

Theoretische Physik (für Physiker)

Quantenmechanik

WS 1996/97

H.A. Kastrup

Kapitel 1

Literatur

1.0 Warnung:

Es gibt zahllose Bücher über Quantenmechanik, aber nicht alle sind gut !!
(Selbst, wenn sie preiswert sind!)

1.1 Als Vorbereitung und Vorstufe

1. Quantum Physics, Berkeley Physics Course Bd. 4,
McGraw - Hill Book Comp., New York etc. 1971
Deutsche Übersetzung: Quantenphysik, 2. Aufl.,
F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1985.
2. E.W. Schpolksi, Atomphysik I (u. II), 18. (u. 13.) Aufl.
VEB. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1988 (u. 1985).

1.2 Zur Vorlesung:

1. **F. Schwabl, Quantenmechanik, 4. verb. Aufl.,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg etc. 1993.**
Dieses Lehrbuch wird in erster Linie empfohlen!
2. St. Gasiorowicz, Quantum Physics, (Paperback!)
Wiley and Sons, New York etc. .
Deutsche Übersetzung: Quantenphysik, 4. Aufl.
Oldenbourg, München 1987.
3. L.I. Schiff, Quantum Mechanics, 3. ed. (International Student Edition)
McGraw - Hill, Kogakusha, LTD., Tokyo etc. 1968.
4. L.D. Landau u. E.M. Lifshitz, Theor. Phys. III,
Quantum Mechanics , Pergamon Press, Oxford 1965.
Deutsche Übersetzung: Quantenmechanik, 8. Aufl. Berlin 1988.

5. The Feynman Lectures on Physics, Bd. III, Addison - Wesley, Reading (Mass.) 1965.
6. R. Jost, Quantenmechanik I u. II, Verlag der Fachvereine an der ETH Zürich, Zürich 1969 u. 1973.

1.3 Mathematik zur Quantenmechanik:

1. J. von Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik Springer-Verlag, Berlin etc. 1931, Nachdruck 1968.
2. G. Hellwig, Differentialoperatoren der Mathematischen Physik, Springer-Verlag, Berlin etc. 1964.
3. Th.F. Jordan, Linear Operators for Quantum Mechanics, J. Wiley & Sons, New York 1969.
4. G. Ludwig, Foundations of Quantum Mechanics I u. II, Springer-Verlag, New York etc. 1983 u. 85.

1.4 Zur Geschichte und Interpretation der Quantenmechanik

1. M. Jammer, The Philosophy of Quantum Mechanics, J. Wiley & Sons, New York 1974.
2. B. d'Espagnat, Conceptual Foundations of Quantum Mechanics, 2nd ed. Benjamin Inc., Reading (Mass.) 1976.
3. K. Baumann u. R.U. Sexpl, Die Deutungen der Quantentheorie, Vieweg, Braunschweig 1984.
4. J.A. Wheeler and W.H. Zurek (eds.), Quantum Theory and Measurement, Princeton University Press, Princeton (New Jersey), 1983.

Bemerkungen

Die Vorlesung wird im Aufbau ähnlich wie die Bücher von **Schwabl**, Schiff und Gasiorowicz sein. Feynman ist sehr originell und interessant, aber unnachahmlich! Die Vorlesungsausarbeitung von Jost ist mathematisch sehr anspruchsvoll. Die Vorlesung folgt *nicht* der geschichtlichen Entwicklung (hierzu: Jammer). Weitere Literatur wird im Laufe der Vorlesung angegeben.
Wichtige Parallel - Vorlesung: "Atome, Moleküle, Kerne."

Kapitel 2

Schwierigkeiten mit der klassischen Mechanik und der Elektrodynamik in der Physik der Atome

Ende des vorigen und Anfang dieses Jahrhunderts gab es bei den Versuchen, atomare Phänomene mittels der klassischen Mechanik und der Maxwell'schen Elektrodynamik zu verstehen, prinzipielle Schwierigkeiten.

Einige markante, die dann zur Quantenmechanik führten, werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

2.1 Hohlraumstrahlung

Hier sei nur ein zusammenfassender Bericht gegeben, Details werden in der Quantenstatistik abgeleitet. Die Wände eines Hohlraums seien auf die (**absolute**) **Temperatur** T gebracht. Die Atome und Moleküle der Wände strahlen elektromagnetische Wellen in den Hohlraum ab. Die Wellen treffen ihrerseits wieder auf die Wände, werden absorbiert oder reflektiert etc. Dabei stellt sich bald ein von T abhängiges (thermodynamisches) Gleichgewicht ein!

Die Strahlung im Innern setzt sich aus elektromagnetischen Schwingungen verschiedener Frequenzen ω zusammen:

1. Elektrische Feldstärke:

$$\vec{E}_\omega(\vec{x}, t) = \Re e \left(\vec{\varepsilon}(\omega) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \right),$$

\vec{k} : Wellenvektor (zeigt in Ausbreitungsrichtung).

$$\|\vec{k}\| \equiv +(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)^{1/2} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega(\vec{k})}{c},$$

λ : Wellenlänge ; c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,

$$\text{Transversalität : } \vec{k}(\omega) \cdot \vec{\varepsilon} = 0.$$

2. Magnetische Feldstärke:

$$\vec{B}_\omega(\vec{x}, t) = \left(\frac{\vec{k}}{\omega} \right) \times \vec{E}_\omega.$$

Die zur Frequenz ω gehörige Energiedichte ist:

$$w_\omega(\vec{x}, t) = \frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}_\omega^2 + \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}_\omega^2.$$

Das "Gleichgewicht" beinhaltet eine Mittelung über die Zeit t :

$$u_\omega(\vec{x}) := \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau w_\omega(\vec{x}, t) dt.$$

Frage: Welche Eigenschaften hat u_ω ?
Speziell, wie hängt u_ω von der Temperatur T ab?

Kirchhoff: aus **thermodynamischen** Gründen kann u_ω nicht von \vec{x} abhängen, ferner auch nicht vom Material der Wände, d.h. u_ω ist eine universelle Funktion, die außer von ω nur von T abhängt.

Wien: ebenfalls aus **thermodynamischen** Gründen kann $u_\omega(T)$ nur die Form

$$u_\omega(T) = \omega^3 f(\omega/T),$$

haben¹, wobei f eine zunächst noch unbekannte Funktion ist.

Problem: Wie sieht f aus?

\vec{E}_ω bzw. (\vec{B}_ω) genügt der Wellengleichung:

$$\frac{1}{c^2} \partial_t^2 \vec{E}_\omega = \Delta \vec{E}_\omega = -\vec{k}^2 \vec{E}_\omega; \quad \partial_t^2 \vec{E}_\omega = -\omega^2 \vec{E}_\omega.$$

Analog wie bei einem akustischen Hohlraumresonator oder bei einer schwingenden Saite bilden die elektromagnetischen Wellen stehende Wellen im Hohlraum. Dabei müssen \vec{E}_{tang} und \vec{B}_{norm} an der Wand verschwinden.

¹Zur Herleitung s. z.B. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 5. Aufl., J.A. Barth, Leipzig 1923, 71-90; Jost I, Kapitel I; M. Born, Atomic Physics, 4th ed. Anhang XXVII, Blackie and Sons, London and Glasgow 1946, bzw. 5th ed. (1951), Anhang XXXIII.

Die Anzahl $\Delta N = n(\omega)\Delta\omega$ dieser Wellen im Intervall $\Delta\omega$ kann man abzählen. Man erhält:

$$n(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \text{ (pro Volumen!) .}$$

Wegen $\partial_t^2 \vec{E}_\omega + \omega^2 \vec{E}_\omega = 0$ genügt jede einzelne Welle bei festem ω einer "Oszillator"-Gleichung. Ist $\bar{E}(\omega, T)$ die **mittlere Energie** einer solchen Welle, so hat man

$$u_\omega(T) = n(\omega)\bar{E}(\omega; T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \bar{E}(\omega, T) .$$

Frage: Wie sieht $\bar{E}(\omega, T)$ aus?

Antwort der klassischen Statistischen Mechanik: **die mittlere Energie** eines (harmonischen) Oszillators ist $k_B T$ (k_B : Boltzmannsche Konstante).

Demnach ist (Rayleigh, Jeans):

$$u_\omega(T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T .$$

Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, daß die Formel nur für kleine ω brauchbar ist.

Theoretisch kann diese Formel auch nicht richtig sein, da die Gesamtenergie

$$u(T) = \int_0^\infty u_\omega(T) d\omega$$

divergiert!

Durch Vergleich mit dem Experiment und mittels thermodynamischer Überlegungen fand **Planck** zunächst empirisch die Formel

$$\bar{E}(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} , \hbar = \text{const.}$$

Die theoretische Begründung stammt ebenfalls von Planck:

Nach der statistischen Mechanik ist die Wahrscheinlichkeit $p(E_n)$ dafür, daß sich ein System mit den möglichen Energiewerten $E_0, E_1, \dots, E_n, \dots$ bei gegebener Temperatur T in einem Zustand mit der Energie E_n befindet:

$$p(E_n) = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{i=0}^\infty e^{-E_i/k_B T}} .$$

Für die mittlere Energie $\bar{E}(T)$ erhält man deshalb:

$$\bar{E}(T) = \sum_{n=0}^\infty E_n p(E_n) .$$

Setzt man nun

$$E_n = n\hat{E}, \quad n = 0, 1, \dots; \quad \hat{E} > 0 \text{ fest},$$

so erhält man wegen $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = (1 - e^{-x})^{-1}$ (geom. Reihe)

$$\bar{E}(T) = \frac{\hat{E}}{e^{\hat{E}/k_B T} - 1}$$

und somit den richtigen Ausdruck für $\bar{E}(T)$, falls $\hat{E} = \hbar\omega$.

Man bekommt also den experimentell richtigen Ausdruck für die "spektrale" Energieverteilung $u_\omega(T)$ der Hohlraumstrahlung, falls man annimmt, daß die Energie der elektromagnetischen Wellen bei vorgegebener Frequenz nur ein ganzzahliges Vielfaches eines "Elementarquantums" $\hbar\omega$ sein kann.

Diese Annahme ist von der klassischen Physik (Mechanik, Elektrodynamik) nicht zu rechtfertigen. (Planck selbst hat das jahrelang versucht!)

Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} \hbar &= 1.054572 \dots \cdot 10^{-34} \text{ J s} \\ &= 6.582 \dots \cdot 10^{-22} \text{ MeV s} \\ &= 1.055 \dots \cdot 10^{-27} \text{ erg s.} \end{aligned}$$

Die Konstante \hbar hat die Dimension einer Wirkung. Das "Plancksche Wirkungsquantum" ist definiert als $h = 2\pi\hbar$. (\hbar ist bequemer für die Quantenmechanik.) Bei einer Wellenlänge von 6000 Å (ngström), $1\text{Å} = 10^{-10}$ m, (entspricht Licht im sichtbaren Bereich), hat man $\hbar\omega \approx 3.3 \times 10^{-12}$ erg, d.h. eine Lichtquelle von 100 Watt emittiert

$$\frac{100 \times 10^7}{3.3 \times 10^{-12}} \approx 3 \times 10^{20} \text{ "Lichtquanten" / sek.}$$

Für die Gesamtenergie $u = \int_0^\infty u_\omega d\omega$ erhält man

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

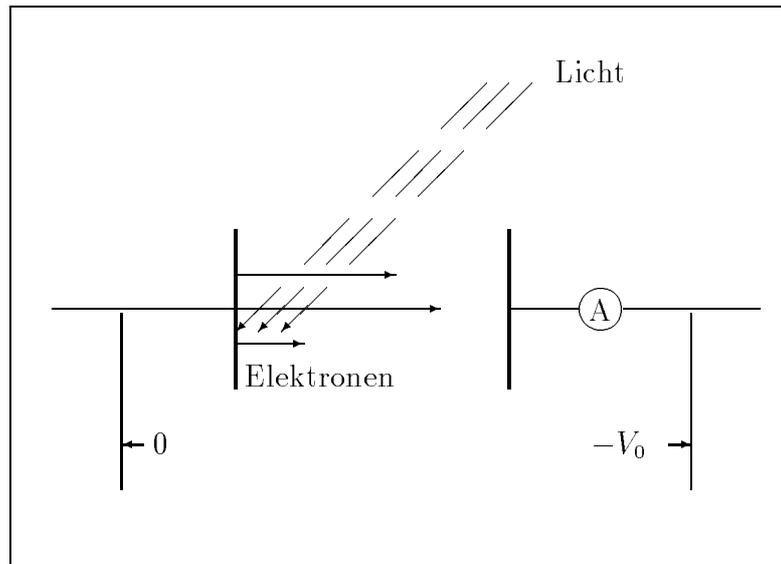
Mit $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ und $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ bekommt man das **Stefan - Boltzmannsche Gesetz** :

$$u(T) = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4.$$

Mehr dazu in der Quantenstatistik!

2.2 Photoelektrischer Effekt

Läßt man Licht auf eine Metallplatte(-elektrode) fallen, so werden Elektronen herausgelöst, deren Energie man durch Abbremsen in einem elektrischen Feld ("Gegenfeld"-Methode) messen und deren Anzahl man durch Strommessung bestimmen kann.



Dabei stellt sich folgendes heraus:

1. Die Energie der Elektronen ist **unabhängig** von der **Intensität** des Lichtes, aber eine **lineare Funktion seiner Frequenz** ω .
2. Elektronen werden nur emittiert, falls die Frequenz des Lichtes oberhalb einer bestimmten Schwelle liegt. Die Grenzfrequenz hängt von der Art des Metalles ab.
3. Die **Größe** des **Photostromes** durch \textcircled{A} , d.h. die **Anzahl** der Elektronen, ist proportional zur **Intensität** des Lichtes.

Dieser Effekt ist im Rahmen der klassischen Elektrodynamik nicht zu verstehen: Die Energie sollte proportional zur Intensität ($\frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}_\omega^2 + \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}_\omega^2$) des Lichtes sein. Erklärung durch **Einstein**: Das Licht besteht aus Teilchen (Quanten) mit der Energie $\hbar\omega$, falls das Licht die ("Kreis-") Frequenz ω hat. Trifft ein solches Lichtquant auf die Metalloberfläche, so kann es durch Zusammenstoß mit einem Elektron seine Energie auf dieses übertragen. Ist A die "Austrittsarbeit" des Elektrons für das betreffende Metall, so hat man die Energiebilanz:

$$\frac{1}{2} m_e \vec{v}_e^2 + A = \hbar\omega .$$

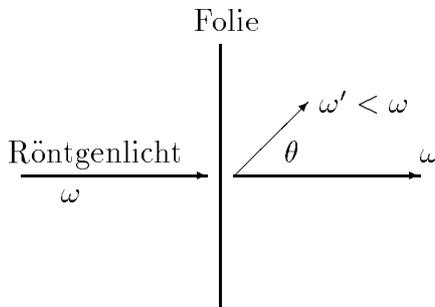
m_e : Masse des Elektrons ; \vec{v}_e : Geschwindigkeit des Elektrons.

A hat die Größenordnung eV ($1 \text{ eV} = 1.602177 \dots \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

Die Intensität des Lichtes ist proportional der Anzahl der Lichtquanten= "Photonen", d.h. je mehr Photonen auf das Metall fallen, desto mehr Elektronen werden herausgelöst.

2.3 Compton - Effekt

Dieser Effekt ist ein unmittelbarer Ausdruck der Teilchennatur des Lichtes: Läßt man Röntgenstrahlen senkrecht auf eine dünne Metallfolie fallen, so werden nach der klassischen Elektrodynamik die Elektronen in der Folie zu Schwingungen ange-regt, deren Frequenz die **gleiche** ist wie die des Röntgenlichtes.



Die Elektronen sollten dann als schwin-gende Dipole Röntgenlicht **gleicher** Frequenz wieder abstrahlen, und zwar unabhängig von der Richtung θ (s. Skizze). Tatsächlich beobachtet man (**Compton**) folgendes: Die Frequenz des Lichtes hinter der Folie nimmt mit wachsendem θ ab!

Erklärung: **Man betrachte den Prozeß als elastischen Stoß zwischen Pho-tonen und Elektronen**, die sich vor dem Stoß in Ruhe befinden!

Allgemein gilt zunächst: ist $E(\vec{p})$ die kinetische Energie eines Teilchens, so ist seine Geschwindigkeit durch

$$\vec{v} := \text{grad}_p E(\vec{p}) = \left(\frac{\partial}{\partial p_1} E, \frac{\partial}{\partial p_2} E, \frac{\partial}{\partial p_3} E \right)$$

definiert. Beispiele:

$$\begin{aligned} \text{"Nichtrelativistisch":} \quad E &= \frac{\vec{p}^2}{2m}; \\ \vec{v} &= \text{grad}_p E = \frac{\vec{p}}{m}. \\ \text{relativistisch:} \quad E(\vec{p}) &= +c(\vec{p}^2 + m^2 c^2)^{\frac{1}{2}}. \\ \vec{v} &= \text{grad}_p E(\vec{p}) = \frac{\vec{p} c^2}{E} = \frac{\vec{p} c}{(\vec{p}^2 + m^2 c^2)^{\frac{1}{2}}}. \end{aligned}$$

Für Licht ist $\|\vec{v}\| = c$, d.h. es muß $m_{\text{Photon}} = 0$ sein; die Ruhemasse des Photons verschwindet!

Aus $E = \|\vec{p}\| c$ und $E = \hbar \omega$ folgt dann $\|\vec{p}\| = \hbar \omega / c$, und da der Ausbreitungs-vektor \vec{k} die gleiche Richtung wie \vec{p} hat, so ergibt sich

$$\boxed{\vec{p}_{\text{Photon}} \equiv \vec{p}_\gamma = \hbar \vec{k}, \quad \|\vec{k}\| = 2\pi / \lambda .}$$

Ist \vec{p}_γ der Impuls des Photons ("γ"-Quants) vor dem Stoß mit dem Elektron, \vec{p}_γ' sein Impuls nach dem Stoß und \vec{p}_e' der Impuls des Elektrons nach dem Stoß, so lauten Energie- und Impulssatz:

$$\begin{aligned} \hbar\omega + m_e c^2 &= \hbar\omega' + (m_e^2 c^4 + (\vec{p}_e')^2 c^2)^{\frac{1}{2}}, \\ \vec{p}_\gamma &= \vec{p}_\gamma' + \vec{p}_e', \\ m_e &: \text{ Ruhemasse des Elektrons.} \end{aligned}$$

Aus der ersten Gleichung folgt:

$$\begin{aligned} m_e^2 c^4 + (\vec{p}_e')^2 c^2 &= (\hbar\omega - \hbar\omega' + m_e c^2)^2 \\ &= (\hbar\omega - \hbar\omega')^2 + 2m_e c^2 (\hbar\omega - \hbar\omega') + m_e^2 c^4, \end{aligned}$$

andererseits ergibt der Impulssatz:

$$\begin{aligned} (\vec{p}_e')^2 = (\vec{p}_\gamma - \vec{p}_\gamma')^2 &= (\hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}')^2 \\ &= \frac{\hbar^2 \omega^2}{c^2} + \frac{\hbar^2 \omega'^2}{c^2} - 2 \frac{\hbar\omega}{c} \frac{\hbar\omega'}{c} \cos \theta. \end{aligned}$$

Einsetzen ergibt:

$$\hbar\omega\omega'(1 - \cos \theta) = m_e c^2 (\omega - \omega'),$$

oder, mit $\lambda = 2\pi c/\omega$,

$$\lambda' - \lambda = \frac{2\pi\hbar}{m_e c} (1 - \cos \theta),$$

d.h. die Wellenlänge des abgelenkten Lichtes ist umso größer, je größer der Streuwinkel θ wird. **Das Licht hat also ganz eindeutig Teilcheneigenschaften** (Impuls, Energie, etc.).

Man kann das "Rückstoß"-Elektron in Koinzidenz mit dem Photon messen (Geiger, Bothe). Die Größe $\lambda_c(e) = \hbar/m_e c = 3.861593 \dots \cdot 10^{-13} m$ bezeichnet man als **Compton-Wellenlänge des Elektrons**.

2.4 Das Bohrsche Atommodell

Streuversuche mit α - Teilchen und Atomen (Geiger, Marsden u.a.) hatten folgendes Atommodell (Rutherford) nahegelegt:

Die Atome bestehen aus einem nahezu punktförmigen positiven Kern (Radien $\leq 10^{-15} m$), um den die Elektronen in relativ weitem Abstand (Radius ca. $10^{-10} m$) "kreisen".

Dieses Modell konnte die Streuexperimente gut erklären (Rutherfordsche Streuformel), führte aber zu prinzipiellen Schwierigkeiten bei den Spektren: Beschleunigte

Ladungen strahlen nach der Elektrodynamik elektromagnetische Strahlung ab, deren Intensität proportional zum Quadrat der Beschleunigung ist. **Die "kreisenden" Elektronen müßten also ständig strahlen und in ca. 10^{-10} sek in den Kern "fallen"; d.h. die Atome wären demnach instabil.**

Einen **vorläufigen** Ausweg aus dieser Schwierigkeit fand Bohr für wasserstoffartige Atome mit den beiden folgenden Postulaten:

1. Die Beziehung $E = n \hbar \omega$ für die Energien des atomaren harmonischen Oszillators läßt sich im Rahmen von **Winkel- und Wirkungsvariablen** (s. Mechanik-Skriptum vom WS 94/95) folgendermaßen interpretieren: Mittels der Wirkungsvariablen

$$I = \oint p(x, E) dx, \quad p(x, E) = \sqrt{m(2E - bx^2)},$$

des harmonischen Oszillators kann man die Energie auch in der Form

$$E = \omega \frac{I}{2\pi}$$

schreiben, d.h. quantentheoretisch gilt

$$\boxed{\frac{I}{2\pi} = n \hbar.}$$

Nun ist bei einem rotationssymmetrischen Potential die zum ebenen Polwinkel ϕ gehörige Wirkungsvariable die Größe $2\pi \ell$, wobei ℓ der Drehimpuls. Dies legt die folgende Annahme nahe: Der Drehimpuls ℓ der Elektronen auf ihren Bahnen um den Kern ist ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar :

$$\boxed{\ell = n \hbar, \quad n = 0, 1, 2, \dots}$$

Speziell für ein Elektron auf einer *Kreisbahn* vom Radius r bedeutet dies:

$$\boxed{\ell = m_e v r = n \hbar.}$$

Ist Ze die Ladung des Kerns, so wirkt auf das Elektron die Coulomb - Kraft vom Betrage $Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$. Mechanische Stabilität herrscht, falls diese Kraft gleich der Zentrifugalkraft ist:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{l^2}{m_e r^3} = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e r^3}.$$

Es folgt:

$$\boxed{\begin{aligned} r_n &= \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{Ze^2 m_e}, & v_n &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n \hbar}, \\ \text{und für die Energie } E &= \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} : \\ E_n &= -\frac{1}{2} m_e c^2 \frac{(\alpha Z)^2}{n^2}, & \alpha &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}. \end{aligned}}$$

Die vom Maßsystem unabhängige dimensionslose **Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante** α hat den Zahlenwert $1/(137.035\dots)$.

2. Auf den Bahnen r_n strahlt das Elektron keine Energie ab. Strahlung findet dagegen statt, falls das Elektron von einem Niveau E_{n_2} zu einem Niveau $E_{n_1} < E_{n_2}$ "springt", und zwar wird dabei Licht mit der Frequenz $\omega = (E_{n_2} - E_{n_1})/\hbar$ abgestrahlt.

Diese Annahme ergibt unmittelbar die **Balmersche Formel** für die Spektrallinien des Wasserstoff - Atoms:

$$\omega = \frac{1}{\hbar} \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Die Postulate 1 und 2 sind nicht aus der Mechanik und Elektrodynamik begründbar! Erst die Existenz des Wirkungsquantums \hbar macht die Stabilität der Atome möglich! Man hat

$$a_0 := r_1(Z = 1) = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} = \frac{1}{\alpha} \lambda_c(e) = 0.529177\dots \text{Å} : \text{Bohrscher Radius.}$$

Das Bohrsche Modell gerät in Schwierigkeiten bei Mehrelektronen-Problemen und bei nichtperiodischen Bewegungen.

Eine Bestätigung der Existenz von "diskreten" Energie-Niveaus der Atome erhält man u.a. auch von den Elektronen-Streuversuchen von Franck und Hertz.

2.5 Materiewellen

Beim Licht hat man die fundamentale Beziehung

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

zwischen Welleneigenschaften (ω, \vec{k}) auf der einen und den Teilcheneigenschaften (E, \vec{p}) auf der anderen Seite.

