nach längeren Zeiten werden die vernachlässigten Terme von höherer Ordnung in  $V$  wichtig und verhindern ein Anwachsen der Wahrscheinlichkeit auf Werte größer als Eins.)

### IV.7.1 Streuexperiment und differentieller Wirkungsquerschnitt

Wichtiger allerdings ist das obige Resultat dann, wenn der Endzustand  $|n\rangle$  Element eines Kontinuums von Energieeigenzuständen ist, bzw. einer Gruppe energetisch sehr eng benachbarter Zustände. Eine solche Situation kann z.B. in einem Streuexperiment auftreten. Der „einlaufende“ Anfangszustand entspricht einer ebenen Wellen mit Wellenvektor  $\vec{k}$ , die „auslaufenden“ Endzustände werden charakterisiert durch Wellenvektoren  $\vec{k}'$ , und alle Zustände mit gleichen Beträgen  $|\vec{k}'|$  sind energetisch entartet. In einer solchen Situation interessiert nicht die Übergangswahrscheinlichkeit für einen speziellen Endzustand, sondern die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in ein Phasenraumelement  $\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$  (bzw. für die Streuung in ein Raumwinkelelement  $d\Omega$ ), also für einen Übergang in eine Gruppe benachbarter Zustände, die unter dem Zentralmaximum der Funktion  $f(E_n)$  liegen.

Es sei nun  $\varrho(E_n)$  die Zustandsdichte bei der Energie  $E_n$  (d.h.  $\varrho(E_n) \Delta E$  ist die Anzahl der Zustände in einem kleinen Intervall der Breite  $\Delta E$  um  $E_n$  herum). Setzt man weiter voraus, dass das Matrixelement  $\langle n|V|0\rangle$  für die Gruppe der Zustände unter dem Zentralmaximum nahezu identisch ist, lautet die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit

$$\sum_{\substack{n \\ \text{in Gruppe}}} P_{0 \rightarrow n}(t) \approx |\langle n|V|0\rangle|^2 \int_{\text{Gruppe}} dE_n \varrho(E_n) f(E_n). \quad (\text{IV.7.11})$$

Da die Breite des Maximums proportional zu  $t$  abnimmt, kann  $\varrho(E_n)$  für hinreichend große  $t$  als Konstante vor das Integral gezogen werden. Das verbleibende Integral wird durch ein Integral über alle  $E_n$  angenähert:

$$\begin{aligned} \int_{\text{Gruppe}} dE_n \varrho(E_n) f(E_n) &\approx \varrho(E_n) \left(\frac{t}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE_n \frac{\sin^2\left(\frac{(E_n-E_0)t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{(E_n-E_0)t}{2\hbar}\right)^2} \\ &= \varrho(E_n) \left(\frac{t}{\hbar}\right)^2 \frac{2\hbar}{t} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^2} = \varrho(E_n) \frac{2\pi t}{\hbar}. \end{aligned} \quad (\text{IV.7.12})$$

Damit wächst die Übergangswahrscheinlichkeit in die betrachtete Gruppe proportional zu  $t$ , d.h. die *Übergangsrate*  $\Gamma$  ist konstant. Es ist

$$\sum_{\substack{n \\ \text{in Gruppe}}} P_{0 \rightarrow n}(t) = \Gamma t, \quad (\text{IV.7.13})$$

wobei

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V|0\rangle|^2 \varrho(E_n) \Big|_{E_n=E_0}. \quad (\text{IV.7.14})$$

Diese Gleichung für die Übergangsrate<sup>2</sup>, wird als *Goldene Regel*<sup>3</sup> bezeichnet.

Man kann diese Regel auch dadurch erhalten, dass man formal für große Zeiten  $t$  die Funktion  $f(E_n)$  als  $\delta$ -Funktion auffasst,

$$f(E_n) = \frac{\sin^2\left(\frac{(E_n-E_0)t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{E_n-E_0}{2}\right)^2} \approx \frac{2\pi}{\hbar} t \delta(E_n - E_0), \quad (\text{IV.7.15})$$

so dass

$$P_{0 \rightarrow n}(t) \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V|0\rangle|^2 \delta(E_n - E_0) \cdot t. \quad (\text{IV.7.16})$$

Die „Summation“ über alle möglichen Endzustände liefert wegen der *energieerhaltenden  $\delta$ -Funktion* dann die Zustandsdichte bei  $E_n = E_0$ .