Hypothese (**de Broglie**): Umgekehrt sollte man dann auch allen Teilchen Welleneigenschaften zuschreiben können, wobei

$$\omega = \frac{1}{\hbar} E, \quad \vec{k} = \frac{1}{\hbar} \vec{p},$$

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \text{ oder } E = c(\vec{p}^2 + m^2 c^2)^{\frac{1}{2}}.$$

Beispiel: Elektronen. Wird ein Elektron aus der Ruhe auf die Geschwindigkeit $\vec{v} = \vec{p}/m$ gebracht, indem man es eine Potentialdifferenz U durchlaufen läßt, so hat man nach dem Energiesatz:

$$\frac{\vec{p}^2}{2m_e} = eU; \quad \text{und mit } \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad \|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

$$\frac{1}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \hbar^2 = eU, \text{ bzw.}$$

$$\lambda_e = \frac{2\pi\hbar}{(2m_e eU)^{\frac{1}{2}}}$$
$$\approx \left(\frac{150}{U} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ \AA}, \quad U \text{ in Volt .}$$

Die "de Broglie"-Wellenlänge λ_e der Elektronen ist also eine Funktion der durchlaufenen Spannung U . Bei $U = 10^2, 10^3$ Volt, liegt λ_e in der Größenordnung von Röntgenstrahlen. Experimente mit Elektronenstrahlen (analog zu den Röntgenspektrometern mit Hilfe von Kristallen als Beugungsgittern) haben ergeben, daß man Elektronen (und ebenso anderen atomaren Teilchen) Welleneigenschaften zuschreiben muß: man hat z.B. Interferenzen, Beugungserscheinungen etc. beobachtet.² Da $\lambda \sim (1/m)^{1/2}$, so spielt der Wellenaspekt bei makroskopischen Massen keine Rolle.

²Ausführliche Beispiele: s. Vorlesung "Atome, Moleküle, Kerne."

Kapitel 3

Die Schrödinger - Gleichung

Die in Kapitel 2 erwähnten Phänomene (und viele weitere!) zeigen, daß "Wellen Teilcheneigenschaften haben und umgekehrt". Dabei sind für freie Teilchen bzw. Wellen die Größen Energie $E(\vec{p})$ und Impuls \vec{p} auf der Teilchenseite mit den Größen Kreisfrequenz $\omega(\vec{k})$ und Wellenvektor \vec{k} auf der Wellenseite durch die fundamentalen Beziehungen

$$\boxed{E = \hbar\omega, \vec{p} = \hbar\vec{k}}$$

verknüpft. Ausgehend von Wellenvorgängen, kann man mit ihrer Hilfe zur *Schrödinger-Gleichung* kommen:

3.1 Gruppengeschwindigkeit von Wellenpaketen

Wellen werden (wie in der Optik!?) in der Quantenmechanik mittels komplexer Zahlen beschrieben.

Ebene Wellen:

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\vec{x}, t) &= A(\vec{k})e^{-i(\omega(\vec{k})t - \vec{k} \cdot \vec{x})}; \\ A(\vec{k}) &: \text{Amplitude,} \\ \omega t - \vec{k} \cdot \vec{x} &: \text{Phase.}\end{aligned}$$

Falls $|A| = +[(\Re e A)^2 + (\Im m A)^2]^{\frac{1}{2}} \neq 0$, so ist die Welle überall im Raum vorhanden. Räumlich begrenzte Wellenzüge, sog. **Wellenpakete**, bekommt man durch Überlagerung von ebenen Wellen mit verschiedenen \vec{k} und $\omega(\vec{k})$.

Einfaches Beispiel: Es seien $\psi_{\mathbf{k}_1}(\vec{x}, t)$ und $\psi_{\mathbf{k}_2}(\vec{x}, t)$ zwei ebene Wellen mit nur wenig verschiedenen Wellenvektoren \vec{k}_i . Wir nehmen an, daß $\vec{k}_i = (k_i, 0, 0)$, die Ausbreitung also in x_1 -Richtung stattfindet, und setzen $x_1 = x$. Die Überlagerung (Superposition) der beiden Wellen ergibt:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}, t) = A_1 e^{-i(\omega_1 t - k_1 x)} + A_2 e^{-i(\omega_2 t - k_2 x)}$$

Es sei $A_1 = A_2 = A$. Ferner setzen wir:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= \bar{\omega} + \Delta\omega, & \omega_2 &= \bar{\omega} - \Delta\omega; \\ k_1 &= \bar{k} + \Delta k, & k_2 &= \bar{k} - \Delta k,\end{aligned}$$

und bekommen:

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}}(\vec{x}, t) &= A \left(e^{-i[(\bar{\omega} + \Delta\omega)t - (\bar{k} + \Delta k)x]} + e^{-i[(\bar{\omega} - \Delta\omega)t - (\bar{k} - \Delta k)x]} \right) \\ &= A \left[e^{-i(t\Delta\omega - x\Delta k)} + e^{+i(t\Delta\omega - x\Delta k)} \right] \cdot e^{-i(\bar{\omega}t - \bar{k}x)} \\ &= 2A \cos(t\Delta\omega - x\Delta k) e^{-i(\bar{\omega}t - \bar{k}x)} .\end{aligned}$$

Interpretation: durch Superposition der ebenen Wellen $\psi_{\mathbf{k}_1}, \psi_{\mathbf{k}_2}$ entsteht ein Wellenzug, mit der mittleren Frequenz $\bar{\omega}$, dem Wellenvektor $\bar{\vec{k}}$ und der "modulierten" Amplitude $\tilde{A} = 2A \cos(t\Delta\omega - x\Delta k)$. Die neue Amplitude \tilde{A} ist eine Funktion von \vec{x} und t . Sie ist maximal für $t\Delta\omega - x\Delta k = n\pi; n = 0, \pm 1, \dots$ und verschwindet für $t\Delta\omega - x\Delta k = (2n + 1)\frac{\pi}{2}; n = 0, \pm 1, \dots$.

Die "Bewegung" des durch $t\Delta\omega - x\Delta k = 0$ gegebenen Maximums von \tilde{A} ist durch

$$\tilde{x}(t) = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} t$$

charakterisiert. Im Limes $\Delta k \rightarrow 0$ wird daraus

$$\tilde{x}(t) = \frac{\partial\omega}{\partial k} t ,$$

oder, im 3 - dimensionalen Fall,

$$\boxed{\tilde{\vec{x}} = (\text{grad}_{\mathbf{k}} \omega(\vec{k})) t ,}$$

d.h. ein Maximum der superponierten Welle wandert mit der Geschwindigkeit

$$\boxed{\vec{v}_g := \text{grad}_{\mathbf{k}} \omega(\vec{k})}$$

durch den Raum. Man bezeichnet diese Geschwindigkeit als **Gruppengeschwindigkeit** des Wellenzuges (Wellenpaketes).

Wegen $E = \hbar\omega, \vec{p} = \hbar\vec{k}$ kann man auch

$$\boxed{\vec{v}_g = \text{grad}_{\mathbf{p}} E(\vec{p}) = \vec{v}}$$

schreiben. D. h. **die Gruppengeschwindigkeit eines Wellenpaketes ist gleich der "mechanischen" Geschwindigkeit der zugeordneten Teilchen!** Dies ist ein weiterer wichtiger Zusammenhang zwischen Wellen- und Teilcheneigenschaften.

Bemerkung: die Ausbreitung der Wellenphase $\bar{\omega}t - \bar{k}x$ ist durch $\bar{\omega}t - \bar{k}x = \text{const.}$ charakterisiert; die "Phasengeschwindigkeit" ist also durch $\bar{\omega}/\bar{k}$ gegeben. Sie ist von geringer physikalischer Bedeutung!

Verallgemeinerung:

Im allgemeinen enthält ein Wellenzug (Wellenpaket) unendlich viele Frequenzen:

$$\boxed{\psi(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3k g(\vec{k}) e^{-i(\omega(\vec{k})t - \vec{k} \cdot \vec{x})} .}$$

Die (komplexwertige) Funktion $g(\vec{k})$ gibt an, mit welchem Gewicht die einzelnen ebenen Wellen $\psi_{\mathbf{k}}(\vec{x}, t)$ an dem Wellenpaket "beteiligt" sind.

Beispiel: Gaußsches Wellenpaket für den eindimensionalen Fall:

$$g(k) = e^{-\alpha(k - k_0)^2}, \quad \alpha > 0.$$

Die Funktion $g(k)$ beschreibt eine Gaußsche Verteilung, die bei $k = k_0$ konzentriert ist. Die Breite der Verteilung ist durch den Parameter α charakterisiert. Das Wellenpaket lautet:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\alpha(k - k_0)^2} e^{-i(\omega(k)t - kx)}.$$

Spezialfälle für $\omega(k)$ sind :

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{1}{\hbar} \frac{1}{2m} (\hbar k)^2 = \frac{\hbar}{2m} k^2, \\ \omega &= \frac{1}{\hbar} c ((\hbar k)^2 + m^2 c^2)^{\frac{1}{2}} = c \left(k^2 + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Die Entwicklung von $\omega(k)$ um $k = k_0$ ergibt:

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\omega}{dk^2} \right|_{k=k_0} (k - k_0)^2 + \dots$$

Da die Verteilung um $k = k_0$ konzentriert ist, brechen wir die Entwicklung nach dem zweiten Glied ab (für $\omega = \frac{\hbar}{2m} k^2$ ist die Formel exakt!).

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0} &= v_g : \text{Gruppengeschwindigkeit} \\ \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\omega}{dk^2} \right|_{k=k_0} &= \beta = \text{const.} \quad \left(= \frac{\hbar}{2m} \text{ für } \omega = \frac{\hbar}{2m} k^2 \right). \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für ψ :

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\alpha(k - k_0)^2} \\ &\quad e^{-i[\omega(k_0)t + v_g(k - k_0)t + \beta(k - k_0)^2t - kx]}, \end{aligned}$$

Mittels Variablen-Substitution : $\tilde{k} = k - k_0$ folgt:

$$\psi(x, t) = e^{-i(\omega(k_0)t - k_0x)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{k} e^{-\alpha\tilde{k}^2 - i\beta t\tilde{k}^2} e^{i\tilde{k}(x - v_g t)}.$$

Nun ist (s. Übungen!).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\gamma y^2} e^{-iuy} = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} e^{-\frac{1}{4\gamma} u^2}.$$

Diese Formel gilt auch für komplexe γ , $\Re e \gamma > 0$, so daß wir insgesamt zu folgendem Resultat gelangen:

$$\psi(x, t) = \left(\frac{\pi}{\alpha + i\beta t} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4(\alpha + i\beta t)}(x - v_g t)^2} e^{-i(\omega(k_0)t - k_0 x)} .$$

Interpretation: das Wellenpaket $\psi(x, t)$ ist eine Welle mit der Phase $\omega(k_0)t - k_0 x$ und der ortsabhängigen Amplitude

$$A_G(x, t) = \left(\frac{\pi}{\alpha + i\beta t} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4(\alpha + i\beta t)}(x - v_g t)^2} ,$$

d.h.

$$|A_G(x, t)|^2 = A_G A_G^* = \left(\frac{\pi^2}{\alpha^2 + \beta^2 t^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha(x - v_g t)^2}{2(\alpha^2 + \beta^2 t^2)}} .$$

Die "Intensität" $|\psi(x, t)|^2 = |A_G|^2$ ist also wieder eine Gaußsche Verteilung:

1. Bei festem t ist $|\psi(x, t)|^2$ maximal, falls $x = v_g t$, d.h. dort, wo sich nach der klassischen Mechanik ($x(t) = vt$) das Teilchen befinden sollte. Das Maximum wandert mit der Geschwindigkeit v_g .
2. Für $t = 0$ ist

$$|\psi(x, 0)|^2 = \frac{\pi}{\alpha} e^{-\frac{x^2}{2\alpha}} ,$$

andererseits gilt

$$|g(k)|^2 = e^{-2\alpha(k - k_0)^2} = e^{-\left[\frac{k - k_0}{(2\alpha)^{-1/2}} \right]^2} .$$

Wir definieren $\delta k := 1/\sqrt{2\alpha}$ als die "**Breite**" des **Gaußschen Wellenpaketes im k -Raum** (ist $k - k_0 = \delta k$, so ist $|g(k)|^2$ auf den e -ten Teil abgefallen) und $\delta x(0) = \sqrt{2\alpha}$ als **Breite des Wellenpaketes im Ortsraum zur Zeit $t=0$** . Zwischen $\delta x(0)$ und δk gilt die Beziehung

$$(\delta k)(\delta x(0)) = 1 .$$

Je schmaler also ein Wellenpaket im k -Raum ist (d.h. je schmaler die Spektrallinie ist), um so breiter ist das Wellenpaket im Ortsraum und umgekehrt. Und da $p = \hbar k$, so folgt daraus

$$(\delta p)(\delta x(0)) = \hbar .$$

Je genauer man also den Impuls eines Teilchens kennt ("Unschärfe δp), desto weniger genau kann man seinen Ort x angeben ("Unschärfe δx). Das Produkt der Unschärfen ist durch \hbar gegeben (Heisenbergsche Unschärferelation). Mehr hierzu später!

Für $t \neq 0$ bekommt man statt $\sqrt{2\alpha}$ die zeitabhängige Breite $\sqrt{2\alpha}(1 + \frac{\beta^2 t^2}{\alpha^2})^{1/2} > \sqrt{2\alpha}$, d.h. das Wellenpaket "zerfließt" im Laufe der Zeit! Diese Aussage gilt - wie wir sehen werden - für beliebige Wellenpakete. Sie bedeutet, daß die Wellenfunktion **nicht die Materieverteilung eines Teilchens** beschreiben kann, denn erfahrungsgemäß zerfließen Elektronen, Protonen und Atome nicht.

(Nach **Born** ist $|\psi(x, t)|^2$ vielmehr als Wahrscheinlichkeitsdichte zu interpretieren, s. weiter unten.)

Literatur zur Fourier-Transformation:

1. M.J. Lighthill,
Einführung in die Theorie der Fourier-Analysis;
BI- Hochschultaschenbuch 139, Mannheim 1966.
(Sehr elementar!)
2. F. Constantinescu,
Distributionen und ihre Anwendung in der Physik,
Teubner, Stuttgart 1974.
(Kap. 10: Fourier-Transformation)
3. M. Reed and B. Simon,
Fourier-Analysis, Selfadjointness (Methods of Modern Mathematical
Physics, vol. II)
Academic Press, New York etc. 1975.
(Gute Darstellung im Rahmen *des* modernen mehrbändigen Werkes
zur Mathematischen Physik!)
4. E. Hewitt and K. Stromberg,
Real and Abstract Analysis §§16 u. 21,
Springer-Verlag, Berlin etc. 1969.
(Mathematisch anspruchsvoll!)

3.2 Die Schrödinger - Gleichung

Mit $E = \hbar\omega$ und $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ wird aus der ebenen Welle $\psi_{\mathbf{k}}(\vec{x}, t) = Ae^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}$

$$\psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p} \cdot \vec{x})}.$$

Für ein nichtrelativistisches Teilchen hat man $E = \frac{1}{2m}\vec{p}^2$.

Da

$$\partial_t \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) = -\frac{i}{\hbar}E\psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) \quad \text{und}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) \equiv \partial_j \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) = \frac{i}{\hbar}p_j \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t),$$

$$\begin{aligned} \Delta \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) \equiv (\partial_1^2 + \partial_2^2 + \partial_3^2) \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \vec{p}^2 \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t), \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} E \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t), \end{aligned}$$

so genügt $\psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t)$ der (partiellen) Differentialgleichung

$$\boxed{i\hbar \partial_t \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t)}.$$

Ganz analog gilt für das Integral ¹

$$\psi(\vec{x}, t) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} t - \vec{p} \cdot \vec{x} \right)} d^3 p$$

die Gleichung

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

Dies ist die **Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen** (nichtrelativistisch). Bei ihr handelt es sich um eine **lineare** partielle Differentialgleichung in den Zeit- und Ortskoordinaten. Die Linearität trägt dem für die Quantentheorie **fundamentalen Superpositionsprinzip** Rechnung:

Beschreiben ψ_1 und ψ_2 zwei quantentheoretisch mögliche physikalische Zustände, so beschreibt auch die lineare Superposition $c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$, c_i : komplex, einen möglichen physikalischen Zustand.

¹Der Faktor $(2\pi\hbar)^{-3/2}$ ist Konvention.

Man erhält die "freie" Schrödinger-Gleichung formal, indem man in der Beziehung $E = \frac{1}{2m}\vec{p}^2$ folgende Zuordnungen macht:

$$E \rightarrow i\hbar\partial_t \quad , \quad p_j \rightarrow \mathbf{P}_j := \frac{\hbar}{i}\partial_j \quad ,$$

$$\frac{1}{2m}\vec{p}^2 \rightarrow \frac{1}{2m}\vec{\mathbf{P}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta \equiv \mathbf{H}_0 \quad .$$

Die Differential-"Operatoren" $i\hbar\partial_t$ und \mathbf{H}_0 sind auf die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ anzuwenden und aus $E = \frac{1}{2m}\vec{p}^2$ folgt dann die "freie" Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H}_0\psi(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi(\vec{x}, t) \quad .$$

Verallgemeinerung:

Für ein klassisches Teilchen, das sich in einem **Potential** $V(\vec{x})$ (unabhängig von t und \vec{p}) befindet, hat man für die Gesamtenergie $E = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + V(\vec{x})$. Die Verallgemeinerung des obigen "freien" Falles ist dann

$$E \rightarrow \mathbf{H} := \mathbf{H}_0 + V(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(\vec{x}) \quad ,$$

und die zugehörige Schrödinger-Gleichung lautet:

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H}\psi(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi(\vec{x}, t) + V(\vec{x})\psi(\vec{x}, t) \quad .$$

Man beachte, daß auch die Schrödinger-Gleichung *mit* Potential eine *lineare Differentialgleichung* ist, also auch hier das **Superpositionsprinzip** gilt. **Umgekehrt folgt die Linearität der Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen mit Wechselwirkung aus der Forderung nach Gültigkeit des Superpositionsprinzips für Wellenfunktionen!**

Man beachte, daß das Superpositionsprinzip in der Mechanik i.allg. *nicht* gilt, da die (Hamiltonschen) Bewegungsgleichungen i.allg. nicht linear sind!

Bemerkungen:

1. Die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H}_0\psi(\vec{x}, t) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi(\vec{x}, t)$$

ist eine **Folge** der fundamentalen Relationen

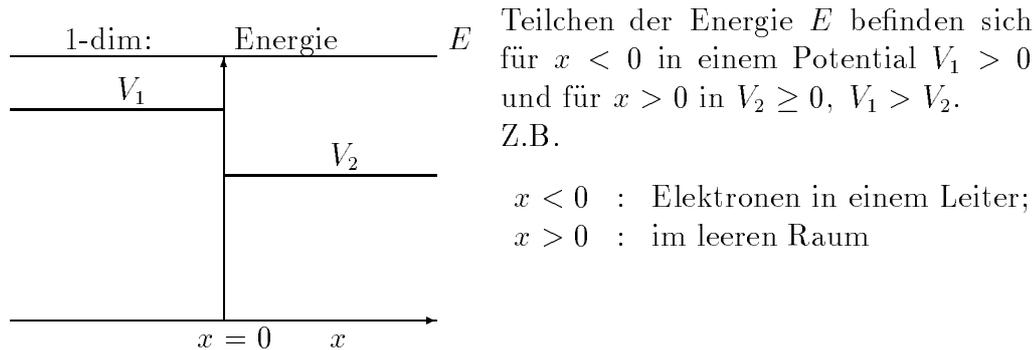
$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

sowie von $E = \frac{1}{2m}\vec{p}^2$.

Die Verallgemeinerung

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}, t)$$

für ein Teilchen in einem **klassischen äußeren Potential** $V(\vec{x})$ kann man sich so **plausibel** machen :



In beiden Fällen sind den Teilchenstrahlen ebene Wellen zugeordnet:

$$\begin{aligned} \psi_j &= A_j e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_j x)}, \quad j = 1, 2, \\ \text{und } p_j &= [2m(E - V_j)]^{\frac{1}{2}}, \\ \text{da } E &= \frac{1}{2m}p_1^2 + V_1 = \frac{1}{2m}p_2^2 + V_2. \end{aligned}$$

Für $x < 0$ bzw. $x > 0$ hat man offenbar die Gleichungen,

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi_1(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_1(x, t) + V_1\psi_1(x, t) \quad \text{bzw.} \\ i\hbar\partial_t\psi_2(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_2(x, t) + V_2\psi_2(x, t). \end{aligned}$$

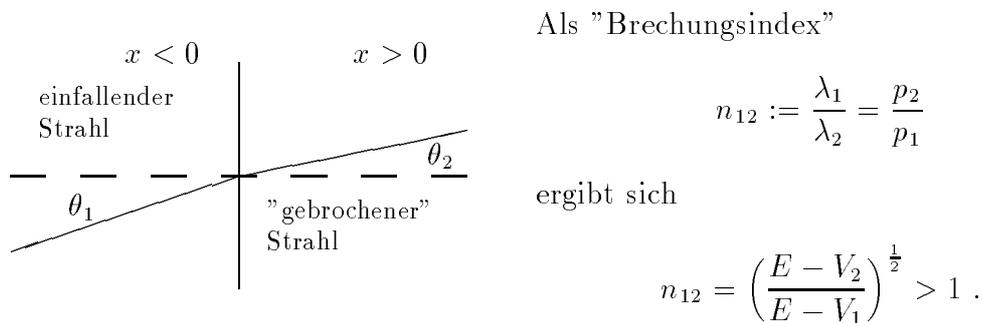
Hat man nun n verschiedene Gebiete mit $V_\nu = \text{const.}; \nu = 1, \dots, n, V_{\nu_1} \neq V_{\nu_2}$, so erhält man für jedes ν eine entsprechende Gleichung wie oben. **Eine naheliegende (aber nicht zwingende!) Verallgemeinerung** für kontinuierliche $V(x)$ ist dann:

$$i\hbar\partial_t\psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(\vec{x}) \right) \psi(x, t)$$

(s. auch Berkeley - Kurs, Bd. 4, Kap.7).

Die eigentliche Bestätigung der Schrödinger - Gleichung erhält man durch Vergleich mit experimentellen Resultaten.

Optische **Interpretation** des obigen Beispielles:



Aus der Wellenoptik hat man das Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = n_{12} \quad \text{oder} \quad p_1 \sin \theta_1 = p_2 \sin \theta_2 ,$$

d.h. die **Tangentialkomponente des Teilchenimpulses ist an der Grenzfläche stetig (Impulssatz)**.

2. **Operatoren** sind nichts anderes als bestimmte Vorschriften, wie Elemente einer vorgegebenen Menge bestimmte Elemente einer anderen Menge (die gleich der ursprünglichen sein kann) zugeordnet werden. Ein anderer Name für derartige Vorschriften ist "Abbildung".

Beispiele:

- (a) Es sei $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ eine feste Basis im \mathbb{R}^2 . Man hat dann

$$\vec{x} = x_1 \mathbf{e}_1 + x_2 \mathbf{e}_2 \leftrightarrow \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \mathbf{x} .$$

Jede Matrix

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

definiert eindeutig eine Abbildung $\mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ durch die Vorschrift

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_\mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} \quad \text{für alle } \mathbf{x} \in \mathbb{R}^2 .$$

Hier ist \mathbf{A} ein **Matrix - Operator**.

- (b) Es sei $\mathcal{F} := \{f_1(x), \dots, f_n(x), x \in \mathbb{R}\}$ eine Menge von komplexwertigen Funktionen auf der reellen Achse, die bestimmte Eigenschaften haben. Z.B. seien die $f_\nu(x)$ quadratintegrierbar:

$$\int_{\mathbb{R}} dx |f_\nu(x)|^2 < \infty .$$

- Die Vorschrift $f_\nu(x) \rightarrow x^2 f_\nu(x)$ definiert den **"Multiplikations - Operator"** x^2 ; Man beachte, daß häufig $x^2 f_\nu(x) \notin \mathcal{F}$: so braucht z.B. $x^2 f_\nu(x)$ nicht mehr quadratintegrabel zu sein!

- Die Vorschrift $f_\nu(x) \rightarrow \frac{d}{dx}f_\nu(x)$, falls $f_\nu \in C^1$ (= Menge der 1-mal stetig differenzierbaren Funktionen), definiert den ” **Differential-Operator**” $\frac{d}{dx}$. Auch hier stimmt die Bildmenge nicht mit der Urbildmenge C^1 überein!
- Die Vorschrift $f_\nu(x) \rightarrow f_\nu^*(x)$ definiert den Operator ”**Komplexe Konjugation**” **K**.

Anmerkungen:

- (a) Die Beispiele zeigen, daß es bei einem Operator wesentlich ist, die zugehörige ”Urbild-Menge” = **Definitionsbereich** und ”Bild-Menge” = **Wertebereich** anzugeben .
- (b) • Der Matrix-Operator **A** ist ein **linearer Operator**, d.h. sind $\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)} \in \mathbb{R}^2$, $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$, so gilt $\lambda_1 \mathbf{x}^{(1)} + \lambda_2 \mathbf{x}^{(2)} \in \mathbb{R}^2$ und

$$\mathbf{A} \cdot (\lambda_1 \mathbf{x}^{(1)} + \lambda_2 \mathbf{x}^{(2)}) = \lambda_1 (\mathbf{A} \cdot \mathbf{x}^{(1)}) + \lambda_2 (\mathbf{A} \cdot \mathbf{x}^{(2)}) .$$

- Ebenso gilt: falls $f_1(x), f_2(x) \in C^1$, dann ist, mit $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$

$$\frac{d}{dx} (\lambda_1 f_1(x) + \lambda_2 f_2(x)) = \lambda_1 \frac{d}{dx} f_1(x) + \lambda_2 \frac{d}{dx} f_2(x) ,$$

d.h. $\frac{d}{dx}$ ist ebenfalls ein linearer Operator.

- Andererseits gilt für die **komplexe Konjugation K**:

$$\mathbf{K} (\lambda_1 f_1(x) + \lambda_2 f_2(x)) = \lambda_1^* \mathbf{K} f_1(x) + \lambda_2^* \mathbf{K} f_2(x) ,$$

d.h. **K** ist **nicht** linear. Man nennt **K** **antilinear**.

- (c) Operatoren vertauschen im allgemeinen nicht miteinander:

$$\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2 : 2 \times 2 \text{ Matrizen, so gilt i.a. } \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{A}_2 \neq \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{A}_1 .$$

Ferner hat man

$$x \left(\frac{d}{dx} f(x) \right) \neq \frac{d}{dx} (x f(x)) = f(x) + x \left(\frac{d}{dx} f(x) \right) .$$

Das bedeutet

$$\frac{d}{dx} (x f) - x \left(\frac{d}{dx} f \right) = f \quad , \text{ oder } \mathbf{formal}$$

$$\frac{d}{dx} \circ x - x \circ \frac{d}{dx} = \mathbf{1} = \text{Identitätsoperator} .$$

- (d) Der **Schrödinger-Operator** (auch **Hamilton - Operator** genannt, s. später)

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(\vec{x})$$

ist ein **linearer Operator im Raum der Wellenfunktionen** $\psi(\vec{x}, t)$.
Er ist eine Funktion der linearen Differential-Operatoren

$$\mathbf{P}_j : \mathbf{P}_j \psi = \frac{\hbar}{i} \partial_j \psi, \quad j = 1, 2, 3$$

und der Multiplikations-Operatoren

$$\mathbf{Q}_j : \mathbf{Q}_j \psi = x_j \psi, \quad j = 1, 2, 3$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}) = \frac{1}{2m} \vec{\mathbf{P}}^2 + V(\vec{\mathbf{Q}})$$

Die Operatoren \mathbf{P}_j und \mathbf{Q}_k genügen den "Vertauschungs"-Relationen:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_j \mathbf{Q}_k - \mathbf{Q}_k \mathbf{P}_j &= \frac{\hbar}{i} \delta_{jk}, \text{ d.h.} \\ \mathbf{P}_j (\mathbf{Q}_k \psi) - \mathbf{Q}_k (\mathbf{P}_j \psi) &= \begin{cases} \frac{\hbar}{i} \psi & \text{für } j = k \\ 0 & \text{für } j \neq k. \end{cases} \end{aligned}$$

Weitere Eigenschaften der Operatoren $\mathbf{H}, \vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}$ etc. werden später diskutiert.

3.3 Zur Interpretation der Wellenfunktion

Die folgenden Bemerkungen zur Interpretation der Schrödinger-Gleichung sind (sehr) unvollständig!

1. Es sei klassisch $E = \frac{1}{2} \vec{p}^2 + V_0$, $V_0 = \text{const.}$; da die Normierung der Energie (d.h. V_0) willkürlich ist, kann die Frequenz $\omega = E/\hbar$ selbst keine physikalische Bedeutung haben, wohl aber $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$!
2. Für die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ gilt nach **M. Born** folgende Interpretation:

Die Größe

$$w(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2 = \psi^*(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t)$$

ist als **Wahrscheinlichkeitsdichte** zu interpretieren:

Die Wahrscheinlichkeit $w(G, t)$ dafür, das Teilchen zur Zeit t im Gebiet $G \subset \mathbb{R}^3$ zu finden, ist gegeben durch

$$w(G, t) = \int_G d^3x w(\vec{x}, t) .$$

Da das Teilchen irgendwo sein muß, gilt

$$w(\mathbb{R}^3, t) = 1.$$

Dies ist eine zusätzliche Bedingung an die Lösungen der Schrödinger-Gleichung: Zunächst sind nur solche Lösungen zugelassen, für die

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\psi|^2 < \infty$$

gilt.

Es sei $\int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\psi|^2 = N^2 < \infty$, $N > 0$. Wegen der Linearität der Schrödinger-Gleichung ist mit $\psi(\vec{x}, t)$ auch $\frac{1}{N}\psi(\vec{x}, t)$ eine Lösung, so daß man durch Umnormierung immer $\int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\psi|^2 = 1$ erreichen kann.

Beispiel: Nach S. 16 hat man für ein Gaußsches Wellenpaket in drei Dimensionen

$$|A_G(\vec{x}, t = 0)|^2 = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^3 e^{-\frac{\vec{x}^2}{2\alpha}} ,$$

d.h.

$$\int d^3x |A_G(\vec{x}, t = 0)|^2 = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^3 (2\pi\alpha)^{\frac{3}{2}} = N^2 .$$

Demnach bekommt man für das "richtig" normierte Wellenpaket

$$\begin{aligned} \psi_G(\vec{x}, t = 0) &= (2\pi\alpha)^{-\frac{3}{4}} e^{-\frac{\vec{x}^2}{4\alpha}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}_0 \cdot \vec{x}} , \\ w(\vec{x}, t = 0) &= (2\pi\alpha)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\vec{x}^2}{2\alpha}} \end{aligned}$$

und

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x w(\vec{x}, t = 0) = 1 .$$

Frage: Falls $\int_{\mathbb{R}^3} d^3x w(\vec{x}, t) = 1$ für $t = 0$ ist, welchen Wert hat das Integral für $t \neq 0$?

Antwort:

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x w(\vec{x}, t) \text{ ist zeitunabhängig!}$$

BEWEIS: Zunächst gilt

$$\partial_t w(\vec{x}, t) = (\partial_t \psi^*) \psi + \psi^* (\partial_t \psi) .$$

Die Schrödingergleichung ergibt für ψ bzw. ψ^*

$$\partial_t \psi = \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V \right) \psi \quad \text{bzw.} \quad \partial_t \psi^* = -\frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V \right) \psi^*$$

(V ist reell!). Daraus folgt aber

$$\partial_t w(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \Delta \psi - (\Delta \psi^*) \psi) .$$

Allgemein gilt nun

$$f_1 \Delta f_2 - f_2 \Delta f_1 = \text{div} (f_1 \text{grad} f_2 - f_2 \text{grad} f_1) ,$$

so daß wir mit folgender Definition

$$\vec{s} := \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \text{grad} \psi - \psi \text{grad} \psi^*)$$

der **Dichte des "Wahrscheinlichkeits - Stromes"** eine **Kontinuitätsgleichung** erhalten:

$$\partial_t w(\vec{x}, t) + \text{div} \vec{s}(\vec{x}, t) = 0 ,$$

$$w(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2 ,$$

$$\vec{s}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \text{grad} \psi - \psi \text{grad} \psi^*) (\vec{x}, t) .$$

Bezeichnen wir mit $K(a)$ ein Vollkugel vom Radius a und mit $\partial K(a)$ ihre Oberfläche, so erhalten wir unter Verwendung des Gaußschen Satzes:

$$\begin{aligned} \partial_t \int_{\mathbb{R}^3} d^3x w(\vec{x}, t) &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \partial_t w(\vec{x}, t) = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \text{div} \vec{s}(\vec{x}, t) = \\ &= - \lim_{a \rightarrow \infty} \int_{\partial K(a)} d^2 \vec{f} \cdot \vec{s}(\vec{x}, t) \end{aligned}$$

Die Transformation in Kugelkoordinaten führt zu

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x = \int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega w(\vec{x}, t) \quad r = \|\vec{x}\| .$$

Die Bedingung $\int_{\mathbb{R}^3} d^3x w(\vec{x}, t) < \infty$ ist gewährleistet, falls $\int d\Omega w(\vec{x}, t)$ für $r \rightarrow \infty$ mindestens wie $\|\vec{x}\|^{-3-\epsilon}$, $\epsilon > 0$, verschwindet. Dies ist sicher erfüllt, falls $|\psi(\vec{x}, t)|$ für große $\|\vec{x}\|$ wie $\|\vec{x}\|^{-\frac{3}{2}-\epsilon}$ abfällt. Strebt $\|\text{grad}\psi\|$ im Unendlichen ebenfalls mindestens wie $\|\vec{x}\|^{-\frac{3}{2}}$ gegen Null, so verschwindet für große $\|\vec{x}\| = a$ der Betrag der Wahrscheinlichkeits-Stromdichte $\|\vec{s}(\vec{x}, t)\|$ mindestens wie $a^{-3-\epsilon}$. Das heißt aber

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \int_{\partial K(a)} d^2\vec{f} \cdot \vec{s}(\vec{x}, t) = 0$$

und somit

$$\partial_t \int_{\mathbb{R}^3} d^3x w(\vec{x}, t) = 0,$$

Q. E. D.

Beispiel: Für

$$\psi_G(\vec{x}, t = 0) = (2\pi\alpha)^{-\frac{3}{4}} e^{-\frac{\vec{x}^2}{4\alpha}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}_0 \cdot \vec{x}}$$

bekommt man

$$\vec{s}(\vec{x}, t = 0) = \frac{\vec{p}_0}{m} w(\vec{x}, t = 0) = \vec{v}_g w(\vec{x}, t = 0).$$

Bemerkung: Für eine ebene Welle

$$\psi_{\mathbf{p}}(\vec{x}, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p} \cdot \vec{x})}, \quad A = \text{const.},$$

hat man

$$\begin{aligned} w(\vec{x}, t) &= |A|^2 = \text{const.}, \\ \vec{s}(\vec{x}, t) &= \frac{\vec{p}}{m} |A|^2; \end{aligned}$$

d.h. die Kontinuitätsgleichung $\partial_t w + \text{div} \vec{s} = 0$ ist erfüllt, aber es ist

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x w(\vec{x}, t) = |A|^2 \int_{\mathbb{R}^3} d^3x = \infty.$$

Die ebenen Wellen sind also nicht auf $w(\mathbb{R}^3, t) = 1$ normierbar; sie erstrecken sich bis ins Unendliche. Mehr hierzu später!

Ist $\psi(\vec{x}, t)$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung (mit Potential $V(\vec{x})$), so können wir bezüglich \vec{x} Fourier-transformieren:

$$\psi(\vec{x}, t) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{x}},$$

mit der Umkehrung

$$\tilde{\psi}(\vec{p}, t) := (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3x \psi(\vec{x}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{x}} .$$

Einsetzen in die Gleichung

$$\int d^3x \psi^*(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t) = 1$$

ergibt:

$$\begin{aligned} 1 &= \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{x}} = \\ &= \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}, t) (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3x \left(\psi(\vec{x}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{x}} \right)^* = \\ &= \boxed{\int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}, t)\tilde{\psi}^*(\vec{p}, t) = 1 .} \end{aligned}$$

(Wir haben bei den obigen Rechnungen stillschweigend angenommen, daß alle Integrale existieren und die Vertauschung der Integrationsreihenfolgen erlaubt ist.) Analog zu $w(\vec{x}, t)$ kann man

$$\boxed{\tilde{w}(\vec{p}, t) = |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2}$$

als **Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum** interpretieren.

Wichtig: $\tilde{w}(\vec{p}, t)$ ist **nicht** die Fourier - Transformierte von $w(\vec{x}, t)$!

3. Es seien a_1, \dots, a_n die möglichen Meßwerte einer Größe A . Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung den Wert a_ν zu finden, sei w_ν , wobei $\sum_{\nu=1}^n w_\nu = 1$. Dann definiert man als **Mittel - bzw. Erwartungswert von A** die Zahl

$$\boxed{\bar{A} \equiv \langle A \rangle = \sum_{\nu=1}^n a_\nu w_\nu .}$$

Analog definiert man als Erwartungswert (zur Zeit t) der Ortskoordinate x_j , $j = 1, 2, 3$:

$$\boxed{\langle \mathbf{Q}_j \rangle (t) = \int d^3x x_j w(\vec{x}, t) .}$$

Beispiel: Für das Gaußsche Wellenpaket

$$\hat{\psi}_G(\vec{p}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\alpha}{\hbar^2}(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}$$

ist

$$\begin{aligned}\psi_G(\vec{x}, t) &= (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3p \hat{\psi}_G(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} t - \vec{p} \cdot \vec{x} \right)} \\ &= \left(\frac{\alpha}{2\pi \left(\alpha + i \frac{\hbar}{2m} t \right)^2} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\left(\vec{x} - \frac{\vec{p}_0 t}{m} \right)^2}{4 \left(\alpha + \frac{i\hbar}{2m} t \right)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\vec{p}_0^2}{2m} t - \vec{p}_0 \cdot \vec{x} \right)}.\end{aligned}$$

Weiter hat man

$$\begin{aligned}w(\vec{x}, t) &= \left(\frac{\alpha}{2\pi\gamma} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha \left(\vec{x} - \frac{\vec{p}_0 t}{m} \right)^2}{2\gamma}}, \quad \text{mit} \\ \gamma := \gamma(t) &= \alpha^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2} t^2;\end{aligned}$$

und für das zugehörige $\tilde{w}(\vec{p}, t)$ gilt

$$\tilde{w}(\vec{p}, t) = \left(\frac{2\alpha}{\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2\alpha}{\hbar^2} (\vec{p} - \vec{p}_0)^2}.$$

Somit erhält man

$$\langle x_j \rangle (t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3x x_j \left(\frac{\alpha}{2\pi \left(\alpha^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2} t^2 \right)} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha \left(\vec{x} - \frac{\vec{p}_0 t}{m} \right)^2}{2 \left(\alpha^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2} t^2 \right)}}.$$

Mit $\gamma(t) = \alpha^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2} t^2$ und der Variablen - Substitution $\vec{y} = \vec{x} - \frac{\vec{p}_0}{m} t$ ist schließlich

$$\langle x_j \rangle (t) = \left(\frac{\alpha}{2\pi\gamma(t)} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3y \left(y_j + \frac{1}{m} (p_0)_j t \right) e^{-\frac{\alpha \vec{y}^2}{2\gamma(t)}}.$$

Da der Term mit y_j eine ungerade Funktion in y_j ist, verschwindet er. Man erhält als Ergebnis:

$$\langle x_j \rangle (t) = \frac{1}{m} (p_0)_j t \int d^3x w(\vec{x}, t) = \frac{1}{m} (p_0)_j t; \quad \text{d.h.}$$

$$\langle \vec{Q} \rangle (t) = \langle \vec{x} \rangle (t) = \frac{1}{m} \vec{p}_0 t = \vec{v}_g t ;$$

das ist die Bewegung eines freien Teilchens!

Analog bekommt man für den Mittelwert des Impulses eines Teilchens (auch bei $V(\vec{x}) \neq 0$!):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{P}_j \rangle (t) = \langle p_j \rangle (t) &= \int d^3 p p_j \tilde{w}(\vec{p}, t) = \int d^3 p p_j \tilde{\psi}(\vec{p}, t) \tilde{\psi}^*(\vec{p}, t) \\ &= \int d^3 p \tilde{\psi}(\vec{p}, t) p_j (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3 x \psi^*(\vec{x}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \\ &= \int d^3 x \psi^*(\vec{x}, t) (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3 p p_j \tilde{\psi}(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \\ &= \boxed{\langle \mathbf{p}_j \rangle (t) = \int d^3 x \psi^*(\vec{x}, t) \frac{\hbar}{i} \partial_j \psi(\vec{x}, t) .} \end{aligned}$$

Nach Konstruktion ist das letzte Integral reell, was sich auch direkt nachweisen läßt:

$$\begin{aligned} \langle p_j \rangle^* &= \int d^3 x \psi \left(\frac{\hbar}{i} \partial_j \psi \right)^* \\ &= -\frac{\hbar}{i} \left[\int d^3 x \partial_j (\psi \psi^*) - (\partial_j \psi) \psi^* \right] \\ &= \langle p_j \rangle - \frac{\hbar}{i} \int d^3 x \partial_j (\psi \psi^*) . \end{aligned}$$

Nun ist

$$\int d^3 x \partial_j (\psi \psi^*) = \int_{x_k \neq x_j} d^2 x (\psi \psi^*) \Big|_{x_j=-\infty}^{x_j=\infty} = 0 ,$$

da $|\psi| \rightarrow 0$ für $\|\vec{x}\| \rightarrow \infty$. Also haben wir

$$\langle p_j \rangle^* = \int d^3 x \left(\frac{\hbar}{i} \partial_j \psi \right) \psi^* = \langle p_j \rangle .$$

Verallgemeinerung: Es sei $F(\vec{x})$ eine Funktion von \vec{x} und $G(\vec{u})$ ein Polynom in \vec{u} mit reellen Koeffizienten, dann gilt für den Erwartungswert von F bzw. G :

$$\begin{aligned} \langle F(\vec{Q}) \rangle &= \int d^3 x F(\vec{x}) w(\vec{x}; t) , \\ \langle G(\vec{P}) \rangle &= \int d^3 x \psi^*(\vec{x}, t) G\left(\frac{\hbar}{i} \text{grad}\right) \psi(\vec{x}, t) . \end{aligned}$$

Beispiel:

$$G(\vec{u}) = \frac{1}{2m} \vec{u}^2, \quad G\left(\frac{\hbar}{i} \text{grad}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta ,$$

$$\text{d.h. } u_j \rightarrow \mathbf{P}_j = \frac{\hbar}{i} \partial_j .$$

Offenbar gilt $\langle G(\vec{\mathbf{P}}) \rangle = \int d^3 p G(\vec{p}) \tilde{w}(\vec{p}, t)$. (Es wird vorausgesetzt, daß alle Integrale existieren!).

Ist $F(\vec{x})$ ebenfalls ein Polynom, so hat man

$$\langle F(\vec{x}) \rangle = \langle F(\vec{\mathbf{Q}}) \rangle = \int d^3 p \tilde{\psi}^*(\vec{p}, t) F(i\hbar \text{grad}_{\vec{p}}) \tilde{\psi}(\vec{p}, t) .$$

Der Beweis wird mittels Fourier-Transformation geführt.

Man sagt, der Operator \mathbf{Q}_j habe im Ortsraum eine Darstellung als Multiplikations - Operator : $\mathbf{Q}_j \psi(\vec{x}, t) = x_j \psi(\vec{x}, t)$ und im Impulsraum eine Darstellung als Differential - Operator: $\mathbf{Q}_j \tilde{\psi}(\vec{p}, t) = i\hbar \partial_{p_j} \tilde{\psi}(\vec{p}, t)$. Entsprechend ist \mathbf{P}_j Differential-Operator im Ortsraum und Multiplikations - Operator im Impulsraum.

4. Bei Wahrscheinlichkeits - Aussagen ist nicht nur der Mittelwert wichtig, sondern auch die mittlere Abweichung davon.

Hat A die Meßwerte a_1, \dots, a_n und den Mittelwert $\langle A \rangle$, so definiert man als **mittleres Schwankungsquadrat** $(\Delta A)^2$, $\Delta A = +[(\Delta A)^2]^{\frac{1}{2}}$ die Größe:

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \sum_{\nu=1}^n (a_{\nu} - \langle A \rangle)^2 w_{\nu} \\ &= \sum_{\nu=1}^n (a_{\nu}^2 - 2 \langle A \rangle a_{\nu} + \langle A \rangle^2) w_{\nu} \\ &= \sum_{\nu=1}^n a_{\nu}^2 w_{\nu} - \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \geq 0 . \end{aligned}$$

Analog sind die mittleren Schwankungen bzw. Unschärfen $\Delta x_j, \Delta p_j$ bzw. $\Delta \mathbf{Q}_j, \Delta \mathbf{P}_j$ folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} (\Delta x_j)^2 &= \int d^3 x (x_j - \langle x_j \rangle)^2 w(\vec{x}, t) \\ &= \langle (\mathbf{Q}_j - \langle \mathbf{Q}_j \rangle)^2 \rangle = (\Delta \mathbf{Q}_j)^2 , \\ (\Delta p_j)^2 &= \int d^3 x \psi^*(\vec{x}, t) \left(\frac{\hbar}{i} \partial_j - \langle p_j \rangle \right)^2 \psi(\vec{x}, t) \\ &= \int d^3 p (p_j - \langle p_j \rangle)^2 \tilde{w}(\vec{p}, t) \\ &= \langle (\mathbf{P}_j - \langle \mathbf{P}_j \rangle)^2 \rangle = (\Delta \mathbf{P}_j)^2 . \end{aligned}$$

Mit Δx_j ist die positive Wurzel von $(\Delta x_j)^2$ gemeint.

Beispiel: Wir betrachten wieder das Gaußsche Wellenpaket

$$\begin{aligned} w(\vec{x}, t) &= \left(\frac{\alpha}{2\pi\gamma(t)} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha \left(\vec{x} - \frac{\vec{p}_0}{m} t \right)^2}{2\gamma(t)}} \\ \gamma(t) &= \alpha^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2} t^2 \\ \langle x \rangle &= \frac{\vec{p}_0}{m} t. \end{aligned}$$

Dann ist

$$\begin{aligned} (\Delta x_j)^2 &= \int d^3x \left(x_j - \frac{(p_0)_j t}{m} \right)^2 w(\vec{x}, t) \\ &= \left(\frac{\alpha}{2\pi\gamma(t)} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_j \left(x_j - \frac{(p_0)_j t}{m} \right)^2 e^{-\frac{\alpha \left(x_j - \frac{(p_0)_j t}{m} \right)^2}{2\gamma(t)}} \\ &= \left(\frac{\alpha}{2\pi\gamma(t)} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy_j (y_j)^2 e^{-\frac{\alpha (y_j)^2}{2\gamma(t)}} \\ &= -2\gamma \left(\frac{\alpha}{2\pi\gamma(t)} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} dy_j e^{-\frac{\alpha (y_j)^2}{2\gamma}} \\ &= -2\gamma \left(\frac{\alpha}{2\pi\gamma(t)} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{\alpha}{2\pi\gamma(t)} \right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\gamma}{\alpha}. \end{aligned}$$

Das heißt

$$\boxed{\Delta x_j = \sqrt{\alpha} \left(1 + \frac{\hbar^2}{4\alpha^2 m^2} t^2 \right)^{\frac{1}{2}} \geq \sqrt{\alpha}.}$$

Analog erhält man

$$\begin{aligned} (\Delta p_j)^2 &= \int d^3p [p_j - (p_0)_j]^2 \tilde{w}(\vec{p}, t), \\ &\text{mit} \\ \tilde{w}(\vec{p}, t) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2\alpha}{\hbar^2} (\vec{p} - \vec{p}_0)^2}. \end{aligned}$$

Ausrechnen wie oben ergibt:

$$(\Delta p_j)^2 = \frac{\hbar^2}{4\alpha}, \quad \text{also} \quad \boxed{\Delta p_j = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\hbar}{2}}.$$

Zwischen Δp_j und Δx_j besteht demnach die **Heisenbergsche Unschärfe-Relation**:

$$\boxed{(\Delta x_j) \cdot (\Delta p_j) \geq \frac{1}{2} \hbar}$$

Später wird gezeigt, daß diese Relation auch für $V(\vec{x}) \neq 0$ gilt:

$$\begin{aligned} (\Delta \mathbf{Q}_j) \cdot (\Delta \mathbf{P}_j) &\geq \frac{1}{2} \hbar ; \\ (\Delta \mathbf{Q}_j)^2 &= \langle (\mathbf{Q}_j - \langle \mathbf{Q}_j \rangle)^2 \rangle , \\ (\Delta \mathbf{P}_j)^2 &= \langle (\mathbf{P}_j - \langle \mathbf{P}_j \rangle)^2 \rangle . \end{aligned}$$

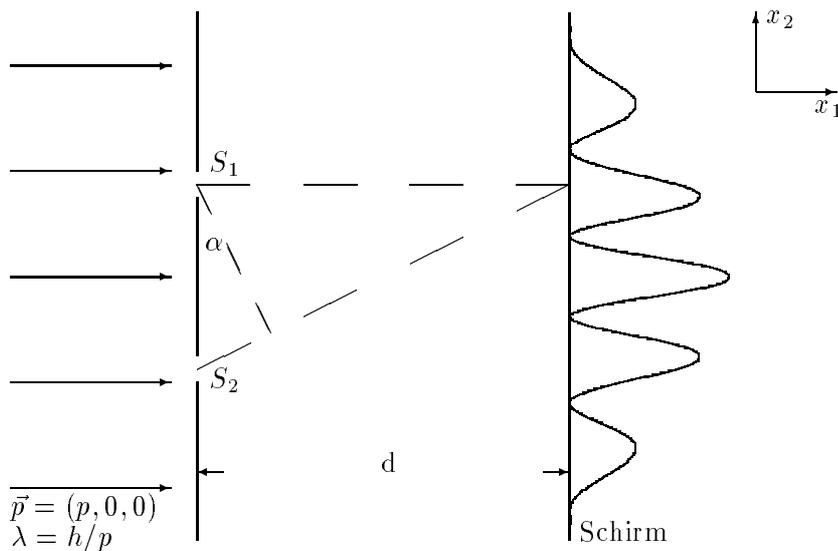
Die Unschärfe-Relation folgt aus der Beziehung

$$\mathbf{P}_j \mathbf{Q}_j - \mathbf{Q}_j \mathbf{P}_j = \frac{\hbar}{i} .$$

(Beweis später!)