<sup>2</sup>erstmal 1928 von W. Pauli angegeben

<sup>3</sup>Eine Bezeichnung, die sie von E. Fermi auf Grund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten erhalten hat.

Diese goldene Regel ist nicht für alle Zeiten  $t$  anwendbar, denn damit die Gruppe der betrachteten Endzustände mit der Energieausdehnung  $\Delta E$  vom Zentralmaximum getroffen wird, muss

$$\Delta E \gg \frac{2\pi\hbar}{t} \quad \text{oder} \quad t \gg \frac{2\pi\hbar}{\Delta E}$$

vorausgesetzt werden. Andererseits muss die Breite des Zentralmaximums so groß bleiben, dass viele Zustände unter dieses Maximum fallen, dass also der (sehr kleine) Niveauabstand  $\delta E$  nicht aufgelöst wird

$$t \ll \frac{2\pi\hbar}{\delta E}. \quad (\text{IV.7.17})$$

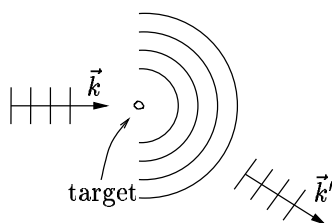


Abbildung IV.5: Zum Streuexperiment

Es mag überraschen, dass eine unter sehr speziellen Annahmen (instantanes „Einschalten“ der Störung) hergeleitete Gleichung so wichtig ist, dass sie als goldene Regel bezeichnet wird. Tatsächlich spielt jedoch die Art des Einschaltens keine wesentliche Rolle. Es sei nun

$$V(t) = \begin{cases} e^{\eta t} V & , \quad t \leq 0 \\ V & , \quad t > 0, \end{cases} \quad (\text{IV.7.18})$$

so dass die Störung  $V$  für kleines  $\eta > 0$  *langsam* eingeschaltet wird. Dann hat man für  $t_0 \rightarrow -\infty$  und  $t < 0$  die Übergangsamplitude

$$\begin{aligned} \langle n | \psi(t) \rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{\eta t'} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_0) t'} \langle n | V | 0 \rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \frac{e^{\eta t + \frac{i}{\hbar} (E_n - E_0) t}}{E_0 - E_n + i\hbar\eta} \langle n | V | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{IV.7.19})$$

Das ergibt für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$|\langle n | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{e^{2\eta t}}{(E_0 - E_n)^2 + (\eta\hbar)^2} |\langle n | V | 0 \rangle|^2 \quad (\text{IV.7.20})$$

bzw. für die partielle Übergangsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} = e^{2\eta t} \frac{2\eta}{(E_0 - E_n)^2 + (\eta\hbar)^2} |\langle n | V | 0 \rangle|^2. \quad (\text{IV.7.21})$$

Die Funktion  $g(E_n) = \frac{2\eta}{(E_0 - E_n)^2 + (\eta\hbar)^2}$  besitzt für  $\eta \rightarrow 0$  ein scharfes Maximum bei  $E = E_n$ , außerdem ist

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dE_n g(E_n) &= \frac{2}{\eta\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE_n \frac{1}{\left(\frac{E_0 - E_n}{\eta\hbar}\right)^2 + 1} \\ &= \frac{2}{\eta\hbar^2} \cdot \eta\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} dE_n \frac{dx}{x^2 + 1} = \frac{2\pi}{\hbar}. \end{aligned} \quad (\text{IV.7.22})$$

Also hat man für  $\eta \rightarrow 0$  wiederum

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V|0\rangle|^2 \delta(E_n - E_0). \quad (\text{IV.7.23})$$

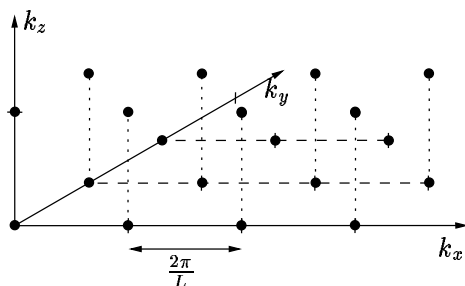


Abbildung IV.6: Zum Streuprozess-Beispiel

Als konkretes Anwendungsbeispiel der goldenen Regel soll ein Streuprozess (vgl. Abb. IV.6) betrachtet werden: Die Basis der ungestörten Zustände sei die Menge der Impulseigenzustände

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{IV.7.24})$$

in einem (großen) Kubus  $L^3$  mit periodischen Randbedingungen, in dem („langsam“ oder „instantan“) ein Potential  $V(\vec{r})$  eingeschaltet wird. Die benötigten Übergangsmatrixelemente lauten dann