Folgerung: **Bei einem quantenmechanischen System lassen sich Orts- und Impulsvariable nie gleichzeitig beliebig scharf messen. Dem Produkt der Unschärfen ist durch die Relation $(\Delta x_j) \cdot (\Delta p_j) \geq \hbar/2$ eine untere Schranke gesetzt!**

Beispiel: Beugung eines monochromatischen Elektronenstrahles an zwei Spalten:



Von links fällt eine ebene Welle der Frequenz $\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{1}{2m} \vec{p}^2 \right)$, $\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \vec{p}$

auf eine Blende mit den Spalten S_1 und S_2 , die sich im Abstand a voneinander befinden. Die Spalte sind kohärente Quellen für die Wellen

$$A_1 e^{-i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{x})} \quad \text{und} \quad A_2 e^{-i(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{x})},$$

die sich hinter der Blende superponieren:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}, t) &= A_1 e^{-i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{x})} + A_2 e^{-i(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{x})}, \\ \|\vec{k}_1\| &= \|\vec{k}_2\| = \frac{2\pi}{\lambda}. \end{aligned}$$

Die zugehörige Intensität (unnormierte Wahrscheinlichkeitsdichte) ist

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + \Re e \left(2A_1 A_2^* e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{x}} \right).$$

Der letzte Term ist verantwortlich für die Interferenzen auf dem Schirm. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Maxima bei Winkeln α_n auftreten, für die

$$a \sin \alpha_n = n\lambda$$

gilt. Die Abstände der Maxima betragen

$$d \sin \alpha_{n+1} - d \sin \alpha_n = \frac{d\lambda}{a}.$$

Hält man einen der Spalte zu, so verschwindet das zugehörige A_i und ebenso das Interferenzbild. Dies war die Beschreibung des Systems im **Wellen - "Bild"**.

Im **Teilchen - "Bild"** weiß man nicht, durch welchen Spalt ein Elektron geflogen ist, d.h.:

$$\Delta x_2 \approx a,$$

andererseits haben die Elektronen hinter der Blende im allgemeinen eine Impulskomponente in x_2 - Richtung, die ebenfalls nicht genau bekannt ist. Δp_2 ist in etwa:

$$\Delta p_2 \gtrsim p \sin \alpha_1 = \frac{p\lambda}{a} = \frac{2\pi\hbar}{a} = \frac{h}{a},$$

d.h.

$$(\Delta x_2) \cdot (\Delta p_2) \gtrsim h > \frac{1}{2}\hbar.$$

Bemerkungen:

- (a) Die Tatsache, daß "Elektronen" mit Impuls \vec{p} unter bestimmten Umständen (s. Beispiel) Welleneigenschaften zeigen, wobei $\vec{k} = \frac{1}{\hbar}\vec{p}$, $\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$,

führt dazu, daß bestimmte Teilcheneigenschaften - vor allem die Lokalisierbarkeit - "unscharf" werden, und zwar derart, daß $\Delta x_j \geq \frac{\hbar}{2\Delta p_j}$. Wellen- und Teilcheneigenschaften sind zueinander komplementär (**N. Bohr**).

- (b) Will man bei dem Doppelspalt - Experiment beispielsweise die Teilcheneigenschaften schärfer erfassen, indem man mißt, ob ein Elektron durch S_1 oder S_2 gegangen ist, so braucht man dazu eine Messung, bei der $\Delta x_2 \ll a$. Dies impliziert, daß $\Delta p_2 \geq \frac{\hbar}{2\Delta x_2} \gg \frac{\hbar}{a}$ gilt (z.B. $\Delta x_2 = \frac{a}{10}$; und $\frac{\Delta p_2}{p_2} = \frac{\Delta p_2 \lambda}{\hbar 2\pi} \gg \frac{\lambda}{a} = \sin \alpha_1$). Durch die Ortsmessung ist die Impuls - Unschärfe derart groß geworden, daß die Richtungen $\alpha_1, \dots, \alpha_n, \dots$ maximaler Interferenz "verwaschen" werden: das Interferenzmuster verschwindet.

- (c) Die "Intensität" $|\psi(\vec{x}, t)|^2$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einer kleinen Umgebung von \vec{x} aufzufinden: deshalb bezeichnet man die Schrödinger - Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ als **Wahrscheinlichkeits - Amplitude**.

Wichtig: in obigem Beispiel sind die Amplituden ψ_1 und ψ_2 zu addieren, um $|\psi|^2$ zu bekommen, **nicht** $|A_1|^2$ und $|A_2|^2$!

- (d) Verringert man die Intensität der einfallenden Elektronenstrahlen so, daß immer nur **ein** Elektron in der Apparatur ist, so findet man trotzdem (nach einiger Zeit) auf dem Schirm wieder ein Beugungsbild!! Man kann die hereinkommenden Elektronen in der Ebene des Beugungsbildes **zählen**, indem man dort sehr viele Zähler aufbaut, von denen dann jeder **einzelne** auf **je ein Elektron anspricht** (Idealisierung).

Kapitel 4

Die stationäre Schrödinger - Gleichung für eindimensionale Systeme

Ist das Potential $V(\vec{x})$ von der Zeit t unabhängig, so kann man nach Lösungen der Form

$$\boxed{\psi(\vec{x}, t) = \sigma(t)u(\vec{x})}$$

suchen (Separation der Variablen). Einsetzen ergibt:

$$i\hbar u(\vec{x}) \frac{d}{dt} \sigma(t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta u(\vec{x}) + V(\vec{x})u(\vec{x}) \right] \sigma(t) .$$

Dividiert man durch $\sigma(t)u(\vec{x}) \neq 0$, so erhält man

$$\boxed{i\hbar \frac{1}{\sigma(t)} \frac{d\sigma(t)}{dt} = \frac{1}{u(\vec{x})} \mathbf{H}u(\vec{x}), \quad \mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\vec{x}) .}$$

Da die linke Seite eine Funktion der unabhängigen Variablen t , die rechte Seite eine Funktion der unabhängigen Variablen \vec{x} ist, so muß

$$i\hbar \frac{1}{\sigma(t)} \frac{d\sigma(t)}{dt} = E = \text{const.} \quad \text{sein, d.h.,}$$

$$\boxed{\sigma(t) = C e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \quad C = \text{const.}}$$

Andererseits gilt:

$$\boxed{\mathbf{H}u(\vec{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta u(\vec{x}) + V(\vec{x})u(\vec{x}) \right) = E u(\vec{x})}$$

Dies ist die zeitunabhängige oder "stationäre" Schrödinger - Gleichung.

Die stationäre Schrödinger - Gleichung hat die Form einer **Eigenwert-Gleichung**:

Ist \mathbf{A} eine $n \times n$ - Matrix in einem n -dimensionalen Vektorraum, und \vec{v} ein n -dimensionaler Vektor mit der Eigenschaft $\mathbf{A}\vec{v} = a\vec{v}$, $a \in \mathbb{R}$, so heißt a ein Eigenwert von \mathbf{A} und \vec{v} ein Eigenvektor von \mathbf{A} zum Eigenwert a : $\vec{v} = \vec{v}_a$.

Analog ist $u(\vec{x}) = u_E(\vec{x})$ "Eigenfunktion" des Schrödinger-Operators \mathbf{H} zum "Eigenwert" E .

Sind

$$\sigma_j(t) = C_j e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t} \quad \text{und} \quad u_{E_j}(\vec{x}) \quad j = 1, 2,$$

zwei Lösungen $\psi_j(\vec{x}, t) = \sigma_j(t) u_{E_j}(\vec{x})$ von

$$i\hbar \partial_t \psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H} \psi(\vec{x}, t),$$

so ist auch ihre Summe $\psi_1(\vec{x}, t) + \psi_2(\vec{x}, t)$ eine Lösung.

Allgemein: Sind $-\infty < B \leq E_1, \dots, E_\nu, \dots$ diskrete Eigenwerte von \mathbf{H} und $\{E, -\infty < B \leq E < \infty\}$ kontinuierlich verteilte Eigenwerte von \mathbf{H} , so ist bei geeigneten C_ν bzw. $C(E)$, die Konvergenz gewährleisten, auch

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} C_\nu e^{-\frac{i}{\hbar} E_\nu t} u_{E_\nu}(\vec{x}) + \int_B^{\infty} dE C(E) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} u_E(\vec{x})$$

eine Lösung. C_ν und $C(E)$ sind komplexe Zahlen; sie können auch Null sein!

Bemerkung: Die Energie muß nach unten beschränkt sein, da das System sonst nicht stabil ist: $E \geq B > -\infty$.

Einfaches Beispiel für Eigenfunktionen von Differential - Operatoren:

Ist $\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ der Impulsoperator und ist $e_p(x)$ Eigenfunktion von \mathbf{P} zum reellen Eigenwert p , d.h.

$$\mathbf{P} e_p(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e_p(x) = p e_p(x),$$

so sind die Eigenlösungen offenbar $e_p(x) = C e^{\frac{i}{\hbar} p \cdot x}$, $C = \text{const.}$. D.h. **die ebenen Wellen sind Eigenfunktionen des Impuls-Operators \mathbf{P} .**

4.1 Die eindimensionale Potentialstufe

Wir haben als eindimensionales Potential hier

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 \quad \text{für} \quad x < 0 \\ V(x) &= V_0 > 0 \quad \text{für} \quad x > 0. \end{aligned}$$

Die zugehörige (eindimensionale) Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x)u(x) = Eu(x)}$$

$$E \text{ fest ,}$$

d.h.

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V)u(x) .$$

Aus der letzten Gleichung folgt, daß bei stetigem $u(x)$ die 2. Ableitung von u bei $x = 0$ einen **endlichen** Sprung macht, d.h. $\frac{du}{dx}$ ist ebenfalls noch stetig:

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{du}{dx} \Big|_{\epsilon} - \frac{du}{dx} \Big|_{-\epsilon} \right) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx \frac{d}{dx} \left(\frac{du}{dx} \right) \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} -\frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx (E - V)u(x) = 0 , \end{aligned}$$

also gibt es hier die **Randbedingung**: $u(x)$, $\frac{du}{dx}$ sind stetig für $x = 0$!

1. $E > V_0$:

Für $x < 0$ ergibt sich, abgesehen von einer Konstanten, die allgemeine Lösung:

$$\boxed{x < 0 : u(x) = e^{ikx} + R e^{-ikx}, \quad k = \frac{1}{\hbar}(2mE)^{\frac{1}{2}} > 0 ,}$$

$$R = \text{const..}$$

Als zugehörigen "Fluß" $s(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left(u^* \frac{du}{dx} - u \frac{du^*}{dx} \right)$ (Wahrscheinlichkeits - Stromdichte) erhält man:

$$\boxed{s_- = \frac{\hbar k}{m}(1 - |R|^2)}$$

Interpretation: e^{ikx} beschreibt eine von links nach rechts laufende, **einfallende** Welle mit Fluß $\frac{\hbar k}{m} > 0$, $R e^{-ikx}$ beschreibt eine an der Stufe reflektierte Welle mit Fluß $-|R|^2 \frac{\hbar k}{m}$.

Die Lösung für $x > 0$ lautet

$$\boxed{x > 0 : u(x) = T e^{iqx}, \quad q = +\frac{1}{\hbar}[2m(E - V_0)]^{\frac{1}{2}}$$

$$s_+ = \frac{\hbar q}{m}|T|^2 .$$

Die ebenfalls mögliche Lösung e^{-iqx} lassen wir weg, da von rechts keine Welle einfallen soll. $s_+ = \frac{\hbar q}{m}|T|^2$ ist der nach rechts durchlaufende Strom.

Stetigkeit von $u(x)$ bei $x = 0$ ergibt

$$1 + R = T$$

und die Stetigkeit von $\frac{du}{dx}$ bei $x = 0$:

$$ik(1 - R) = iqT .$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$R = \frac{k - q}{k + q} , \quad T = \frac{2k}{k + q} .$$

Damit sind R und T als Funktionen von E und V_0 bekannt. Man rechnet unmittelbar nach, daß

$$\frac{\hbar k}{m}(1 - |R|^2) = \frac{\hbar q}{m}|T|^2 ,$$

$s(x)$ ist also ebenfalls stetig bei $x = 0$.

Bemerkung: im Gegensatz zur **klassischen** Mechanik, wo für $E > V_0$ **kein** Teilchen reflektiert würde, wird hier der Bruchteil $|R|^2$ reflektiert. Für $V_0 \ll E$ gilt $q \rightarrow k$ und $R \rightarrow 0$.

2. $E < V_0$:

Für $x < 0$ hat man als allgemeinste Lösung

$$u(x) = A_1 \sin kx + B_1 \cos kx ,$$

$$k = \frac{1}{\hbar}(2mE)^{\frac{1}{2}} ,$$

und für $x > 0$

$$u(x) = A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x} ,$$

$$\kappa = \frac{1}{\hbar}[2m(V_0 - E)]^{\frac{1}{2}} .$$

Aus physikalischen Gründen kann $u(x)$ für $x > 0$ nicht beliebig groß werden, woraus $B_2 = 0$ folgt. Die Bedingung der Stetigkeit von $u(x)$ für $x = 0$ ergibt

$$A_2 = B_1 ,$$

die Stetigkeit von $\frac{du}{dx}$ in $x = 0$ führt auf

$$A_1 k = -A_2 \kappa .$$

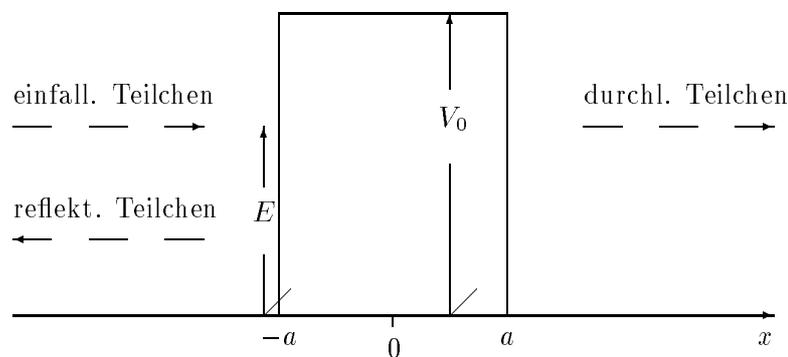
Mit diesen beiden Gleichungen erhält man schließlich:

$$\begin{array}{l} x < 0 : u(x) = A_1 \left(\sin kx - \frac{k}{\kappa} \cos kx \right) , \\ x > 0 : u(x) = -A_1 \frac{k}{\kappa} e^{-\kappa x} . \end{array}$$

Bemerkungen:

- (a) Es ist überall $s(x) = 0$ (stehende Wellen!).
- (b) Man hat $w(x) = |A_1|^2 \frac{k^2}{\kappa^2} e^{-2\kappa x}$ für $x > 0$, d.h. im Gegensatz zum klassischen Fall dringt ein Bruchteil der Teilchen auch in das Gebiet $x > 0$ ein! ("Tunneleffekt", s. später).
- (c) Für $V_0 \rightarrow \infty$ gilt $\frac{k}{\kappa} \rightarrow 0$, also $u(x) = A_1 \sin kx$ für $x < 0$ und $u(x) = 0$ für $x > 0$. Beachte: $\frac{du}{dx}$ hat dann einen Sprung an der Stelle $x = 0$!

4.2 Die Potentialbarriere



Das Potential ist:

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

Von **links** fallen Teilchen mit der Energie $E < V_0$ ein (Annahme!), von denen ein Teil reflektiert wird. Wir haben somit:

$$\begin{aligned} x < -a & : u(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx}, \\ & k = \frac{1}{\hbar}(2mE)^{\frac{1}{2}}; \\ -a < x < a & : u(x) = Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x}, \\ & \kappa = \frac{1}{\hbar}[2m(V_0 - E)]^{\frac{1}{2}}; \\ x > a & : u(x) = Te^{ikx} \text{ (von rechts läuft keine Welle ein).} \end{aligned}$$

Die Stetigkeit von $u(x)$ und $\frac{du}{dx}$ in $x = \pm a$ führt auf folgendes lineare Gleichungssystem für die vier Größen R , A , B und T :

$$\begin{aligned} x = -a & : \begin{aligned} e^{-ika} + Re^{ika} &= Ae^{\kappa a} + Be^{-\kappa a} \\ ik(e^{-ika} - Re^{ika}) &= \kappa(-Ae^{\kappa a} + Be^{-\kappa a}) \end{aligned} \\ x = +a & : \begin{aligned} Ae^{-\kappa a} + Be^{\kappa a} &= Te^{ika} \\ \kappa(-Ae^{-\kappa a} + Be^{\kappa a}) &= ikTe^{ika}. \end{aligned} \end{aligned}$$

Aus den beiden ersten Gleichungen ergibt sich durch Addition und Subtraktion:

$$\begin{aligned} 2Ae^{\kappa a} &= \left(1 - i\frac{k}{\kappa}\right)e^{-ika} + R\left(1 + i\frac{k}{\kappa}\right)e^{ika}, \\ 2Be^{-\kappa a} &= \left(1 + i\frac{k}{\kappa}\right)e^{-ika} + R\left(1 - i\frac{k}{\kappa}\right)e^{ika}, \end{aligned}$$

ebenso aus den beiden letzten Gleichungen:

$$\begin{aligned} 2Ae^{-\kappa a} &= \left(1 - i\frac{k}{\kappa}\right)e^{ika} T, \\ 2Be^{\kappa a} &= \left(1 + i\frac{k}{\kappa}\right)e^{ika} T. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\frac{A}{B} = \frac{\left(1 - i\frac{k}{\kappa}\right)}{\left(1 + i\frac{k}{\kappa}\right)} e^{2\kappa a}.$$

Setzen wir dies in den Quotienten aus den ersten beiden Gleichungen ein, so ergibt sich:

$$R = e^{-2ika} \frac{(\kappa^2 + k^2) \sinh(2\kappa a)}{(k^2 - \kappa^2) \sinh(2\kappa a) + 2i\kappa k \cosh(2\kappa a)}.$$

Aus der ersten und dritten der obigen Gleichungen erhält man:

$$T = e^{-2ika} \frac{2i\kappa k}{(k^2 - \kappa^2) \sinh(2\kappa a) + 2i\kappa k \cosh(2\kappa a)}.$$

Daraus bekommt man folgende Absolutquadrate:

$$\begin{aligned}
 |R|^2 &= \frac{(\kappa^2 + k^2)^2 \sinh^2(2\kappa a)}{(\kappa^2 + k^2)^2 \sinh^2(2\kappa a) + 4\kappa^2 k^2} \\
 |T|^2 &= \frac{4\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)^2 \sinh^2(2\kappa a) + 4\kappa^2 k^2} \\
 \text{d.h.} \quad &|R|^2 + |T|^2 = 1 .
 \end{aligned}$$

Wichtig: Obwohl $E < V_0$ können Teilchen durch die Barriere kommen, wobei vor allem die Größe

$$\kappa a = \frac{1}{\hbar} [2ma^2(V_0 - E)]^{\frac{1}{2}}$$

für den Bruchteil der durchlaufenden Elektronen verantwortlich ist (**Tunneleffekt**). Man betrachte folgende Spezialfälle:

$$\kappa \rightarrow 0 \quad (E \rightarrow V_0), \text{ dann } |T|^2 \rightarrow \frac{1}{1 + a^2 k^2}.$$

Ferner

$$\kappa a \gg 1 : \sinh(2\kappa a) \approx \frac{1}{2} e^{+2\kappa a},$$

d.h.

$$|T|^2 \approx \frac{(4\kappa k)^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-4\kappa a}.$$

Berücksichtigt man in dieser Formel in erster Näherung nur die Exponentialfunktion, so sind die Transmissionskoeffizienten *näherungsweise* multiplikativ, d.h., falls $a = a_1 + a_2$, dann gilt für die zugehörigen Transmissionskoeffizienten

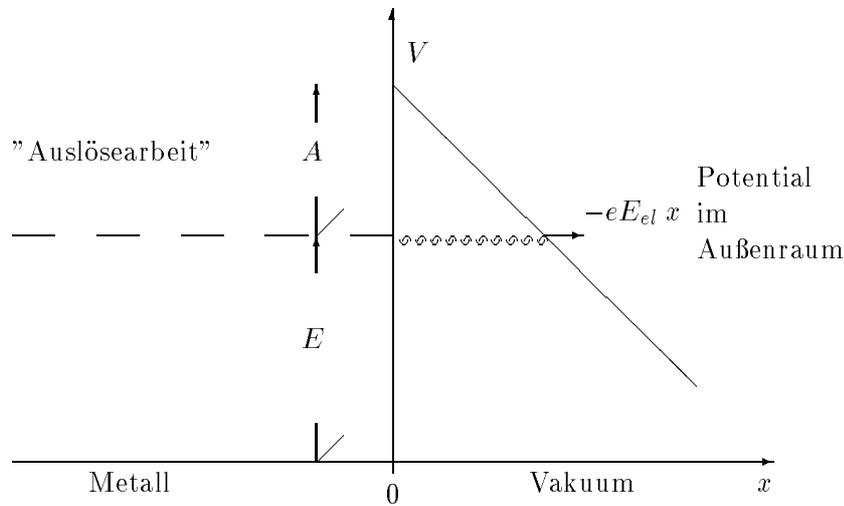
$$|T_a|^2 \approx |T_{a_1}|^2 \cdot |T_{a_2}|^2$$

(Multiplikationssatz der Wahrscheinlichkeiten).

Approximiert man nun einen kontinuierlichen Potentialberg $V(x)$ durch Stufen der Dicke $\Delta x = 2a$, so ergibt sich - abgesehen von einem Normierungsfaktor -

$$|T|^2 \approx e^{-2 \int dx \sqrt{(2m/\hbar^2)(V(x) - E)}}.$$

Der Tunneleffekt ist wichtig bei vielen physikalischen Phänomenen, z.B. beim Kernzerfall sowie bei der "kalten" Emission von Elektronen aus einer Metalloberfläche, die als Kathode dient:



4.3 Der unendlich tiefe Potentialtopf, bzw. der Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

Wir studieren hier den Potentialverlauf

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 \text{ für } -a < x < a, \\ V(x) &= \infty \text{ sonst.} \end{aligned}$$

Aus der letzten Bemerkung in Abschnitt 4.1 folgt, daß $u(a) = 0 = u(-a)$ sein muß! Im Topf selbst hat man

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} u.$$

Falls $E < 0$, $\kappa = \frac{1}{\hbar}(-2mE)^{\frac{1}{2}}$, so hat man die Lösungen

$$u(x) = A_1 e^{\kappa x} + A_2 e^{-\kappa x},$$

mit denen man die Randbedingungen $u(a) = 0 = u(-a)$ jedoch nicht erfüllen kann. Es gibt also keine Lösungen für das Problem mit $E < 0$!

Für $E > 0$ hat man

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = -k^2 u(x), \quad k = \frac{1}{\hbar}(2mE)^{\frac{1}{2}}$$

mit den Lösungen

$$\begin{aligned} u^{(-)}(x) &= A^{(-)} \sin kx, \\ u^{(+)}(x) &= A^{(+)} \cos kx, \\ (-) &: \text{ungerade Funktion in } x, \\ (+) &: \text{gerade Funktion in } x. \end{aligned}$$

Randbedingungen:

$\sin ka = 0$ bedeutet, daß $ka = n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$ sein muß, d.h. nur bestimmte Werte von k (und damit der Energie E) sind mit der Randbedingung vertäglich: "Quantisierung".

Die zulässigen Energiewerte sind

$$E_n^{(-)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Die Normierung der zugehörigen Eigenfunktionen

$$u_n^{(-)} = A^{(-)} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

gemäß $\int_{-a}^a u^*(x) \cdot u(x) dx = 1$ ergibt $A^{(-)} = (a)^{-\frac{1}{2}}$, also

$$u_n^{(-)}(x) = a^{-\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Ferner folgt aus $\cos ka = 0$, daß hier $ka = (n + 1/2)\pi$, $n = 0, 1, 2, \dots$ sein muß, und damit lauten die Energiewerte

$$E_n^{(+)} = \frac{(n + 1/2)^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind :

$$u_n^{(+)} = a^{-\frac{1}{2}} \cos\left[\left(n + 1/2\right) \frac{\pi x}{a}\right], \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Der tiefstmögliche Energiewert - die Grundzustandsenergie - ist

$$E_0^{(+)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

$E = 0$ ist nicht möglich, da dann die Lösung $u(x) = b_1 x + b_0$ den Randbedingungen nur genügt, wenn $b_0 = 0$, $b_1 = 0$.

Die Mittelwerte $\langle x \rangle$ und $\langle p \rangle$ verschwinden. Z.B. ergibt sich

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a} \int_{-a}^a dx \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) x \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = 0$$

da der Integrand antisymmetrisch in x ist. Für das mittlere Schwankungsquadrat $(\Delta p)^2$ gilt somit $(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle$. Da aber $\mathbf{P}^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} = 2m\mathbf{H}$, so folgt

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle_n^{(\pm)} &= 2mE_n^{(\pm)}, \text{ wobei} \\ \langle p^2 \rangle_n^{(\pm)} &= \int_{-a}^a dx u_n^{(\pm)}(x) \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} u_n^{(\pm)}(x) \right) \end{aligned}$$

Ferner erhalten wir für $\langle x^2 \rangle$ mit der Substitution $y = \frac{\pi x}{a}$

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_n^{(-)} &= \frac{1}{a} \int_{-a}^a dx x^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left(\frac{ay}{\pi} \right)^2 \sin^2 ny dy . \end{aligned}$$

Da $\sin^2 \alpha = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\alpha)$, so erhält man nach mehrmaliger partieller Integration

$$\langle x^2 \rangle_n^{(-)} = \frac{a^2}{3} \left(1 - \frac{3}{2\pi^2 n^2} \right) .$$

Das Gesamtergebnis für die ungeraden Eigenfunktionen lautet also:

$$(\Delta p)_n^{(-)} = \frac{n\pi\hbar}{a}; \quad (\Delta x)_n^{(-)} = \frac{a}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{3}{2\pi^2 n^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Analog erhält man mit $\cos^2 \alpha = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\alpha)$:

$$(\Delta p)_n^{(+)} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi\hbar}{a}; \quad (\Delta x)_n^{(+)} = \frac{a}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{3}{2\pi^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Die Unschärfe - Relationen lauten:

$$\begin{aligned} (\Delta x)_n^{(-)} \cdot (\Delta p)_n^{(-)} &= \frac{\hbar}{\sqrt{3}} \left[n^2 \pi^2 - 3/2 \right]^{\frac{1}{2}}, \\ (\Delta x)_n^{(+)} \cdot (\Delta p)_n^{(+)} &= \frac{\hbar}{\sqrt{3}} \left[\left(n + 1/2 \right)^2 \pi^2 - 3/2 \right]^{\frac{1}{2}} . \end{aligned}$$

Bemerkungen

1. Die Energien $E_n^{(\pm)}$ sind umso größer, je größer die Zahl der Nullstellen (sog. Zahl der **Knoten**) der zugehörigen Eigenfunktionen $u_n^{(\pm)}(x)$ im Intervall

$[-a, +a]$ sind.

Interpretation:

$$\begin{aligned} E_n^{(\pm)} = \langle H \rangle_n^{(\pm)} &= \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle_n^{(\pm)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^a dx u_n^{(\pm)*} \frac{d^2}{dx^2} u_n^{(\pm)} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^a dx \frac{du_n^{(\pm)*}}{dx} \frac{du_n^{(\pm)}}{dx} &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^a dx \left| \frac{du_n^{(\pm)}}{dx} \right|^2, \end{aligned}$$

d.h. E_n ist umso größer, je schneller sich $u(x)$ mit x ändert (je größer $\left| \frac{du}{dx} \right|^2$ ist). Die Wellenfunktion $u_{n=0}^{(+)} = a^{-1/2} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right)$ des Grundzustandes hat für $|x| < a$ **keine** Nullstelle.

2. Das **Produkt** der Unschärfen $\Delta x \cdot \Delta p$ hängt nicht von a ab und wächst mit n . Für den **Grundzustand** $u_0^{(+)}$ hat man

$$\boxed{(\Delta x)_0^{(+)} \cdot (\Delta p)_0^{(+)} = \frac{\hbar}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{4}\pi^2 - \frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,568 \hbar > \frac{\hbar}{2},}$$

d.h. die allgemeine Relation $(\Delta \mathbf{P}) \cdot (\Delta \mathbf{Q}) > \frac{\hbar}{2}$ ist gerade erfüllt. Ferner ist $(\Delta x)_0^{(+)} = 0,36 a$, $(\Delta p)_0^{(+)} = \frac{\pi \hbar}{a}$. Da (Δx) nicht größer als $2a$ (Durchmesser des Potentialtopfes) sein kann, **muß** (wegen $(\Delta \mathbf{P}) \cdot (\Delta \mathbf{Q}) > \frac{\hbar}{2}$) die Impulsunschärfe $(\Delta p) \neq 0$ sein! D.h. obwohl die Teilchen in den Zuständen $u_n^{(\pm)}$ "scharfe" Energiewerte $E_n^{(\pm)}$ haben, gilt dies wegen der **endlichen Ausdehnung** des "Kastens" **nicht** für ihre Impulse!

3. Mittels der Beziehungen

$$\begin{aligned} 2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 &= \cos(\alpha_1 + \alpha_2) + \cos(\alpha_1 - \alpha_2), \\ 2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 &= \cos(\alpha_1 - \alpha_2) - \cos(\alpha_1 + \alpha_2), \\ 2 \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 &= \sin(\alpha_1 + \alpha_2) + \sin(\alpha_1 - \alpha_2) \end{aligned}$$

rechnet man leicht nach, daß

$$\boxed{\begin{aligned} \int_{-a}^a dx u_m^{(+)*}(x) u_n^{(+)}(x) &= \delta_{mn} \quad , \quad \int_{-a}^a dx u_m^{(-)*}(x) u_n^{(-)}(x) = \delta_{mn} \quad , \\ \int_{-a}^a dx u_m^{(+)*}(x) u_n^{(-)}(x) &= 0 \quad , \end{aligned}}$$

d.h. **Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten $E_n^{(\pm)}$ sind zueinander "orthogonal"**.

4.4 Die Entwicklung von Funktionen nach einem System von Basisfunktionen

In einem n -dimensionalen (komplexen) Vektorraum $= \{\vec{v}\}$ mit Skalarprodukt $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \equiv g(\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ kann man jeden Vektor \vec{v} eindeutig nach einer vollständigen orthonormalen Basis $\{\vec{e}_\nu, \nu = 1, \dots, n\}$ entwickeln:

$$\vec{v} = \sum_{\nu=1}^n c_\nu \vec{e}_\nu, \quad \|\vec{v}\|^2 = (\vec{v}, \vec{v}) = \sum_{\nu=1}^n |c_\nu|^2,$$

wobei die Koeffizienten $c_\nu = (\vec{e}_\nu, \vec{v})$ sind.

Ganz analog kann man sich fragen, ob und in welchem Sinne man eine Funktion $u(x)$ nach "Basisfunktionen" $f_\nu(x), \nu = 1, \dots, \infty$ (abzählbar!) entwickeln kann. Zu diesem Zweck braucht man zunächst einmal ein Skalarprodukt, mit dem man u.a. Orthogonalität und Norm (= "Länge") von Funktionen definieren kann.

4.4.1 Definition und Eigenschaften des Skalarproduktes

Die Funktionen $u_1(x), u_2(x) \dots$ seien im Intervall $-a \leq x \leq a$ quadratintegrabel, d.h. $\int_{-a}^a dx |u(x)|^2 < \infty$, dann definiert man als Skalarprodukt:

$$(u_1, u_2) := \int_{-a}^a dx u_1^*(x) u_2(x).$$

Die Größe $(u, u)^{\frac{1}{2}} = \|u\|$ bezeichnet man als "**Norm**" der Funktion u bezüglich des Skalarproduktes (u_1, u_2) . Das obige Skalarprodukt hat u.a. folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} (u_1, u_2)^* &= (u_2, u_1); \\ (u_1, \lambda_2 u_2 + \lambda_3 u_3) &= \lambda_2 (u_1, u_2) + \lambda_3 (u_1, u_3). \end{aligned}$$

Ferner folgt aus

$$\begin{aligned} 0 &\leq \int_{-a}^a dx (u_1 + \lambda u_2)^* (u_1 + \lambda u_2) \\ &= (u_1, u_1) + |\lambda|^2 (u_2, u_2) + \lambda^* (u_2, u_1) + \lambda (u_1, u_2) \end{aligned}$$

mit $\lambda = -\frac{(u_2, u_1)}{(u_2, u_2)}$ die **Schwarzsche Ungleichung**:

$$(u_1, u_1)(u_2, u_2) \geq |(u_1, u_2)|^2.$$

Vorsicht:

- In einem n -dimensionalen Vektorraum folgt aus $\|\vec{v}\| = 0$, daß $\vec{v} = 0$, aber aus $\|u\| = 0$ folgt i.a. nicht, daß $u(x) \equiv 0$; es sei z.B. $u(x) = 0$ für $x \in [-a, +a]$ mit Ausnahme von endlich vielen Stellen, an denen $u(x) = 1$, dann hat man $\|u\| = 0$ aber $u \not\equiv 0$. Man sagt auch u sei äquivalent zu 0 ($u \sim 0$), wenn $\|u\| = 0$.
- Ferner sei im n -dimensionalen Vektorraum eine Folge $\{\vec{v}_m\}$ mit $\lim_{m \rightarrow \infty} \|\vec{v}_m\| = 0$, so folgt $\lim_{m \rightarrow \infty} \vec{v}_m = \vec{0}$. Dies gilt jedoch nicht immer bei Funktionen!
Beispiel:

$$u_n(x) = \begin{cases} 1 - n^2 x^2 & \text{für } x^2 \leq \frac{1}{n^2}, \\ 0 & \text{für } x^2 \geq \frac{1}{n^2}, \end{cases}$$

$$x \in [-1, +1].$$

Die Funktionen $u_n(x)$ sind stetig und man hat

$$\begin{aligned} \|u_n\|^2 &= \int_{-1}^1 |u_n(x)|^2 dx = \int_{-\frac{1}{n}}^{+\frac{1}{n}} (1 - n^2 x^2)^2 dx \\ &= x - \frac{2}{3} n^2 x^3 + \frac{1}{5} n^4 x^5 \Big|_{-\frac{1}{n}}^{\frac{1}{n}} = \frac{16}{15n}, \end{aligned}$$

d.h. $\lim_{n \rightarrow \infty} \|u_n\| = 0$; andererseits ist aber

$$\lim_{n \rightarrow \infty} u_n(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x \neq 0 \\ 1 & \text{für } x = 0 \end{cases}$$

Auswege:

- Man beschränke sich auf **gleichgradig** stetige Funktionen.
- Man erweitere den Riemanschen Integralbegriff (Lebesgue, s. mathematische Literatur).

Anmerkung: Zwei Funktionen $u_1, u_2 \not\equiv 0$ heißen orthogonal, wenn ihr Skalarprodukt verschwindet: $(u_1, u_2) = 0$.

n Funktionen u_1, \dots, u_n heißen linear unabhängig, falls aus

$$\sum_{i=1}^n c_i u_i \equiv 0, \quad \text{für alle } x,$$

folgt, daß $c_1 = \dots = c_n = 0$. n zueinander orthogonale Funktionen f_1, \dots, f_n sind immer linear unabhängig, denn aus

$$\sum_{i=1}^n c_i f_i \equiv 0$$

folgt nach Multiplikation mit f_k und Integration

$$c_k (f_k, f_k) = 0, \quad \text{d.h. } c_k = 0, \quad k = 1, \dots, n.$$

4.4.2 Approximation von Funktionen im Mittel

Es sei $\{f_\nu(x)\}$ ein **System von orthonormalen Funktionen**: $(f_\nu, f_\mu) = \delta_{\nu\mu}$. Wir nehmen an, daß die f_ν glatt (d.h. stetig differenzierbar) in $[-a, +a]$ sind. Ist $u(x)$ eine stetige Funktion, und sind $\gamma_1, \dots, \gamma_n$ komplexe Zahlen, so kann man fragen, für welche Wahl der Koeffizienten γ_ν der Ausdruck

$$0 \leq \Delta(\gamma) := \left\| u - \sum_{\nu=1}^n \gamma_\nu f_\nu \right\|^2 = \int_{-a}^a dx \left(u(x) - \sum_{\nu=1}^n \gamma_\nu f_\nu(x) \right)^* \cdot \left(u(x) - \sum_{\nu=1}^n \gamma_\nu f_\nu(x) \right)$$

minimal wird (Methode der kleinsten Quadrate). Umformen ergibt

$$\Delta(\gamma) = (u, u) + \sum_{\nu=1}^n |\gamma_\nu - c_\nu|^2 - \sum_{\nu=1}^n |c_\nu|^2, \text{ wobei}$$

$$c_\nu := (f_\nu, u) = \int_{-a}^a dx f_\nu^*(x) u(x).$$

Man sieht, daß $\Delta(\gamma)$ minimal wird, falls $\gamma_\nu = c_\nu$!

”Beste mittlere quadratische Approximation von u bei vorgegebenen f_1, \dots, f_n .”

$$c_\nu = \int_{-a}^a dx f_\nu^*(x) u(x) \quad : \quad \text{Entwicklungskoeffizient von } u \text{ bzgl. } f_\nu.$$

Da $\Delta(\gamma) \geq 0$, so folgt

$$\|u\|^2 \geq \sum_{\nu=1}^n |c_\nu|^2,$$

und da die linke Seite nicht von n abhängt, so haben wir die **Besselsche Ungleichung**:

$$\|u\|^2 \geq \sum_{\nu=1}^{\infty} |c_\nu|^2,$$

d.h. die Reihe $\sum_{\nu=1}^{\infty} |c_\nu|^2$ konvergiert, falls nur $\|u\|^2 < \infty$.

Definition: Das orthonormale System $\{f_\nu\}$ heißt **vollständig** im Intervall $[-a, +a]$, falls man jede dort stetige (bzw. stückweise stetige, d.h. endlich viele Unstetigkeitsstellen mit endlichen Sprüngen) Funktion **durch Wahl eines geeigneten n im Mittel beliebig genau approximieren kann, d.h. die Zahl**

$$\Delta(\gamma) = \left\| u - \sum_{\nu=1}^n c_\nu f_\nu \right\|^2$$

beliebig klein machen kann. Für ein vollständiges System tritt an die Stelle der Besselschen Ungleichung die Gleichung

$$\|u\|^2 = (u, u) = \sum_{\nu=1}^{\infty} |c_\nu|^2.$$

Wendet man diese Gleichung auf $u^{(1)} \pm u^{(2)}$ sowie auf $u^{(1)} \pm iu^{(2)}$ an, so folgt ¹

$$(u^{(1)}, u^{(2)}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} c_{\nu}^{(1)*} c_{\nu}^{(2)} .$$

Nimmt man nur eine der Funktionen f_{ν} aus dem System heraus, z.B. f_1 , so ist es nicht mehr vollständig, denn dann gilt

$$c_{\nu} = (f_{\nu}, f_1) = 0, \quad \nu = 2, \dots, \quad \text{aber} \quad (f_1, f_1) = 1 !$$

Ferner: aus der Konvergenz im Mittel

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \|u - \sum_{\nu=1}^n c_{\nu} f_{\nu}\|^2 = 0$$

kann man i.a. **nicht** folgern, daß die punktweise Konvergenz gilt, also

$$u(x) = \sum_{\nu=1}^{\infty} c_{\nu} f_{\nu}(x) \quad \text{für jedes } x \in [-a, +a] .$$

Dies ist jedoch der Fall, wenn die letzte Reihe in $[-a, +a]$ gleichmäßig konvergiert, da man dann Integration und Summation vertauschen darf. Also: **die Konvergenz im Mittel ist i.a. nicht gleichbedeutend mit der punktwisen Konvergenz (siehe Seite 47)**. (Die Konvergenz im "Mittel", d.h. bezüglich der Norm $\|u\|$, ist "größer".)

Etwas verallgemeinerte Definition der Vollständigkeit: Ein System $\{g_{\nu}\}$ von Funktionen heißt **vollständig**, falls man jede stückweise stetige Funktion im Mittel, d.h. bezüglich der Norm $\|u\|$, durch eine Linearkombination der g_{ν} beliebig genau approximieren kann.

Bemerkung: ein solches System kann immer orthonormiert werden (siehe die beiden ersten Übungsstunden)!

Wichtig für die Anwendungen ist der folgende **Approximationssatz von Weierstraß**:

Jede im Intervall $[a, b]$ stetige Funktion läßt sich in diesem Intervall gleichmäßig durch Polynome in x approximieren.

Das heißt: die Funktionen $1, x, x^2, x^3, \dots$ bilden im endlichen Intervall $[a, b]$ ein (noch nicht orthonormiertes!) vollständiges System.

4.4.3 Die Vollständigkeit der trigonometrischen Funktionen und Fourier - Reihen

Es sei zur Vereinfachung $a = \pi$ gesetzt. Dann bilden die Funktionen

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \nu x \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \nu x ; \quad \nu = 1, 2, \dots$$

¹Es gilt $(u_1, u_2) = \frac{1}{4} [\|u_1 + u_2\|^2 - \|u_1 - u_2\|^2 + i\|u_1 + iu_2\|^2 - i\|u_1 - iu_2\|^2]$.

ein System orthonormaler Funktionen in Intervall $[-\pi, +\pi]$. Darüber hinaus läßt sich jede Funktion $f(x)$, die im Intervall $[-\pi, +\pi]$ stetig ist und für die $f(-\pi) = f(\pi)$ gilt, gleichmäßig durch trigonometrische Polynome

$$\frac{1}{2}a_0 + \sum_{\nu=1}^n a_{\nu}^{(+)} \cos \nu x + a_{\nu}^{(-)} \sin \nu x$$

approximieren.

BEWEIS: Es sei $\theta = x$ der Polarwinkel in der y_1, y_2 -Ebene mit $y_1 = \rho \cos \theta$ und $y_2 = \rho \sin \theta$. Die Funktion $\tilde{f}(y_1, y_2) = \rho f(\theta)$ ist stetig in der y_1, y_2 -Ebene. Nach dem Approximationssatz von Weierstraß kann sie in einem Quadrat, das den Kreis $\rho = 1$ enthält, durch Polynome in y_1 und y_2 gleichmäßig approximiert werden, d.h. für $\rho = 1$ ist $f(\theta)$ gleichmäßig durch Polynome in $\cos \theta$ und $\sin \theta$ approximierbar. Die Polynome lassen sich dann mittels trigonometrischer Formeln in die obige Form bringen.

Q. E. D.

<p>Es sei</p> $s_n(x) = a_0 f_0 + \sum_{\nu=1}^n \left(a_{\nu}^{(+)} f_{\nu}^{(+)}(x) + a_{\nu}^{(-)} f_{\nu}^{(-)}(x) \right) ,$ <p>wobei</p> $a_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi}^{+\pi} u(x) dx = (f_0, u) , \quad f_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} ,$ $a_{\nu}^{(+)} = (f_{\nu}^{(+)}, u) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\pi}^{+\pi} u(x) \cos \nu x dx ,$ $a_{\nu}^{(-)} = (f_{\nu}^{(-)}, u) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\pi}^{+\pi} u(x) \sin \nu x dx ,$

dann folgt aus dem vorher Gesagten

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|u - s_n\| = 0$$

sowie

$$(u, u) = |a_0|^2 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(|a_{\nu}^{(+)}|^2 + |a_{\nu}^{(-)}|^2 \right) .$$

Darüber hinaus gilt (ohne Beweis) folgender Satz:

Die Funktion $u(x)$ sei stetig im Intervall $[-\pi, +\pi]$ und ferner $u(-\pi) = u(+\pi)$, dann konvergiert die Reihe

$$a_0 f_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(a_{\nu}^{(+)} f_{\nu}^{(+)}(x) + a_{\nu}^{(-)} f_{\nu}^{(-)}(x) \right)$$

gleichmäßig gegen $u(x)$.

Mathematische Literatur:

1. Courant and Hilbert, Methods of Mathematical Physics, Vol I.
2. Hewitt and Stromberg, Real and Abstract Analysis.
Springer Verlag.
(Mathematisch anspruchsvoll, ausführliche Diskussion vom Lebesgue - Integral).

4.5 Nochmal der unendlich tiefe Potentialtopf

Nach den vorigen Abschnitten bilden die Funktionen

$$u_\nu^{(+)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \left[(\nu + 1/2) \frac{\pi x}{a} \right], \quad \nu = 0, 1, \dots$$

und

$$u_\nu^{(-)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \left[\nu \frac{\pi x}{a} \right], \quad \nu = 1, 2, \dots$$

für stetige Funktionen $u(x)$ mit $u(-a) = 0$, $u(a) = 0$ ein vollständiges System im Intervall $[-a, +a]$, d.h.

$$\begin{aligned} u(x) &= \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^{(+)} u_\nu^{(+)}(x) + \sum_{\nu=1}^{\infty} c_\nu^{(-)} u_\nu^{(-)}(x), \\ c_\nu^{(\pm)} &= (u_\nu^{(\pm)}, u) \text{ und} \\ (u, u) &= \sum_{\nu=0}^{\infty} |c_\nu^{(+)}|^2 + \sum_{\nu=1}^{\infty} |c_\nu^{(-)}|^2 = 1. \end{aligned}$$

$u(x)$ sei die (als zweimal stetig differenzierbar vorausgesetzte) Wellenfunktion eines beliebigen, mit den Randbedingungen verträglichen Zustands des Systems, insbesondere gelte $(u, u) = 1$. Für den Erwartungswert der Energie im Zustand u bekommen wir:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \langle \mathbf{H} \rangle = (u, \mathbf{H}u) = \int_{-a}^a dx u^*(x) \mathbf{H}u(x) \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} E_\nu^{(+)} |c_\nu^{(+)}|^2 + \sum_{\nu=1}^{\infty} E_\nu^{(-)} |c_\nu^{(-)}|^2. \end{aligned}$$

Physikalische Interpretation:

$|c_\nu^{(\pm)}|^2 = |(u_\nu^{(\pm)}, u)|^2$ ist die **Wahrscheinlichkeit** dafür, bei einer **Energie-**messung am System, das sich im Zustand u befindet, den Wert $E_\nu^{(\pm)}$ zu messen.

Für den Fall, daß z.B. $|c_\nu^{(+)}|^2 = \delta_{\nu\mu}$, so mißt man z.B. mit Sicherheit den Wert $E_\mu^{(+)}$.
 Ferner: **Befindet sich das System vor der Messung im Zustand u und hat man den Wert $E_\mu^{(+)}$ gemessen, so befindet sich das System nach der Messung im Zustand $u_\mu^{(+)}$. Eine erneute Messung der Energie liefert also wieder das Resultat $E_\mu^{(+)}$.**

Man bezeichnet die Größe

$$w(u \rightarrow u_\nu^{(\pm)}) := |(u_\nu^{(\pm)}, u)|^2$$

auch als "Übergangswahrscheinlichkeit", das ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein System vom Zustand u in den Zustand $u_\nu^{(\pm)}$ übergeht.

Diese hier am Beispiel des Potentialtopfes angestellten Überlegungen gelten ganz allgemein!

Mathematische Bemerkung:

Hermitesche bzw. symmetrische Operatoren

$u_1(x)$ und $u_2(x)$ seien zwei beliebige, komplexwertige, zweimal stetig differenzierbare Funktionen mit $u_i(-a) = 0, u_i(a) = 0, i = 1, 2$. Dann gilt:

$$\begin{aligned} 1. \quad (u_1, \mathbf{Q} u_2) &= \int_{-a}^{+a} dx u_1^*(x) (x u_2(x)) = \int_{-a}^{+a} dx (x u_1^*) u_2 \\ &= (Q u_1, u_2) \\ 2. \quad (u_1, \mathbf{P} u_2) &= \int_{-a}^{+a} dx u_1^*(x) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} u_2(x) \right) \\ &= + \left[\frac{\hbar}{i} u_1^* u_2 \right]_{-a}^{+a} + \int_{-a}^{+a} dx \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} u_1 \right)^* u_2 \\ &= (P u_1, u_2) \quad . \end{aligned}$$

und analog durch 2-malige partielle Integration

$$3. \quad (u_1, \mathbf{H}_0 u_2) = \frac{1}{2m} (u_1, \mathbf{P}^2 u_2) = (\mathbf{H}_0 u_1, u_2) \quad .$$

D. h. die drei Operatoren $\mathbf{A} = \mathbf{Q}, \mathbf{P}, \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + V(\mathbf{Q})$ haben die Eigenschaft

$$(u_1, \mathbf{A} u_2) = (\mathbf{A} u_1, u_2) = (u_2, \mathbf{A} u_1)^* \quad .$$

Solche Operatoren nennt man "hermitesch" oder "symmetrisch". Symmetrische Operatoren haben reelle Erwartungswerte:

$$\langle A \rangle \equiv (u, \mathbf{A} u) = (\mathbf{A} u, u) = (u, \mathbf{A} u)^* \quad .$$

Ein symmetrischer (hermitescher) Operator heißt **selbstadjungiert**, falls das System seiner Eigenfunktionen vollständig ist. Bei endlich-dimensionalen Vektorräumen sind "hermitesch" und "selbstadjungiert" identisch, bei unendlich-dimensionalen i. a. jedoch **nicht**.