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle &= \int d^3r \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{L^{\frac{3}{2}}} V(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{L^{\frac{3}{2}}} \\ &= \frac{1}{L^3} \int d^3r e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) = \frac{1}{L^3} \widehat{V}(\vec{k} - \vec{k}'), \end{aligned} \quad (\text{IV.7.25})$$

werden also direkt durch die Fouriertransformierte des Potentials bzgl. des Impulsübertrages gegeben. Die Rate für den Übergang  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$  lautet dann

$$\Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\widehat{V}(\vec{k} - \vec{k}')|^2}{L^6} \delta(E_k - E_{k'}), \quad (\text{IV.7.26})$$

wobei  $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Nun soll die Rate für die Streuung in ein kleines Raumwinkelement  $d\Omega'$  berechnet werden:

$$d\Gamma = \sum_{\vec{k}' \text{ in } d\Omega'} \Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} . \quad (\text{IV.7.27})$$

Die Anzahl der Zustände in einem Volumenelement des Phasenraums beträgt

$$dN = \frac{L^3 d^3 k'}{(2\pi)^3} = \frac{L^3 k'^2 dk' d\Omega'}{(2\pi)^3} , \quad (\text{IV.7.28})$$

mit

$$k'^2 dk' = k' \frac{1}{2} d(k'^2) = \frac{k'}{2} \frac{2m}{\hbar^2} dE_{k'} \quad (\text{IV.7.29})$$

findet man daher

$$dN = \frac{L^3 m k'}{(2\pi)^3 \hbar^2} d\Omega' dE_{k'} . \quad (\text{IV.7.30})$$

Damit kann die „Summation über alle  $\vec{k}'$  in  $d\Omega'$ “ bequem ausgeführt werden:

$$\begin{aligned} d\Gamma &= d\Omega' \int_0^\infty dE_{k'} \frac{L^3 m k'}{(2\pi)^3 \hbar^2} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\widehat{V}(\vec{k} - \vec{k}')|^2}{L^6} \delta(E_k - E_{k'}) \\ &= \frac{d\Omega'}{L^3} \frac{m k}{4\pi^2 \hbar^3} |\widehat{V}(\vec{k} - \vec{k}')| . \end{aligned} \quad (\text{IV.7.31})$$

Die Rate  $\frac{d\Gamma}{d\Omega'}$  bezeichnet nun „die Anzahl der je Zeiteinheit nach  $d\Omega'$  gestreuten Teilchen“. Normiert man diese Größe auf den einfallenden Fluss (d.h. Anzahl der einfallenden Teilchen je Fläche und Zeit), gegeben durch

$$\begin{aligned} |\vec{j}| &= \left| \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \right| \\ &= \frac{\hbar k}{m L^3} \quad \text{für} \quad \psi = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} , \end{aligned} \quad (\text{IV.7.32})$$

erhält man den *differentiellen Wirkungsquerschnitt*

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\widehat{V}(\vec{k} - \vec{k}')|^2 . \quad (\text{IV.7.33})$$

Diese Beziehung, die hier durch Anwendung der goldenen Regel gefunden wurde, wird in der Streutheorie als *erste Bornsche Näherung* bezeichnet.

Betrachtet man z.B. ein Yakuwa-Potential

$$V(\vec{r}) = -\frac{\kappa}{r} e^{-\mu r}$$

(d.h. ein „abgeschirmtes Coulomb-Potential“; der Abschirmparameter trägt die Dimension einer inversen Länge), findet man

$$\begin{aligned}\widehat{V}(\vec{k} - \vec{k}') &= -\kappa \int d^3r \frac{e^{-\mu r}}{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \\ &= -2\pi\kappa \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^\infty dr r e^{-\mu r} e^{i|\vec{k} - \vec{k}'| \cdot r \cos\vartheta}.\end{aligned}$$

Dabei wurden Polarkoordinaten mit  $\vartheta = \angle(\vec{k} - \vec{k}', \vec{r})$  eingeführt. Dann wird zunächst die  $\vartheta$ -Integration durchgeführt:

$$\begin{aligned}\widehat{V}(\vec{k} - \vec{k}') &= 2\pi\kappa \int_0^\infty dr e^{-\mu r} \left. \frac{e^{i|\vec{k} - \vec{k}'| \cdot r \cos\vartheta}}{i|\vec{k} - \vec{k}'|} \right|_0^\pi \\ &= \frac{2\pi\kappa}{i|\vec{k} - \vec{k}'|} \int_0^\infty dr \left( e^{-(\mu + i|\vec{k} - \vec{k}'|)r} - e^{-(\mu - i|\vec{k} - \vec{k}'|)r} \right) \\ &= \frac{2\pi\kappa}{i|\vec{k} - \vec{k}'|} \left( \frac{1}{\mu + i|\vec{k} - \vec{k}'|} - \frac{1}{\mu - i|\vec{k} - \vec{k}'|} \right) \\ &= \frac{-4\pi\kappa}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \mu^2}.\end{aligned}$$