Für die Physik wichtig sind die selbstadjungierten Operatoren: ihre Erwartungswerte sind reell, ihre Eigenfunktionen bilden ein vollständiges System und ihre Eigenwerte sind die möglichen Meßwerte.

4.6 Der Potentialtopf mit endlicher Tiefe

Es sei

$$\begin{array}{ll} V = 0 & \text{für } |x| > a , \\ V = -V_0 , \quad V_0 > 0 , & \text{für } |x| < a . \end{array}$$

Die Lösungen zu positiver Energie bekommt man durch analytische Fortsetzung ($\kappa \rightarrow -i\kappa$) der Lösungen für die Potentialbarriere (s. Abschnitt 4.2). Zusätzlich kann es Lösungen zu negativen Energien geben:

$$0 > E > -V_0 .$$

Klassisch entspricht dies einem gebundenen Zustand, d.h. für $|x| \gg a$ sollte die Wellenfunktion abfallen. Demnach kommen folgende Lösungen der Schrödinger-Gleichung in Frage:

$$\begin{array}{ll} x < -a : & u(x) = B_- e^{\kappa x} , \quad \kappa = +\frac{1}{\hbar}(-2mE)^{\frac{1}{2}} \\ -a < x < +a : & u(x) = A_1 \cos qx + A_2 \sin qx , \\ & q = +\frac{1}{\hbar}(2m(V_0 + E))^{\frac{1}{2}} , \\ x > a : & u(x) = B_+ e^{-\kappa x} . \end{array}$$

Die Forderung nach Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung für $x = \pm a$ gibt die Bedingungen

$$\begin{array}{ll} B_- e^{-\kappa a} & = A_1 \cos qa - A_2 \sin qa , \\ \kappa B_- e^{-\kappa a} & = q(A_1 \sin qa + A_2 \cos qa) , \\ B_+ e^{-\kappa a} & = A_1 \cos qa + A_2 \sin qa , \\ \kappa B_+ e^{-\kappa a} & = q(A_1 \sin qa - A_2 \cos qa) . \end{array}$$

Hieraus folgt

$$\kappa = q \frac{A_1 \sin qa + A_2 \cos qa}{A_1 \cos qa - A_2 \sin qa} = q \frac{A_1 \sin qa - A_2 \cos qa}{A_1 \cos qa + A_2 \sin qa} ,$$

d. h. es muß $A_1 \cdot A_2 = 0$ sein: die Lösungen zerfallen wieder in symmetrische und antisymmetrische

$$u^{(+)}(x) = A_1 \cos q^{(+)}x \quad , \quad u^{(-)}(x) = A_2 \sin q^{(-)}x \quad .$$

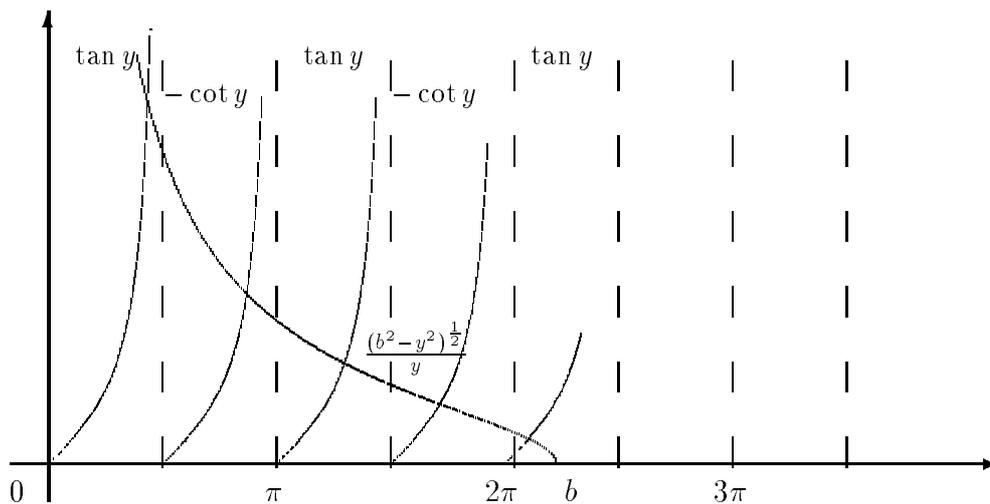
Die Gleichungen

$$\kappa^{(+)} = q^{(+)} \tan(q^{(+)}a) \quad , \quad \kappa^{(-)} = -q^{(-)} \cot(q^{(-)}a)$$

bestimmen die zulässigen Eigenwerte $E^{(+)}$, $E^{(-)}$. Mit $b^2 = 2mV_0a^2/\hbar^2$, $y^{(\pm)} = aq^{(\pm)}$, ergibt dies die transzendenten Gleichungen

$$(b^2 - y^{(+)^2})^{\frac{1}{2}}/y^{(+)} = \tan y^{(+)} \quad , \quad (b^2 - y^{(-)^2})^{\frac{1}{2}}/y^{(-)} = -\cot y^{(-)} \quad .$$

Graphische Lösung:



Die Anzahl der gebundenen Zustände hängt von dem Wert von $b^2 = 2mV_0a^2/\hbar^2$ ab:

1. Wie klein auch b^2 , es gibt immer einen gebundenen Zustand für $0 < y^{(+)} < \frac{\pi}{2}$. (Dies gilt nicht im 3-dimensionalen Fall!) Einen Eigenwert $E^{(-)} < 0$ gibt es nur, falls $(b^2 - \pi^2/4)^{\frac{1}{2}} > 0$, d. h. falls

$$2mV_0a^2/\hbar^2 > \frac{\pi^2}{4} \quad .$$

2. Für sehr große $b^2 \gg y^2$ hat man die approximierten Lösungen

$$y^{(+)} \approx (n + \frac{1}{2})\pi \quad , \quad n = 0, 1, \dots \quad ; \quad y^{(-)} \approx n\pi \quad , \quad n = 1, \dots \quad ,$$

d. h. die Lösungen gehen in die des Topfes mit unendlich hohen Wänden über.

4.7 Der Spiegelungs- oder Paritätsoperator

Beim Potentialtopf zerfallen die Eigenlösungen von \mathbf{H} in symmetrische und antisymmetrische. Dies legt die folgende **Definition** nahe:

Es sei $\mathbf{\Pi}$ der Operator, der $u(x)$ in $u(-x)$ überführt:

$$\mathbf{\Pi} : (\mathbf{\Pi}u)(x) = u(-x) .$$

Offenbar gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{\Pi}u^{(+)} &= u^{(+)}(-x) = u^{(+)}(x) , \\ \mathbf{\Pi}u^{(-)} &= u^{(-)}(-x) = -u^{(-)}(x) , \end{aligned}$$

d. h. die $u^{(+)}$ sind Eigenlösungen von $\mathbf{\Pi}$ zum Eigenwert +1, die $u^{(-)}$ Eigenfunktionen von $\mathbf{\Pi}$ zum Eigenwert -1! Die Eigenwerte ± 1 sind hier auch die einzig möglichen, da zweimalige Anwendung von $\mathbf{\Pi}$ zur ursprünglichen Funktion zurückführt:

Aus $(\mathbf{\Pi}u)(x) = \lambda u(x)$ folgt:

$$u(x) = \mathbf{\Pi}(\mathbf{\Pi}u) \equiv \mathbf{\Pi}^2u = \lambda\mathbf{\Pi}u = \lambda^2u(x) , \quad \text{d.h.} \quad \lambda = \pm 1 .$$

Ist $u(x)$ eine beliebige Funktion, so kann man immer schreiben

$$u(x) = \frac{1}{2}(u(x) + u(-x)) + \frac{1}{2}(u(x) - u(-x)) ,$$

d. h. man kann jede Funktion nach Eigenfunktionen von $\mathbf{\Pi}$ zerlegen.

Dynamisch (physikalisch !) ist folgendes **entscheidend**:

Der Hamilton-Operator $\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0$, ($|x| < a$), ist invariant gegenüber der Substitution $x \rightarrow -x$, d.h. wir haben

$$\mathbf{\Pi}(\mathbf{H}\Psi(x, t)) = \mathbf{H}(\mathbf{\Pi}\Psi(x, t)) ,$$

bzw. formal

$$\mathbf{\Pi}\mathbf{H} - \mathbf{H}\mathbf{\Pi} = 0 .$$

Ist $\Psi(x, t)$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t\Psi(x, t) = \mathbf{H}\Psi(x, t) ,$$

so bekommt man durch Anwendung von $\mathbf{\Pi}$ auf beiden Seiten

$$i\hbar\partial_t(\mathbf{\Pi}\Psi) = \mathbf{\Pi}(\mathbf{H}\Psi) = \mathbf{H}(\mathbf{\Pi}\Psi) ,$$

d.h. falls \mathbf{H} invariant gegenüber der Spiegelung $\mathbf{\Pi} : x \rightarrow -x$ ist, dann ist mit Ψ auch $\mathbf{\Pi}\Psi$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, oder die Funktionen

$$\begin{aligned}\Psi^{(+)}(x, t) &= \frac{1}{2}(1 + \mathbf{\Pi})\Psi(x, t) , \\ \Psi^{(-)}(x, t) &= \frac{1}{2}(1 - \mathbf{\Pi})\Psi(x, t) .\end{aligned}$$

genügen jede für sich der Schrödinger-Gleichung und werden im Laufe der Zeit nicht gemischt, falls schon die Anfangszustände (z. B. für $t = 0$) gerade oder ungerade Funktionen sind.

Für die zeitliche Konstanz der Eigenschaften "gerade" oder "ungerade" ist die Eigenschaft $\mathbf{\Pi}\mathbf{H} - \mathbf{H}\mathbf{\Pi} = 0$ entscheidend.

Definition: man nennt $\mathbf{\Pi}$ "Spiegelungs"- oder auch "Paritäts"-Operator.

Die Eigenwerte ± 1 heißen "Paritäten".

Später wird die Verallgemeinerung auf räumliche Spiegelungen $\mathbf{\Pi} : \vec{x} \rightarrow -\vec{x}$ betrachtet.

Für die Orts- und Impulsoperatoren \mathbf{Q} und \mathbf{P} gilt offenbar

$$\mathbf{\Pi}\mathbf{Q} = -\mathbf{Q}\mathbf{\Pi} , \quad \mathbf{\Pi}\mathbf{P} = -\mathbf{P}\mathbf{\Pi} .$$

Der Paritätsoperator ist hermitesch: Es gilt

$$(u_1, \mathbf{\Pi}u_2) = \int_{-a}^{+a} dx u_1^*(x) u_2(-x) .$$

Die Substitution $x \rightarrow -x$ unter dem Integral ergibt

$$(u_1, \mathbf{\Pi}u_2) = \int_{-a}^{+a} dx u_1^*(-x) u_2(x) = (\mathbf{\Pi}u_1, u_2) .$$

4.8 Der harmonische Oszillator

4.8.1 Eigenfunktionen und Eigenwerte des Hamilton-Operators

Klassisch hat man für die Gesamtenergie

$$E = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}bx^2, b > 0 \quad .$$

Daraus ergibt sich der Hamiltonoperator $\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}bx^2$ und die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{2}bx^2 u(x) = E u(x) \quad .}$$

Die "Wände" des Potentials $\frac{1}{2}bx^2$ werden umso höher je größer x wird, d. h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird für große $|x|$ gegen Null gehen. **Gesucht sind Lösungen der obigen Gleichung, für die**

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} u(x) = 0 \quad \text{und} \quad (u, u) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx u^*(x)u(x) = 1$$

gilt. Es zeigt sich, daß nur bestimmte Werte von E mit dieser Bedingung verträglich sind! Mit

$$\omega = \sqrt{\frac{b}{m}} \quad , \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad , \quad \beta^2 = \frac{m\omega}{\hbar} \quad ,$$

erhält man

$$\boxed{\frac{1}{\beta^2} \frac{d^2 u}{dx^2} = (\beta^2 x^2 - \varepsilon) u \quad .}$$

Diese Gleichung läßt sich zunächst approximativ für sehr große x lösen:

$$\beta^2 x^2 \gg \varepsilon \quad : \quad u \sim u_\infty(x) \quad , \quad u_\infty'' = \beta^4 x^2 u_\infty \quad ;$$

Eine approximative Lösung ist

$$\begin{aligned} u_\infty &= e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} \quad , \\ u' &= -\beta^2 x e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} \quad , \\ u_\infty'' &= -\beta^2 e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} + \beta^4 x^2 e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} \sim \beta^4 x^2 u_\infty \quad . \end{aligned}$$

Man sieht: $u = e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2}$ ist sogar eine exakte Lösung, falls $\varepsilon = 1$, d. h. $E = E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Die zugehörige normierte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist

$$\begin{aligned} u_0(x) &= (\beta^2/\pi)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2}, \quad (u_0, u_0) = 1, \\ E &= E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \end{aligned}$$

Die anderen Eigenlösungen und Eigenwerte gewinnt man folgendermaßen:
Die Operatoren

$$\mathbf{a} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\beta x + \frac{1}{\beta} \frac{d}{dx}\right), \quad \mathbf{a}^+ \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\beta x - \frac{1}{\beta} \frac{d}{dx}\right)$$

haben folgende Eigenschaften: Sei $u(x)$ beliebig, dann gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^+(\mathbf{a}u) &= \frac{1}{2}\left(\beta^2 x^2 - \frac{1}{\beta^2} \frac{d^2}{dx^2}\right)u - \frac{1}{2}u, \\ \mathbf{a}(\mathbf{a}^+u) &= \frac{1}{2}\left(\beta^2 x^2 - \frac{1}{\beta^2} \frac{d^2}{dx^2}\right)u + \frac{1}{2}u, \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}\mathbf{a}^+ - \mathbf{a}^+\mathbf{a})u &= u, \quad \text{oder} \\ \mathbf{a}\mathbf{a}^+ - \mathbf{a}^+\mathbf{a} &= 1. \end{aligned}$$

Ferner gilt

$$\mathbf{H} = \hbar\omega\left(\mathbf{a}^+\mathbf{a} + \frac{1}{2}\right)$$

und

$$(u_1, \mathbf{a}u_2) = (\mathbf{a}^+u_1, u_2)$$

für Funktionen u_1, u_2 , die im Unendlichen hinreichend stark verschwinden.
Die Schrödinger-Gleichung läßt sich damit in folgender Weise schreiben

$$(\mathbf{a}^+\mathbf{a})u(x) = \frac{1}{2}(\varepsilon - 1)u(x).$$

Für normierte $u(x)$ folgt hieraus

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\varepsilon - 1) &= \frac{1}{2}(\varepsilon - 1)(u, u) = (u, \mathbf{a}^+ \mathbf{a} u) \\ &= (\mathbf{a} u, \mathbf{a} u) \geq 0 \quad , \end{aligned}$$

wobei die Gleichheit dann und nur dann gilt, falls $\mathbf{a} u = 0$ und ebenfalls $\varepsilon = 1$. $\mathbf{a} u(x) = 0$ bedeutet:

$$\frac{du}{dx} = -\beta^2 x u(x) \quad , \quad \text{d. h. } u = u_0 = (\beta^2/\pi)^{+1/4} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} \quad .$$

$\varepsilon = 1$, d.h. $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ ist also der kleinstmögliche Eigenwert von \mathbf{H} .

Wendet man \mathbf{a} auf beide Seiten der Schrödinger-Gleichung an, so erhält man

$$\mathbf{a}(\mathbf{a}^+ \mathbf{a} u) = (\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + 1)\mathbf{a} u = \frac{1}{2}(\varepsilon - 1)\mathbf{a} u \quad ,$$

also:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^+ \mathbf{a}(\mathbf{a} u) &= \left[\frac{1}{2}(\varepsilon - 1) - 1 \right] \mathbf{a} u \quad , \\ \text{und analog} \\ \mathbf{a}^+ \mathbf{a}(\mathbf{a}^+ u) &= \left[\frac{1}{2}(\varepsilon - 1) + 1 \right] \mathbf{a}^+ u \quad , \end{aligned}$$

Interpretation:

Aus $\mathbf{H} u = \frac{1}{2}\hbar\omega\varepsilon u$ folgt

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{a} u) &= \frac{1}{2}\hbar\omega(\varepsilon - 2)\mathbf{a} u \quad , \\ \mathbf{H}(\mathbf{a}^+ u) &= \frac{1}{2}\hbar\omega(\varepsilon + 2)\mathbf{a}^+ u \quad . \end{aligned}$$

Entspricht daher $\hat{\varepsilon}$ einem beliebigem Eigenwert zur Lösung u , so gehört $\mathbf{a} u$ zu $\hat{\varepsilon} - 2$ und $\mathbf{a}^+ u$ zu $\hat{\varepsilon} + 2$; entsprechend gehört $\mathbf{a}^m u$ zu $\hat{\varepsilon} - 2m$. Nun muß für **jeden Eigenwert** $\varepsilon - 1 \geq 0$ gelten (s. oben). D.h. für jeden Eigenwert $\hat{\varepsilon}$ gibt es eine ganze Zahl n , so daß $\mathbf{a}^n u \neq 0$ ist, aber $\mathbf{a}^{n+1} u = 0$, und es gilt $\hat{\varepsilon} - 2n = 1$. Dies bedeutet $\mathbf{a}^n u = \text{const.} \cdot u_0$, da u_0 Eigenlösung zu $\varepsilon = 1$ ist!

Ergebnis: aus der Forderung $\varepsilon \geq 1$ folgt, daß nur die Eigenwerte $\hat{\varepsilon}_n = 2n + 1$, $n = 0, 1, \dots$, möglich sind. **Dementsprechend sind die möglichen Eigenwerte E_n des harmonischen Oszillators**

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad , \quad n = 0, 1, \dots$$

Bezeichnet man die zugehörigen Eigenfunktionen mit u_n , so muß gelten

$$\mathbf{a}^+ u_n(x) = N u_{n+1}(x) \quad .$$

Die Konstante N ist dadurch bestimmt, daß u_{n+1} normiert sein soll, falls u_n normiert ist:

$$\begin{aligned} N^2(u_{n+1}, u_{n+1}) &= N^2 = (\mathbf{a}^+ u_n, \mathbf{a}^+ u_n) \\ &= (\mathbf{a} \mathbf{a}^+ u_n, u_n) = ((\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + 1)u_n, u_n) \quad . \end{aligned}$$

Da die Schrödinger-Gleichung

$$\boxed{\mathbf{a}^+ \mathbf{a} u_n = n u_n}$$

gilt, so hat man schließlich $N^2 = n + 1$. Demnach erhält man

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{a}^+ u_n(x) &= \sqrt{n+1} u_{n+1}(x), \\ \mathbf{a} u_n(x) &= \sqrt{n} u_{n-1}(x). \end{aligned}}$$

Mittels Iteration folgt daraus

$$\boxed{\begin{aligned} u_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (\mathbf{a}^+)^n u_0(x), \\ u_0(x) &= (\beta^2/\pi)^{+1/4} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} \quad . \end{aligned}}$$

Man kann die Eigenfunktionen $u_n(x)$ auch so schreiben

$$\boxed{u_n(x) = \sqrt{\beta} (n! 2^n \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} H_n(\beta x) \quad ,}$$

wobei $H_n(y)$ ein sogenanntes **”Hermitesches” Polynom** ist. Es ist

$$\begin{aligned} H_0(y) &= 1 \quad , \quad H_1(y) = 2y \quad , \\ H_2(y) &= 4y^2 - 2 \quad , \quad H_3(y) = 8y^3 - 12y \quad , \dots \end{aligned}$$

Die Hermiteschen Polynome sind Lösungen der Differentialgleichung

$$\boxed{H_n''(y) - 2y H_n'(y) + 2n H_n(y) = 0 \quad .}$$

Sind $E_{n_1} \neq E_{n_2}$ zwei verschiedene Eigenwerte, so hat man

$$\begin{aligned} E_{n_1}(u_{n_2}, u_{n_1}) &= (u_{n_2}, \mathbf{H}u_{n_1}) = (\mathbf{H}u_{n_2}, u_{n_1}) \\ &= E_{n_2}(u_{n_2}, u_{n_1}) \quad , \end{aligned}$$

d.h. $(u_{n_2}, u_{n_1}) = 0$ für $n_1 \neq n_2$. **Die $u_n(x)$ bilden also ein orthonormales System!**

Man kann ferner beweisen (s. z.B. Courant-Hilbert, Methoden der Mathematischen Physik, Bd. I, Kap. 2), daß die Funktionen $u_n(x)$ im Intervall $(-\infty, +\infty)$ auch ein **vollständiges** System von Funktionen bilden!

4.8.2 Matrizenmechanik des harmonischen Oszillators

Ist V^n ein n -dimensionaler Vektorraum mit Elementen \vec{v} , Basis $\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_n$ (orthonormiert!) und Skalarprodukt (\vec{v}, \vec{v}) , so ist eine lineare Abbildung A (Operator \mathbf{A}) definiert, falls man die Bildvektoren der Basis angegeben hat:

$$\vec{e}_i \rightarrow \hat{\vec{e}}_i = \sum_{k=1}^n a_{ki} \vec{e}_k \equiv A\vec{e}_i \quad .$$

Für die Matrixelemente a_{ik} hat man

$$a_{ik} = (\vec{e}_i, A\vec{e}_k) \quad .$$

Ganz analog kann man sich die Matrixelemente der nun unendlich-dimensionalen Matrizen bezüglich der Basis $\{u_n\}$ beim harmonischen Oszillator ausrechnen, die den Operatoren \mathbf{a} , \mathbf{a}^+ , \mathbf{Q} , \mathbf{P} und \mathbf{H} entsprechen: Man hat

$$\begin{aligned} a_{mn} &= (u_m, \mathbf{a}u_n) = \sqrt{n}(u_m, u_{n-1}) = \sqrt{n}\delta_{m,n-1} \\ a_{mn}^+ &= (u_m, \mathbf{a}^+u_n) = \sqrt{n+1}(u_m, u_{n+1}) = \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1} . \end{aligned}$$

Ferner ist

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}\beta}(\mathbf{a} + \mathbf{a}^+) \quad ; \quad \mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{\beta}{\sqrt{2}}(\mathbf{a} - \mathbf{a}^+) \quad ,$$

und daher gilt

$$\mathbf{Q}u_n = \frac{1}{\sqrt{2}\beta}(\sqrt{n}u_{n-1} + \sqrt{n+1}u_{n+1}) ,$$

$$\begin{aligned} (u_m, \mathbf{Q}u_n) &= \frac{1}{\sqrt{2}\beta}(\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}) \quad , \\ (u_m, \mathbf{P}u_n) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\beta}{\sqrt{2}}(\sqrt{n}\delta_{m,n-1} - \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}) \quad . \end{aligned}$$

Schließlich hat man noch für die Matrixelemente des Schrödinger-Operators

$$\boxed{(u_m, \mathbf{H}u_n) = E_n \cdot \delta_{mn} \quad .}$$

d. h. in der Basis $\{u_n\}$ ist die Matrix $\{H_{mn} \equiv (u_m, \mathbf{H}u_n)\}$ auf Diagonalform: **”Energie”- oder auch ”Heisenberg”-Darstellung** der Operatoren \mathbf{Q} , \mathbf{P} und \mathbf{H} .

Wegen

$$(u^{(1)}, u^{(2)}) = \sum_{\nu=0}^{\infty} (u^{(1)}, u_{\nu})(u_{\nu}, u^{(2)})$$

gelten die üblichen Regeln der Matrixmultiplikation (Beweisen! ...) und man spricht von der **”Matrizen”-Mechanik** (Heisenberg, Born, Jordan) des harmonischen Oszillators!

4.8.3 Bemerkungen:

1. Da die Operatoren \mathbf{a} und \mathbf{a}^+ die Eigenwerte von \mathbf{H} um den Betrag $\hbar\omega$ erniedrigen bzw. erhöhen, spricht man auch von **”Leiter”-Operatoren**, bzw. von **”Vernichtungs”- und ”Erzeugungs”-Operatoren**.

Solche Operatoren spielen eine sehr große Rolle in der heutigen Physik, da man viele Systeme aus harmonischen Oszillatoren aufbauen kann.

2. Sei $B[\varphi] = \{\varphi_{\nu}, \nu = 1, \dots\}$ ein vollständiges System von Funktionen bezüglich des Skalarproduktes (u_1, u_2) . Ferner sollen alle φ_{ν} zum Definitionsbereich vom Operator \mathbf{A} gehören, d. h. $\|\mathbf{A}\varphi_{\nu}\| < \infty$.

Läßt sich dann zu gegebenem u ein u^+ finden, derart daß

$$(u, \mathbf{A}\varphi_{\nu}) = (u^+, \varphi_{\nu})$$

für alle φ_{ν} , so definiert die Zuordnung

$$u \rightarrow u^+ = \mathbf{A}^+u$$

eindeutig **den zu \mathbf{A} adjungierten Operator \mathbf{A}^+** .

Zur Eindeutigkeit: aus $(u_1^+ - u_2^+, \varphi_\nu) = 0 \quad \forall \varphi_\nu$ folgt $u_1^+ = u_2^+$, da das System der $\{\varphi_\nu\}$ vollständig ist!

Falls

$$(\varphi_\nu, A\varphi_\mu) = (A\varphi_\nu, \varphi_\mu) \quad \forall \varphi_\nu, \varphi_\mu,$$

so ist \mathbf{A} symmetrisch, und falls $A^+ = A$, so ist \mathbf{A} selbstadjungiert.

Die Gleichheit von Operatoren schließt die Gleichheit des Definitionsbereiches und die Gleichheit des Wertebereiches ein!

Ist dagegen $A^+ = A^{-1}$, d. h. $A^+A = AA^+ = 1$, so heißt $A \equiv U$ **unitär**. Für unitäre Operatoren gilt

$$(Uu_1, Uu_2) = (U^+Uu_1, u_2) = (u_1, u_2) \quad ,$$

d.h. **unitäre Operatoren lassen das Skalarprodukt (u_1, u_2) invariant!**

Beispiele für unitäre Transformationen:

- (a) Fourier-Transformation (s.S. 27).
 - (b) Orthogonale Transformationen in einem n-dimensionalen Vektorraum.
3. Für den "Kommutator" $AB - BA$ zweier Operatoren \mathbf{A} , \mathbf{B} schreiben wir in Zukunft

$$AB - BA \equiv [A, B] = -[B, A] \quad .$$

4.8.4 Kohärente Zustände

Es läßt sich leicht nachrechnen (s. Übungen), daß die Erwartungswerte $(u_n, \mathbf{Q}u_n)$ und $(u_n, \mathbf{P}u_n)$ verschwinden. Dies ist auch für die zeitabhängigen Lösungen

$$\psi_n(x, t) = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} u_n(x)$$

der Fall. Der Erwartungswert des Ortsoperators \mathbf{Q} bezüglich der Energie-Eigenfunktionen $u_n(x)$ hat also sehr wenig mit dem periodischen Verlauf der klassischen Bewegung $x(t) = A \sin(\omega t + \alpha)$ zu tun.

Dies ist anders, wenn man die Erwartungswerte bezüglich folgender Überlagerung der Eigenfunktionen $u_n(x)$ betrachtet:

Es sei $u_z(x)$ Eigenfunktion des Vernichtungsoperators \mathbf{a} zum komplexen Eigenwert z :

$$\boxed{\mathbf{a}u_z(x) = zu_z(x).}$$

Dann hat man

$$\boxed{(u_z, \mathbf{Q}u_z) = \frac{1}{\sqrt{2}\beta}(u_z, (\mathbf{a} + \mathbf{a}^+)u_z) = \frac{1}{\sqrt{2}\beta}(z + z^*) = \frac{\sqrt{2}}{\beta} \operatorname{Re}(z),}$$

und analog

$$\boxed{(u_z, \mathbf{P}u_z) = \sqrt{2}\beta\hbar \operatorname{Im}(z).}$$

Die Eigenfunktionen u_z lassen sich nach den Energie-Eigenfunktionen u_n entwickeln:

$$u_z(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (u_n, u_z) u_n(x).$$

Für die Entwicklungskoeffizienten (u_n, u_z) erhalten wir

$$\boxed{(u_n, u_z) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\mathbf{a}^{+n}u_0, u_z) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(u_0, \mathbf{a}^n u_z) = \frac{z^n}{\sqrt{n!}}(u_0, u_z),}$$

so daß

$$u_z(x) = (u_0, u_z) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} u_n(x).$$

Wegen $(u_m, u_n) = \delta_{mn}$ und der Normierungsforderung $(u_z, u_z) = 1$ folgt aus

$$(u_z, u_z) = \sum_{n=0}^{\infty} (u_z, u_n)(u_n, u_z) = |(u_0, u_z)|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|z|^{2n}}{n!} = |(u_0, u_z)|^2 e^{|z|^2} = 1,$$

daß

$$|(u_0, u_z)|^2 = e^{-|z|^2}.$$

Da die Normierungsbedingung $(u_z, u_z) = 1$ die Funktion u_z nur bis auf eine beliebige Phase festlegt, können wir

$$(u_0, u_z) = e^{-\frac{|z|^2}{2}}$$

setzen. Wir haben daher

$$\boxed{u_z(x) = e^{-\frac{|z|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} u_n(x).}$$

Eigenfunktionen, die zu verschiedenen z -Werten gehören, sind *nicht* zueinander orthogonal:

$$\boxed{(u_{z_2}, u_{z_1}) = \sum_{n=0}^{\infty} (u_{z_2}, u_n)(u_n, u_{z_1}) = e^{-\frac{1}{2}|z_1|^2 - \frac{1}{2}|z_2|^2 + z_2^* z_1}.}$$

Wegen

$$u_n(x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} H_n(\beta x)$$

bekommen wir für u_z explizit

$$u_z(x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2 - \frac{|z|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right)^n H_n(\beta x).$$

Die Summe läßt sich so berechnen:

Die *Erzeugende Funktion* $F(s, y)$ für die Hermiteschen Polynome ist

$$F(s, y) = e^{-s^2 + 2s y} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(y), \quad H_n(y) = \left. \frac{d^n F(s, y)}{ds^n} \right|_{s=0}.$$

Damit erhalten wir

$$u_z(x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2 + \sqrt{2}z \beta x - \frac{1}{2}|z|^2 - \frac{1}{2}z^2}.$$

Bei den Eigenfunktionen $u_z(x)$ des Vernichtungsoperators \mathbf{a} handelt es sich also um Gaußsche Wellenpakete!

Setzen wir $\rho = \operatorname{Re}(z), \sigma = \operatorname{Im}(z)$, so folgt wegen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\rho e^{-a^2 \rho^2 \pm b\rho} = \frac{\sqrt{\pi}}{a} e^{\frac{b^2}{4a^2}}, \quad a > 0, \quad \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma e^{ia(x-y)\sigma} = \frac{1}{a} \delta(x-y),$$

daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\rho \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma u_{\rho+i\sigma}^*(x) u_{\rho+i\sigma}(y) = \pi \delta(x-y).$$

Da

$$\mathbf{Q}^2 = \frac{1}{2\beta^2} [\mathbf{a}^2 + (\mathbf{a}^+)^2 + 2\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + 1], \quad \mathbf{P}^2 = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2} [2\mathbf{a}^+ \mathbf{a} - \mathbf{a}^2 - (\mathbf{a}^+)^2 + 1],$$

so folgt

$$(u_z, \mathbf{Q}^2 u_z) = \frac{1}{2\beta^2} (4\rho^2 + 1), \quad (u_z, \mathbf{P}^2 u_z) = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2} (4\sigma^2 + 1)$$

und daher gilt für den Mittelwert der Energie bezüglich der Zustände u_z :

$$\langle \mathbf{H} \rangle_z = (u_z, \mathbf{H} u_z) = \frac{1}{2m} \langle \mathbf{P}^2 \rangle_z + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \mathbf{Q}^2 \rangle_z = \hbar \omega \left(|z|^2 + \frac{1}{2} \right)$$

und für die mittleren Schwankungen ergibt sich wegen (s. oben) $\langle u_z, \mathbf{Q} u_z \rangle = (\sqrt{2}/\beta)\rho, \langle u_z, \mathbf{P} u_z \rangle = \sqrt{2}\beta\hbar\sigma$

$$(\Delta \mathbf{Q})^2 = \frac{1}{2\beta^2}, \quad (\Delta \mathbf{P})^2 = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2}, \quad \Delta \mathbf{Q} \Delta \mathbf{P} = \frac{\hbar}{2},$$

d.h. das Produkt der Schwankungen von \mathbf{Q} und \mathbf{P} im Zustand u_z hat den minimalen Wert der Heisenbergschen Unschäferrelation und ist von z unabhängig. Diese Minimaleigenschaft hinsichtlich der Unschäferrelation ist für die Gaußschen Wellenpakete charakteristisch!

Wegen der Zeitabhängigkeit

$$\psi_n(x, t) = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} u_n(x) = e^{-i\frac{\omega}{2}t} e^{-in\omega t} u_n(x)$$

der Energie-Eigenfunktionen ist die Zeitabhängigkeit der Zustände u_z nach S. 36 gegeben durch

$$u_z(x, t) = e^{-\frac{|z|^2}{2}} e^{-i\frac{\omega}{2}t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ze^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} u_n = e^{-i\omega t/2} u_{z(t)}(x), \quad z(t) = ze^{-i\omega t}.$$

Man beachte, daß $u_z(x, t=0) = u_z$.

Für den Erwartungswert von \mathbf{Q} bezüglich $u_z(x, t)$ erhalten wir

$$\langle \mathbf{Q} \rangle_z(t) = \frac{1}{\sqrt{2}\beta} (u_{z(t)}, (\mathbf{a} + \mathbf{a}^+) u_{z(t)}) = \frac{1}{\sqrt{2}\beta} (z(t) + z^*(t)).$$

Setzt man $z = |z|e^{i\delta}$, so folgt schließlich

$$\langle \mathbf{Q} \rangle_z(t) = A \cos(\omega t - \delta), \quad A = \frac{\sqrt{2}|z|}{\beta}.$$

Hier hat der Erwartungswert von \mathbf{Q} dieselbe Form wie die klassische Bewegung! Die zeitabhängige Funktion $u_{z(t)}(x)$ hat die explizite Gestalt

$$u_{z(t)}(x) = (\beta^2/\pi)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2 + \sqrt{2} z(t)\beta x - \frac{1}{2}|z|^2 - \frac{1}{2}z^2(t)}.$$

Es handelt sich um ein zeitabhängiges Gaußsches Wellenpaket, dessen **Breite jedoch nicht von der Zeit abhängt, d.h. diese Wellenpakete zerfließen nicht!** Der Name "kohärente Zustände" rührt von ihren Anwendungen bei Kohärenzproblemen in der Quantenoptik her.

Kapitel 5

Rotationsinvariante Potentiale

Wir betrachten 3-dimensionale Systeme mit rotationssymmetrischen Potentialen, d. h.

$$\begin{aligned}i\hbar\partial_t\Psi(\vec{x},t) &= \mathbf{H}\Psi(\vec{x},t) , \\ \mathbf{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) , r = ||\vec{x}|| .\end{aligned}$$

In der klassischen **Mechanik** gilt für **rotationsinvariante Systeme** der **Satz von der Erhaltung des Drehimpulses**:

$$\vec{l} = \vec{x} \times \vec{p} , \quad \frac{d\vec{l}}{dt} = 0 ; \quad l_1 = x_2p_3 - x_3p_2 , \quad \text{etc. .}$$

Da man in der "Schrödinger-Darstellung", d. h. im Raum der x-abhängigen Wellenfunktion die Zuordnung

$$\begin{aligned}x_j &\rightarrow \mathbf{Q}_j : \text{ Multiplikation mit } x_j , \\ p_j &\rightarrow \mathbf{P}_j : \text{ "Multiplikation" mit } \frac{\hbar}{i}\partial_j ,\end{aligned}$$

hat, so erwartet man als quantenmechanischen Drehimpuls

$$\begin{aligned}\vec{l} \rightarrow \vec{\mathbf{L}} &= \vec{\mathbf{Q}} \times \vec{\mathbf{P}} \\ &= \frac{\hbar}{i}(x_2\partial_3 - x_3\partial_2 , x_3\partial_1 - x_1\partial_3 , x_1\partial_2 - x_2\partial_1) .\end{aligned}$$

$\vec{\mathbf{L}}$ heißt (Bahn-) Drehimpulsoperator. Die \mathbf{L}_j sind symmetrisch bezüglich

$$(\Psi_1, \Psi_2) = \int d^3\vec{x} \Psi^*(\vec{x},t)\Psi(\vec{x},t) \quad !$$

Die Komponenten $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \mathbf{L}_3$ genügen den "Vertauschungs"-Relationen

$$[\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] \equiv \mathbf{L}_1\mathbf{L}_2 - \mathbf{L}_2\mathbf{L}_1 = i\hbar\mathbf{L}_3, \text{ und zykl. Vertauschung.}$$

Im folgenden sollen einige Eigenschaften von $\vec{\mathbf{L}}$ und sein Zusammenhang mit den räumlichen Drehungen näher untersucht werden.

5.1 Räumliche Drehungen

Sie sind definiert durch

$$\begin{aligned} \vec{x} \rightarrow \vec{y} &= R\vec{x}, \quad RR^T = R^T R = 1_3, \quad \det R = 1, \\ \text{man hat} \quad R &: 3 \times 3 \text{ Matrix} \\ \|\vec{y}\| = \|R\vec{x}\| &= \|\vec{x}\|. \quad R^T : \text{transponierte Matrix;} \end{aligned}$$

$$R = (a_{jk}) ; \quad RR^T = 1 \quad : \quad \sum_{l=1}^3 a_{jl}a_{kl} = \delta_{jk}$$

Wegen dieser Nebenbedingungen gibt es nur 3 voneinander unabhängige Parameter. Hierfür kann man die 3 Drehwinkel $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ um die 3 Achsen wählen:

$$\begin{aligned} R(\varphi_3) &= \begin{pmatrix} \cos \varphi_3 & -\sin \varphi_3 & 0 \\ \sin \varphi_3 & \cos \varphi_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ R(\varphi_1) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi_1 & -\sin \varphi_1 \\ 0 & \sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 \end{pmatrix}, \\ R(\varphi_2) &= \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & 0 & \sin \varphi_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi_2 & 0 & \cos \varphi_2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Mit

$$\left. \frac{dR(\varphi_3)}{d\varphi_3} \right|_{\varphi_3=0} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv A_3$$

kann man auch schreiben:

$$R(\varphi_3) = e^{A_3\varphi_3} = 1_3 + A_3\varphi_3 + \frac{1}{2!}A_3^2\varphi_3^2 + \dots$$

Analog hat man

$$A_1 = \frac{dR(\varphi_1)}{d\varphi_1} \Big|_{\varphi_1=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$A_2 = \frac{dR(\varphi_2)}{d\varphi_2} \Big|_{\varphi_2=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Man nennt die A_j "Erzeugende der infinitesimalen" Drehungen. Offenbar gilt $A_j^T = -A_j$, d. h. definiert man $\tilde{M}_j = iA_j$, so sind die \tilde{M}_j hermitesch:

$$\tilde{M}_j^+ = \tilde{M}_j^{*T} = \tilde{M}_j.$$

Sie genügen den **Vertauschungsrelationen**

$$[\tilde{M}_j, \tilde{M}_k] = i\tilde{M}_l, \quad (jkl) = \text{zykl. (123)}.$$

Diese haben die gleiche Form wie die für \mathbf{L}_j (abgesehen vom Faktor \hbar). Man hat demnach (u.a.) folgendes Problem:

Es seien die selbstadjungierten Operatoren $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_3$ mit den Vertauschungsrelationen

$$[\mathbf{M}_j, \mathbf{M}_k] = i\mathbf{M}_l, \quad (jkl) = \text{zykl. (123)},$$

in einem Vektorraum mit Elementen $\{u\}$ und Skalarprodukt (u_1, u_2) gegeben. Gesucht sind die möglichen Eigenwerte und Eigenfunktionen der \mathbf{M}_j !

Die \mathbf{M}_j können Differentialoperatoren (wie die \mathbf{L}_j) oder Matrizen (wie die \tilde{M}_j) sein! Da die Größen \mathbf{M}_j einerseits in einem Vektorraum operieren, andererseits aber noch den obigen algebraischen Vertauschungsrelationen genügen, bezeichnet man sie als Elemente der **Lie-Algebra der Drehgruppe**.

5.1.1 Algebraische Eigenschaften der Drehimpulsoperatoren

Mathematische Vorbemerkung:

Sind \mathbf{A} und \mathbf{B} zwei selbstadjungierte Operatoren, so lassen sie sich genau dann gleichzeitig auf Diagonalform bringen, bzw. haben sie genau dann ein gemeinsames System von Eigenfunktionen, falls sie vertauschen, d.h. falls $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$.

Andeutungen eines Beweises:

1. Sind A und B zwei Matrizen in Diagonalform, so folgt notwendig $AB = BA$.
2. Es sei u_α Eigenfunktion (-vektor) von A zum Eigenwert a_α :

$$Au_\alpha = a_\alpha u_\alpha .$$

Vertauscht man B mit A, so hat man

$$B(Au_\alpha) = A(Bu_\alpha) = a_\alpha Bu_\alpha ,$$

d.h. mit u_α ist auch Bu_α Eigenvektor von A.

Fallunterscheidung:

- (a) Falls der zu a_α gehörige Eigenvektorraum 1-dimensional ist, so muß Bu_α ein Vielfaches von u_α sein: $Bu_\alpha = b_\beta u_\alpha$, d.h. u_α ist auch Eigenvektor von B!
- (b) Der Eigenwert a_α ist "entartet", d.h. der zu a_α gehörige Eigenvektorraum ist mehrdimensional. Bu_α liegt in diesem Unterraum und B kann, da es selbstadjungiert ist, in diesem Unterraum auf Diagonalform gebracht werden, m.a.W. , man wähle als Basis in dem zu a_α gehörigen Unterraum die Eigenvektoren $u_{\alpha\beta}$ von B:

$$\boxed{Bu_{\alpha\beta} = b_\beta u_{\alpha\beta} \quad , \quad \alpha \text{ fest} \quad , \beta = \beta_1, \beta_2, \dots}$$

Ein schon bekanntes Beispiel ist: $A = \mathbf{\Pi}$, $B = \mathbf{H}$ beim unendlich tiefen Potentialtopf. Die Eigenwerte von $\mathbf{\Pi}$: ± 1 sind unendlichfach entartet. Die entsprechenden 2 Unterräume enthalten jeweils abzählbar viele Eigenvektoren von \mathbf{H} : $u_n^{(+)}$, $n = 0, 1, \dots$ und $u_n^{(-)}$, $n = 1, \dots$

Anwendung auf die \mathbf{M}_j

Da sie **nicht** miteinander kommutieren, haben sie kein gemeinsames System von Eigenvektoren; aber für $\boxed{\vec{\mathbf{M}}^2 = \mathbf{M}_1^2 + \mathbf{M}_2^2 + \mathbf{M}_3^2}$ hat man

$$\begin{aligned} [\vec{\mathbf{M}}^2, \mathbf{M}_3] &= \vec{\mathbf{M}}^2 \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3 \vec{\mathbf{M}}^2 \\ &= (\mathbf{M}_1^2 + \mathbf{M}_2^2) \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3 (\mathbf{M}_1^2 + \mathbf{M}_2^2) \\ &= \mathbf{M}_1 (\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3 \mathbf{M}_1) + (\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3 \mathbf{M}_1) \mathbf{M}_1 \\ &\quad + \mathbf{M}_2 (\mathbf{M}_2 \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3 \mathbf{M}_2) + (\mathbf{M}_2 \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3 \mathbf{M}_2) \mathbf{M}_2 . \end{aligned}$$

Einsetzen der Vertauschungsrelationen für die \mathbf{M}_j ergibt:

$$\boxed{[\vec{\mathbf{M}}^2, \mathbf{M}_3] = 0 \quad , \quad \text{und analog} \quad [\vec{\mathbf{M}}^2, \mathbf{M}_j] = 0 \quad , \quad j = 1, 2 \quad .}$$

Man kann also z.B. gemeinsame Eigenvektoren zu $\vec{\mathbf{M}}^2$ (Quadrat des Gesamtdrehimpulses / \hbar^2) und zu \mathbf{M}_3 suchen:

Definiert man noch die Größen

$$\boxed{\mathbf{M}_+ = \mathbf{M}_1 + i\mathbf{M}_2 \quad , \quad \mathbf{M}_- = \mathbf{M}_1 - i\mathbf{M}_2 \quad ,}$$

so hat man

$$\begin{aligned} [\mathbf{M}_3, \mathbf{M}_+] &= \mathbf{M}_+ \quad , \quad [\mathbf{M}_3, \mathbf{M}_-] = -\mathbf{M}_- \quad , \\ \mathbf{M}_+ \mathbf{M}_- &= \vec{\mathbf{M}}^2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3^2 \quad , \\ \mathbf{M}_- \mathbf{M}_+ &= \vec{\mathbf{M}}^2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3^2 \quad , \\ (\mathbf{M}_\pm u_1, u_2) &= (u_1, \mathbf{M}_\mp u_2) \quad . \end{aligned}$$

Es ist $(u, \vec{\mathbf{M}}^2 u) = \sum_{j=1}^3 (\mathbf{M}_j u, \mathbf{M}_j u) \geq 0$. Dies bedeutet, daß die Eigenwerte von $\vec{\mathbf{M}}^2$ nicht negativ sein können, d.h. ist v_λ Eigenvektor, so können wir für den Eigenwert $\lambda(\lambda + 1)$, $\lambda \geq 0$, schreiben. (Diese Parametrisierung des Eigenwertes wird später plausibel!), also

$$\vec{\mathbf{M}}^2 v_\lambda = \lambda(\lambda + 1)v_\lambda \quad , \quad \lambda \geq 0 \quad .$$

Da \mathbf{M}_3 mit $\vec{\mathbf{M}}^2$ vertauscht, können wir die v_λ so wählen, daß sie gleichzeitig Eigenvektoren zu \mathbf{M}_3 sind, mit Eigenwert μ :

$$\mathbf{M}_3 v_{\lambda\mu} = \mu v_{\lambda\mu} \quad .$$

Der Eigenwert $\lambda(\lambda + 1)$ wird i. a. entartet sein, da zu vorgegebenem Gesamtdrehimpuls verschiedene Werte der \mathbf{M}_3 -Komponente gehören können.

Wegen $(v_{\lambda\mu}, \mathbf{M}_3^2 v_{\lambda\mu}) \leq (v_{\lambda\mu}, \vec{\mathbf{M}}^2 v_{\lambda\mu})$ gilt

$$\mu^2 \leq \lambda(\lambda + 1) \quad .$$

Bei vorgegebenem λ gibt es also ein μ_{max} und ein μ_{min} . Multipliziert man die Eigenwertgleichung für \mathbf{M}_3 mit \mathbf{M}_+ und beachtet $[\mathbf{M}_3, \mathbf{M}_+] = \mathbf{M}_+$, so hat man

$$\mathbf{M}_3(\mathbf{M}_+ v_{\lambda\mu}) = (\mu + 1)(\mathbf{M}_+ v_{\lambda\mu}) \quad .$$

$\mathbf{M}_+ v_{\lambda\mu}$ gehört also zum Eigenwert $\mu + 1$. Daher muß

$$\mathbf{M}_+ v_{\lambda\mu_{max}} = 0$$

gelten. Wegen der Identität $\vec{\mathbf{M}}^2 = \mathbf{M}_- \mathbf{M}_+ + \mathbf{M}_3^2 + \mathbf{M}_3$ folgt

$$\begin{aligned} \lambda(\lambda + 1)v_{\lambda\mu_{max}} &= \vec{\mathbf{M}}^2 v_{\lambda\mu_{max}} \\ &= (\mathbf{M}_- \mathbf{M}_+ + \mathbf{M}_3^2 + \mathbf{M}_3)v_{\lambda\mu_{max}} \\ &= \mu_{max}(\mu_{max} + 1)v_{\lambda\mu_{max}} \quad . \end{aligned}$$

Da $\lambda \geq 0$, so muß $\mu_{max} = \lambda$ sein.

Analog hat man

$$\mathbf{M}_3(\mathbf{M}_- v_{\lambda\mu}) = (\mu - 1)\mathbf{M}_- v_{\lambda\mu}$$

und $\mathbf{M}_- v_{\lambda\mu_{min}} = 0$.

Wegen $\vec{\mathbf{M}}^2 = \mathbf{M}_+ \mathbf{M}_- + \mathbf{M}_3^2 - \mathbf{M}_3$ bedeutet dies

$$\begin{aligned} \lambda(\lambda + 1)v_{\lambda\mu_{min}} &= (\mathbf{M}_+ \mathbf{M}_- + \mathbf{M}_3^2 - \mathbf{M}_3)v_{\lambda\mu_{min}} \\ &= \mu_{min}(\mu_{min} + 1)v_{\lambda\mu_{min}} , \end{aligned}$$

also

$$\boxed{\mu_{min} = -\lambda .}$$

Ausgehend von $v_{\lambda\lambda}$ bekommt man

$$\mathbf{M}_-^n v_{\lambda\lambda} = \text{const. } v_{\lambda\lambda-n} , \quad n = 0, 1, \dots .$$

Schließlich muß $\lambda - n = \mu_{min} = -\lambda$ sein, d.h.

$$\boxed{2\lambda = n , \quad n = 0, 1, 2, \dots .}$$

Damit ist folgendes bewiesen:

Das Quadrat des Drehimpulsoperators $\hbar^2 \vec{\mathbf{M}}^2$ kann die Eigenwerte

$$\hbar^2 j(j+1) , \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots ,$$

haben.