Das ergibt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \frac{(4\pi\kappa)^2}{(|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \mu^2)^2}.$$

Für elastische Streuung ist  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$  und  $|\vec{k} - \vec{k}'| = 2k \sin \frac{\alpha}{2}$ , wobei  $\alpha$  den Streuwinkel bezeichnet.

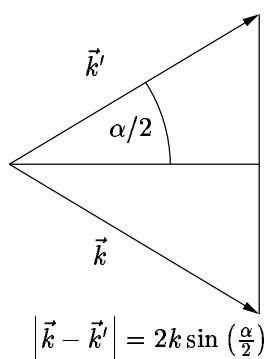


Abbildung IV.7: Skizze zur Streuung

Damit ist

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{4m^2\kappa^2}{\hbar^4} \frac{1}{(4k^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \mu^2)^2} \\ &= \left( \frac{2m\kappa}{4\hbar^2 k^2} \right)^2 \frac{1}{(\sin^2 \frac{\alpha}{2} + \mu^2)^2}.\end{aligned}$$

Betrachtet man nun den Grenzfall  $\mu \rightarrow 0$  (d.h. das „nackte“ Coulomb-Potential) und setzt  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , hat man schließlich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{\kappa}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\alpha}{2}},$$

was genau mit dem klassischen Rutherford-Streuquerschnitt übereinstimmt.

Eine weitere wichtige Anwendung der Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich für harmonisch zeitabhängige Störungen. Es sei

$$V(t) = V \cos \omega t = \frac{V}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}).$$

Diese Störung soll erneut mit einem Faktor  $e^{\eta t}$  ( $t < 0$ ) „langsam“ eingeschaltet werden. (Beispiel:  $V = -e \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$  für ein oszillierendes elektrisches Feld  $\vec{\varepsilon}(t) = \vec{\varepsilon} \cos \omega t$ .) Die Übergangsamplitude lautet dann in erster Ordnung

$$\begin{aligned}\langle n | \psi(t) \rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{\eta t'} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_0) t'} \left( e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'} \right) \langle n | \frac{V}{2} | 0 \rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \left[ \frac{e^{\eta t + \frac{i}{\hbar} (E_n - E_0 + \hbar\omega) t}}{E_0 - E_n - \hbar\omega + i\hbar\eta} + \frac{e^{\eta t + \frac{i}{\hbar} (E_n - E_0 - \hbar\omega) t}}{E_0 - E_n + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right] \langle n | \frac{V}{2} | 0 \rangle,\end{aligned}$$

also wegen  $|a + b|^2 = (a + b)(a^* + b^*) = |a|^2 + |b|^2 + ab^* + ba^* = |a|^2 + |b|^2 + 2 \operatorname{Re}(ab^*)$

$$\begin{aligned}|\langle n | \psi(t) \rangle|^2 &= \frac{e^{2\eta t}}{4} \left| \langle n | \frac{V}{2} | 0 \rangle \right|^2 \left[ \frac{1}{(E_0 - E_n - \hbar\omega)^2 + (\eta\hbar)^2} + \frac{1}{(E_0 - E_n + \hbar\omega)^2 + (\eta\hbar)^2} \right. \\ &\quad \left. + 2 \operatorname{Re} \frac{e^{2i\omega t}}{(E_0 - E_n - \hbar\omega)(E_0 - E_n + \hbar\omega)} \right].\end{aligned}$$

Betrachtet man die über einige Zyklen gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit, so fällt der schnell oszillierende Interferenzterm heraus. Für die Übergangsrate folgt dann

$$\frac{d}{dt} \overline{P_{0 \rightarrow n}} = e^{2\eta t} (g(E_n + \hbar\omega) + g(E_n - \hbar\omega)) \frac{|\langle n | V | 0 \rangle|^2}{4},$$

wobei wieder

$$g(E_n) = \frac{2\eta}{(E_0 - E_n)^2 + (\eta\hbar)^2}.$$

Daher hat man für die partielle Übergangsrate nun

$$\Gamma_{0 \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle n | V | 0 \rangle|^2}{4} (\delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) + \delta(E_n - E_0 + \hbar\omega)).$$

Die beiden „Komponenten“ von  $\cos \omega t$  wirken also unabhängig voneinander: Der Anteil  $e^{-i\omega t}$  führt zu der „stimulierten Absorption“ eines „Energiequants“  $\hbar\omega$  ( $E_N = E_0 + \hbar\omega$ ),  $e^{+i\omega t}$  dagegen zu einer „stimulierten Emission“ ( $E_N = E_0 - \hbar\omega$ ).

## Index

- Avoided Crossing, 102
- Bandlücke, 101
- Bessel-Funktionen
  - sphärische, 78
- Bloch-Welle, 53
- Bohrscher Radius, 83
- Bornsche Näherung, 117
- Breit-Wigner-Funktion, 62
- Brillouin-Zone, 53
  
- de-Broglie-Wellenlänge, 8
- Differentialgleichung
  - Hermitesche, 34
  - konfluente hypergeometrische, 82
  - Laguerresche, 84
- Diracsche Deltafunktion, 12
- Doppelspaltexperiment, 8
- Drehimpulsentartung, 84
- Drehimpulsquantenzahl, 72
- Dualraum, 90
  
- Eigenwertproblem, 28
- Eigenzustand, 27
- Elektronenbeugung, 8
- Energiebänder, 55, 101
  
- Fourier-Transformation, 13
- Funktional, 90
  
- Gaußsches Wellenpaket, 12
  
- Hankel-Funktionen
  - sphärische, 79
- Hauptquantenzahl, 83
- Heisenberg-Bild, 106
- Hilbertraum, 14, 90
- Hohlraumstrahlung, 5
  
- Kommutator, 17
- Kugelflächenfunktionen, 73
- Kugelwellen, 80
- Kummersche Funktion, 82
  
- Laguerre-Polynome, 85
  - zugeordnete, 85
- Legendre-Funktion
  - zugeordnete, 73
- Legendre-Polynome, 73
- Leiteroperator, 71
- Lorentz-Peak, 62
  
- Neumann-Funktionen
  - sphärische, 78
- Neumann-Reihe, 111
  
- Operator, 16
  - linearer, 17
  - selbst-, adjungiert, 20
- Orbitale, 74
- Orthonormalsystem, 27
- Oszillator
  - harmonischer, 30
  - Morse-, 83
- Oszillatorlänge, 35
  
- Paritätsoperator, 36
- Photoeffekt, 6
- Plancksche Formel, 6
- Polarkoordinaten, 72
- Potential
  - $\delta$ -Kamm, 53
  - Coulomb, 80
  - Doppelmulden-, 40
  - effektives, 75
  - Kasten-, 25
  - Oszillator-, 30, 35
  - Potentialschwelle, 47
  - Potentialtopf, 25, 57
  - sphärischer Potentialtopf, 78
  - Yakuwa, 117
- Projektionsoperator, 91
  
- Quadratintegrabilität, 14
- Quantenzahl
  - Drehimpuls-, 72



- Haupt-, 83
  - magnetische, 72
  - radiale, 83
- Rayleigh-Jeans-Formel, 5
- Rayleigh-Quotient, 105
- Reflexionsamplitude, 50
- Resonanzen, 60
- Ritzsches Variationsprinzip, 104
- Runge-Lenz-Vektor, 86
- Schrödinger-Bild, 106
- Schrödinger-Gleichung
  - für freie Teilchen, 11
  - radiale, 76
  - stationäre, 25
  - zeitabhängige, 21
- Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, 81
- Störungstheorie
  - Brillouin-Wigner, 103
  - entarteter Zustände, 97
  - fast entarteter Zustände, 98
  - Rayleigh-Schrödinger-, 92
- Streuzustände, 59
- Translationsoperator, 51
- Transmissionsamplitude, 50
- Tunnelaufspaltung, 45
- Ultraviolett katastrophe, 5
- Unschärferelation, 19
- Vollständigkeitsrelation, 27, 91
- Weak Binding Approximation, 102
- Wechselwirkungsbild, 111
- Wiensche Formel, 6
- Wigner-Neumann-Theorem, 102
- Wirkungsquerschnitt
  - differentieller, 117
- Zeitentwicklungsoperator, 105
- Zeitgeordnetes Produkt, 109
- Zustandsraum, 90