Bei festem j kann $\hbar \mathbf{M}_3$ die Werte

$$\hbar m , \quad m = -j, -j+1, \dots, +j$$

annehmen.

Matrixelemente:

Wir haben

$$\mathbf{M}_+ v_{jm} = N v_{j, m+1} ;$$

unter der Annahme, daß die v_{jm} normiert sind, bestimmt man N folgendermaßen:

$$\begin{aligned} N^2 &= (\mathbf{M}_+ v_{jm}, \mathbf{M}_+ v_{jm}) \\ &= (v_{jm}, \mathbf{M}_- \mathbf{M}_+ v_{jm}) \\ &= (v_{jm}, (\vec{\mathbf{M}}^2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_3^2)v_{jm}) \\ &= j(j+1) - m(m+1) , \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_+ v_{jm} &= [(j+m+1)(j-m)]^{\frac{1}{2}} v_{j, m+1} \\ &\quad \text{und analog} \\ \mathbf{M}_- v_{jm} &= [(j-m+1)(j+m)]^{\frac{1}{2}} v_{j, m-1} . \end{aligned}$$

Mittels dieser Formeln kann man sich die Matricelemente von \mathbf{M}_1 und \mathbf{M}_2 ausrechnen.

Beispiele:

5.1.2 Der Spin mit $j = \frac{1}{2}$ und die Paulischen Spin-Matrizen

$$j = \frac{1}{2}, \quad m = \pm \frac{1}{2} \quad ; \quad v_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \equiv v_{\frac{1}{2}}, \quad v_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \equiv v_{-\frac{1}{2}},$$

$$(v_m, \mathbf{M}_3 v_{m'}) = m \delta_{mm'}$$

Demnach gehört zu \mathbf{M}_3 die Matrix

$$\mathbf{M}_3 \rightarrow \tilde{S}_3 = \frac{1}{2} \sigma_3, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Ferner

$$\mathbf{M}_+ v_{\frac{1}{2}} = 0, \quad \mathbf{M}_+ v_{-\frac{1}{2}} = v_{\frac{1}{2}},$$

d.h.

$$\mathbf{M}_+ \rightarrow \tilde{S}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

sowie

$$\mathbf{M}_- v_{\frac{1}{2}} = v_{-\frac{1}{2}}, \quad \mathbf{M}_- v_{-\frac{1}{2}} = 0,$$

d.h.

$$\mathbf{M}_- \rightarrow \tilde{S}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Da

$$\mathbf{M}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{M}_+ + \mathbf{M}_-), \quad \mathbf{M}_2 = \frac{1}{2i}(\mathbf{M}_+ - \mathbf{M}_-),$$

so hat man schließlich

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1 &\rightarrow \tilde{S}_1 = \frac{1}{2} \sigma_1, \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \\ \mathbf{M}_2 &\rightarrow \tilde{S}_2 = \frac{1}{2} \sigma_2, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die σ_i , $i = 1, 2, 3$ heißen Paulische Spin-Matrizen.

5.1.3 Bahndrehimpuls und Kugelfunktionen

Wir setzen $\tilde{\mathbf{L}}_j = \frac{1}{\hbar} \mathbf{L}_j$, $j = 1, 2, 3$, und rechnen

$$\tilde{\mathbf{L}}_1 = \frac{1}{i}(x_2 \partial_3 - x_3 \partial_2) \quad \text{etc.}$$

in Polarkoordinaten um:

$$x_1 = r \cos \varphi \sin \vartheta, \quad x_2 = r \sin \varphi \sin \vartheta, \quad x_3 = r \cos \vartheta.$$

Man bekommt dann (r fällt heraus!!):

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{L}}_3 &= \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \tilde{\mathbf{L}}_+ &= e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \tilde{\mathbf{L}}_- &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \tilde{\mathbf{L}}^2 &= -\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \end{aligned}$$

Aus historischen Gründen bezeichnet man die Eigenfunktionen von $\tilde{\mathbf{L}}^2$ und $\tilde{\mathbf{L}}_3$ mit $Y_{lm}(\varphi, \vartheta)$, $j = l$. Für $m = l$ haben wir die Differential-Gleichungen

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{L}}_3 Y_{ll} &= \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{ll}(\varphi, \vartheta) \\ &= l Y_{ll}(\varphi, \vartheta), \\ \tilde{\mathbf{L}}_+ Y_{ll} &= e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{ll}(\varphi, \vartheta) = 0. \end{aligned}$$

Der Ansatz $Y_{ll}(\varphi, \vartheta) = f_1(\varphi) f_2(\vartheta)$ führt zu

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} f_1 = l f_1, \quad \text{d.h. } \boxed{f_1 = C_1 e^{il\varphi}, \quad C_1 = \text{const.}}$$

Geht man im \mathbb{R}^3 von φ zu $\varphi + 2\pi$ über, so kommt man zum selben Punkt. Soll dabei $f_1(\varphi)$ in sich übergehen, d. h. **eindeutig** sein, so muß $e^{2\pi il} = 1$ gelten, d.h. **l ist eine ganze Zahl!** Dies wird im folgenden vorausgesetzt.

Für $f_2(\vartheta)$ bekommt man die Differential-Gleichung

$$\left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} - l \cot \vartheta \right) f_2(\vartheta) = 0, \quad \text{bzw. } \frac{\partial}{\partial \vartheta} f_2 = l \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} f_2(\vartheta),$$

mit der (offensichtlichen!) Lösung

$$f_2(\vartheta) = C_2 \sin^l \vartheta \quad , \quad C_2 = \text{const.} \quad .$$

Also ist

$$Y_{ll}(\varphi, \vartheta) = C e^{il\varphi} \sin^l \vartheta \quad .$$

Die Konstante C bestimmt man aus der Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &= (Y_{ll}, Y_{ll}) = \int Y_{ll}^* Y_{ll} d\Omega \\ &= C^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin^{2l} \vartheta \sin \vartheta \\ &= C^2 2\pi \int_0^\pi d\vartheta \sin^{2l+1} \vartheta \quad . \end{aligned}$$

Ausrechnen des Integrals ergibt

$$C^2 = \frac{(2l+1)!}{2^{2l+1}(l!)^2 2\pi} \quad , \quad C = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \left[\frac{(2l+1)!}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} .$$

(Die Phase $(-1)^l$ ist Konvention!) Wir haben demnach

$$Y_{ll}(\varphi, \vartheta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \left[\frac{(2l+1)!}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} e^{il\varphi} \sin^l \vartheta \quad .$$

Wegen

$$\tilde{\mathbf{L}}_- Y_{lm} = [(l-m+1)(l+m)]^{\frac{1}{2}} Y_{l, m-1}$$

kann man nun die übrigen Y_{lm} aus Y_{ll} durch Anwenden von $\tilde{\mathbf{L}}_-$ ausrechnen¹:

$$Y_{lm}(\varphi, \vartheta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \left[\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\sin^m \vartheta} \frac{d^{l-m}(\sin^{2l} \vartheta)}{d(\cos \vartheta)^{l-m}} \cdot e^{im\varphi} \quad .$$

Beispiele:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad , \\ Y_{11} &= -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \vartheta e^{i\varphi} \quad , \\ Y_{10} &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \vartheta \quad , \\ Y_{1-1} &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \vartheta e^{-i\varphi} \quad . \end{aligned}$$

Bemerkungen:

¹Man beachte

$$\left(\frac{d}{d\vartheta} + l \cot \vartheta\right) f(\vartheta) = (\sin \vartheta)^{-l} \frac{d}{d\vartheta} (\sin^l \vartheta f(\vartheta))$$

für eine beliebige differenzierbare Funktion $f(\vartheta)$!

1. Viele Formeln werden übersichtlicher, falls man die Variable $z = \cos \vartheta$ einführt:

$$Y_{lm}(\varphi, \vartheta(z)) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \left[\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} (1-z^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}(1-z^2)^l}{dz^{l-m}} \cdot e^{im\varphi} .$$

2. Für $m = 0$ hat man

$$Y_{lm=0} = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} P_l(z) ,$$

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (z^2 - 1)^l}{dz^l} .$$

Die Funktionen $P_l(z)$ heißen **”Legendre”-Polynome**. Sie bilden ein vollständiges, orthogonales System im Intervall $[-1, +1]$.

Die Legendre-Polynome kann man auch durch ihre erzeugende Funktion definieren: Es sei $\|\vec{y}\| < \|\vec{x}\|$, $s = \|\vec{y}\|/\|\vec{x}\| < 1$, dann

$$\begin{aligned} \|\vec{x} - \vec{y}\|^{-1} &= \frac{1}{\|\vec{x}\|} (1 - 2zs + s^2)^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{\|\vec{x}\|} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(z) s^l , \end{aligned}$$

(Entwicklung nach ”Multipolen”).

Die **”zugeordneten” Legendre-Polynome** sind definiert als

$$P_l^m(z) = (-1)^m (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(z)}{dz^m} = (-1)^m \frac{(1-z^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}(z^2-1)^l}{dz^{l+m}} .$$

Die letzte Beziehung gilt auch für negative m . Da

$$P_l^{-m}(z) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(z) ,$$

so haben wir

$$Y_{lm}(\varphi, \vartheta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

und

$$Y_{l-m} = (-1)^m Y_{lm}^* .$$

3. Die Funktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ bilden ein vollständiges System auf der Einheitskugel: $0 \leq \vartheta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, d. h. ist $f(\varphi, \vartheta)$ eine Funktion auf der Einheitskugel, mit $(f, f) \equiv \int d\Omega f^* f < \infty$, dann gilt "im Mittel":

$$f(\varphi, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} f_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) ,$$

wobei

$$f_{lm} = (Y_{lm}, f) = \int d\Omega Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) f(\varphi, \vartheta) .$$

4. Die Zustände mit $l = 0, 1, 2, 3$ werden auch als "s"-, "p"-, "d"- und "f"-Zustände bezeichnet. Die Bezeichnungen kommen aus der optischen Spektroskopie. Sie sind Abkürzungen für "scharfe", "prinzipielle", "diffuse" und "feine" Linie!

5.2 Stern–Gerlach–Versuch

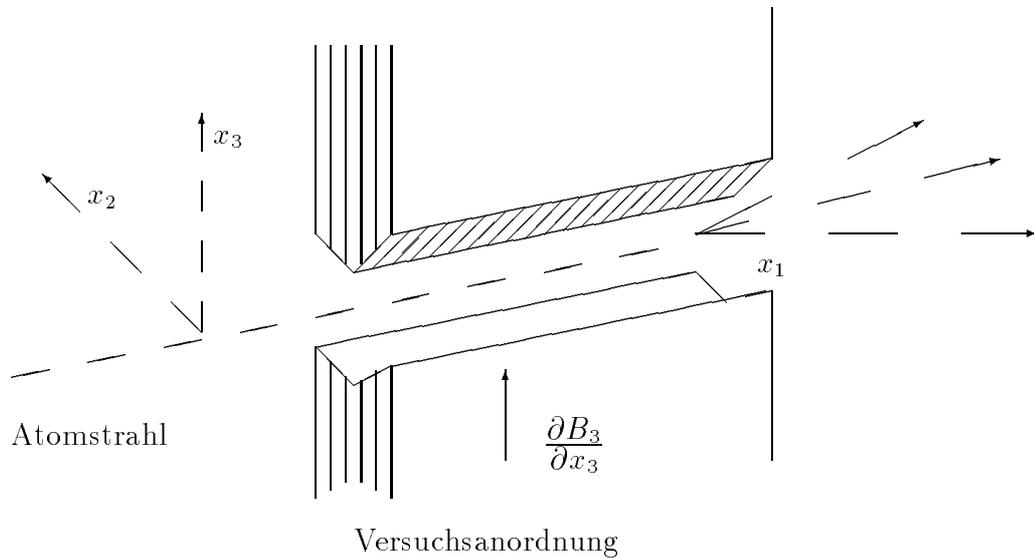
Der experimentelle Beweis für die "Quantelung" des Drehimpulses kommt (z.B.!) aus dem Stern–Gerlach–Versuch: Bewegt sich eine Punktladung q eines Teilchens mit Masse m_0 auf einer geschlossenen Kurve C^\dagger , so gehört zu dem Bahndrehimpuls \vec{l} das magnetische Dipolmoment (s. Elektrodynamik-Skriptum S. 60)

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m_0} \vec{l} .$$

Ferner wird auf einen punktförmigen magnetischen Dipol in einem **inhomogenen** Magnetfeld $\vec{B}(\vec{x})$ die Kraft

$$\vec{K}(\vec{x}) = \text{grad}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}(\vec{x}))$$

ausgeübt.



Von links (s. Skizze) werden Atome in der Ebene $x_2 = 0$ in ein inhomogenes Magnetfeld "geschossen". Die Elektronen in den Atomen sollen bezüglich des Atomkernes den Drehimpuls (Bahndrehimpuls) \vec{l} und damit das magnetische Moment $\vec{\mu} = -\frac{e_0}{2m_e}\vec{l}$, e_0 : Elementarladung (> 0), haben. Dann erfahren die Elektronen (und damit die Atome) in x_3 -Richtung die Kraft

$$K_3(x_1, x_2 = 0, x_3) = \frac{\partial}{\partial x_3}(\mu_1 B_1 + \mu_2 B_2 + \mu_3 B_3) .$$

Zwischen den Magnetpolen ist $B_1 \equiv 0$, d. h. $\partial_3 B_1 = 0$. Ferner gilt $B_2(x_2 = 0) = 0$ und damit $\partial_3 B_2(x_2 = 0) = 0$; also

$$K_3(x_1, x_2 = 0, x_3) = \mu_3 \partial_3 B_3 .$$

Quantenmechanisch gilt $l_3 \rightarrow \hbar m$, $l = 0, 1, \dots$, $-l \leq m \leq l$, d. h.

$$\mu_3 = -\frac{e_0 \hbar}{2m_e} m , \quad -l \leq m \leq l .$$

Demnach wären also auch die magnetischen (Bahn-) Momente gequantelt. Enthält nun der einfallende Strahl Atome, bei denen äußere Elektronen relativ zum Kern den Bahndrehimpuls \vec{l} haben, und sind (aufgrund der Präparierung) des Strahles etwa alle x_3 -Komponenten mit vergleichbaren "Gewichten" vertreten, **so spaltet der Strahl aufgrund der Kraft K_3 in $2l + 1$ Komponenten räumlich auf** (Nachweis z.B. durch Photoplatte).

Auf diese Weise kann man nachweisen, daß die quantenmechanischen Bahndrehimpulse ganzzahlige Vielfache von \hbar sind!

Die Größe $\mu_B \equiv \frac{e_0 \hbar}{2m_e}$ heißt Bohrsches Magneton,

$$\mu_B = 5,788382\dots\dots 10^{-15} \text{ MeV gauss}^{-1} = 5,788382\dots\dots 10^{-11} \text{ MeV T}^{-1}.$$

Bemerkung: in vielen Fällen sind die $2l + 1$ Teilstrahlen nochmal "gespalten" ("Feinstruktur"). So hat man z.B. bei Alkali-Metallen für $l=0$ eine Aufspaltung in 2 Teilstrahlen. Dies rührt daher, **daß die Elektronen einen "Eigendrehimpuls" oder "Spin"**, $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, haben und zu diesem das magnetische Moment

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e_0}{2m_e} g \vec{S} \quad , \quad g = 2 + 2(1159,652193 \pm 0,000010) \times 10^{-6}$$

gehört! Mehr zum Spin und zum g-Faktor später!

5.3 Schrödinger–Gleichung für den Radialteil im Falle rotationssymmetrischer Potentiale

Es sei $\vec{x} \rightarrow \vec{y} = R\vec{x}$ eine Rotation,

$$R = (a_{jk}) \quad .$$

Ist $f(\vec{x}) = f(R^{-1}\vec{y})$ eine differenzierbare Funktion, so gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y_j} f(\vec{x}) &= \frac{\partial}{\partial y_j} f(R^{-1}\vec{y}) = \sum_{k=1}^3 a_{kj} \frac{\partial}{\partial x_k} f(\vec{x}) \quad , \text{ und} \\ \Delta_y f(\vec{x}) &\equiv \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} f(\vec{x}) = \sum_{j,k,l} a_{kj} a_{lj} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_l} f(\vec{x}) \\ &= \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} f(\vec{x}) = \Delta_x f(\vec{x}) \quad ; \\ \text{also } \Delta_x &= \Delta_y \quad . \end{aligned}$$

Folgerung: Ist $\Psi(\vec{x}, t)$ eine Lösung der Schrödinger–Gleichung

$$i\hbar \partial_t \Psi(\vec{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(|\vec{x}|) \right) \Psi(\vec{x}, t) \quad ,$$

so ist auch $(R\Psi)(\vec{x}, t) = \Psi(R^{-1}\vec{x}, t)$ eine Lösung!

BEWEIS: Aus $\Delta_x = \Delta_y$ und $V(|\vec{x}|) = V(|\vec{y}|)$ folgt

$$i\hbar \partial_t \Psi(\vec{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_y + V(|\vec{y}|) \right) \Psi(\vec{x}, t) \quad ,$$

und da $\vec{x} = R^{-1}\vec{y}$,

$$i\hbar \partial_t \Psi(t, R^{-1}\vec{y}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_y + V(|\vec{y}|) \right) \Psi(t, R^{-1}\vec{y}) \quad .$$

Nennt man die Variable \vec{y} jetzt wieder \vec{x} , so ist der Beweis fertig! Q.E.D.

Wegen $\Delta_x = \Delta_y$, $V(|\vec{x}|) = V(|\vec{y}|)$ sagt man auch: die Drehungen R vertauschen

mit dem Hamilton–Operator $\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(|\vec{x}|)$.

Ist, z.B., $R = R(\varphi_3)$, so hat man $R^{-1}(\varphi_3) = R(-\varphi_3)$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varphi_3} (R\Psi)(\vec{x}, t)|_{\varphi_3=0} &= \frac{d}{d\varphi_3} \Psi(R^{-1}(\varphi_3)\vec{x}, t)|_{\varphi_3=0} \\ &= (x_2 \partial_1 - x_1 \partial_2) \Psi(\vec{x}, t) \\ &= -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{L}_3 \Psi) \quad . \end{aligned}$$

Analoges erhält man für $R(\varphi_1)$, $R(\varphi_2)$. D. h. die "Erzeugenden der infinitesimalen Drehungen" der Funktionen $\Psi(\vec{x}, t)$ sind in diesem Fall die Bahn-Drehimpuls-Operatoren \mathbf{L}_j , $j = 1, 2, 3$. Drehinvarianz von \mathbf{H} bedeutet (kann man auch direkt nachrechnen):

$$\boxed{[\mathbf{L}_j, \mathbf{H}] = 0 \quad , \quad j = 1, 2, 3 \quad , \quad \text{also auch} \quad [\vec{\mathbf{L}}^2, \mathbf{H}] = 0 \quad .}$$

Dies bedeutet: man kann die Eigenfunktionen zu \mathbf{H} gleichzeitig als Eigenfunktionen zu $\vec{\mathbf{L}}^2$ und \mathbf{L}_3 wählen. M.a.W.: Ist $u(\vec{x})$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, so entwickeln wir den Winkelanteil nach Kugelfunktionen Y_{lm} :

$$u(\vec{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} R_{lm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad , \quad r = \|\vec{x}\| \quad .$$

Der Laplace-Operator in Polar-Koordinaten lautet

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \vec{\mathbf{L}}^2 \quad ; \end{aligned}$$

(s.S. 74). also:

$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2rm_0} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2m_0 r^2} \vec{\mathbf{L}}^2 + V(r) \quad .}$$

Angewandt auf $u(\vec{x})$ erhält man

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \left[-\frac{\hbar^2}{2rm_0} \frac{\partial^2 (r R_{lm})}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} R_{lm}(r) + V(r) R_{lm}(r) \right] Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ = E \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} R_{lm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad . \end{aligned}$$

Multipliziert man diese Gleichung mit $Y_{l'm'}^*$ und integriert über ϑ und φ , so folgt wegen $(Y_{l_1 m_1}, Y_{l_2 m_2}) = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}$ für $R_{lm}(r)$ die Gleichung

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2rm_0} \frac{\partial^2 (r R_{lm})}{\partial r^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} + V(r) \right] R_{lm}(r) = E R_{lm}(r) \quad .}$$

Im folgenden wird angenommen, daß für $r \rightarrow 0$ das Zentrifugalpotential $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ für $l \neq 0$ stärker ist als $V(r)$; d.h.

$$\boxed{\lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0.}$$

Dies bedeutet anschaulich, daß auch quantenmechanisch das Teilchen nicht in den Ursprung "fallen" soll, die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(\vec{x}) = u^*(\vec{x})u(\vec{x})$$

für $\vec{x} \rightarrow 0$ also endlich bleibt, d.h. $R_{lm}(r=0)$ soll endlich sein. Definiert man

$$\chi_{lm}(r) = r R_{lm}(r),$$

so bekommt man für $\chi_{lm}(r)$ die gewöhnliche Differential-Gleichung

$$\frac{d^2 \chi_{lm}}{dr^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} \right] \chi_{lm}(r) = 0 \quad ,$$

mit der Randbedingung $\chi(r=0) = 0$.

Damit ist das ursprünglich 3-dim. Problem auf ein 1-dimensionales reduziert worden!

Für $r \rightarrow 0$ kann man E und $V(r)$ gegenüber r^{-2} vernachlässigen: ($\chi(r) \equiv \chi_{lm}(r)$)

$$\chi''(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi(r) \approx 0 \quad \text{für } r \rightarrow 0 \quad .$$

Der Ansatz $\chi(r) \approx Cr^\nu$ gibt $\nu(\nu-1) = l(l+1)$, d. h. $\nu = l+1$ oder $\nu = -l$. Wenn $\chi(r=0) = 0$, kommt nur die Lösung $\nu = l+1$ in Frage ("reguläre" Lösung), d.h. gesucht sind dann Lösungen $\chi_{lm}(r)$, die sich am Ursprung wie r^{l+1} verhalten. Am Ursprung singuläre Lösungen und das Verhalten für große r werden später diskutiert.

5.4 Die Bindungszustände des Wasserstoffatoms

Es sei nun

$$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

Elektron mit Ladung $-e_0$ im Feld eines Kernes mit Ladung Ze_0 .

Für $R_{lm}(r) \equiv R(r)$ hat man nach S. 81 die Gleichung

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} \right] R(r) = 0 \quad .$$

Gesucht werden quadratintegrierbare Lösungen mit $E < 0$ (Gebundene Zustände).
Führt man die neuen Variablen

$$\begin{aligned} \rho &= \left(\frac{8m_0|E|}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} r, & \lambda &= Z\alpha \left(\frac{c^2 m_0}{2|E|}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ \alpha &= \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx 1/137 & &: \text{Sommerfeldsche} \\ & & & \text{Feinstrukturkonstante,} \end{aligned}$$

ein, so bekommt man

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) R = 0.$$

Für **sehr große** ρ ergibt sich näherungsweise $R \sim R_\infty(\rho)$, wobei

$$\frac{d^2 R_\infty}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R_\infty = 0,$$

d.h. $R_\infty = \text{const.} e^{\pm \frac{1}{2}\rho}$. Als normierbare Lösung kommt nur $e^{-\frac{1}{2}\rho}$ in Frage!
Setzt man nun

$$R(\rho) = \rho^l e^{-\frac{1}{2}\rho} g(\rho),$$

so ergibt sich für $g(\rho)$ die Gleichung

$$\frac{d^2 g(\rho)}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right) \frac{dg}{d\rho} + \frac{\lambda - 1 - l}{\rho} g(\rho) = 0.$$

Der Faktor ρ^l ist herausgezogen worden, da man weiß (s.S. 82), daß $R(\rho) \sim \rho^l$ für $\rho \rightarrow 0$!

Die Gleichung für $g(\rho)$ kann man durch den "Polynom"-Ansatz

$$g(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$$

lösen. Einsetzen ergibt

$$\sum_{n=0}^{\infty} [n(n-1)a_n \rho^{n-2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right) n a_n \rho^{n-1} + (\lambda - 1 - l) a_n \rho^{n-1}] = 0.$$

Dies läßt sich auch so schreiben:

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+1)(n a_{n+1} + (2l+2)a_{n+1}) + (\lambda - 1 - l - n) a_n] \rho^{n-1} = 0.$$

Da diese Gleichung für alle ρ gelten soll, müssen die Koeffizienten einzeln verschwinden:

$$a_{n+1} = \frac{n+l+1-\lambda}{(n+1)(n+2l+2)} a_n.$$

Bricht die Reihe nicht ab, so hätte man für große n : $a_{n+1} \sim \frac{1}{(n+1)} a_n$, d.h. $g(\rho)$ verhielte sich für große ρ wie

$$g(\rho) \sim e^\rho.$$

Dies würde jedoch zu einem nicht normierbaren $R(\rho)$ führen. **Die Reihe muß für normierbare R also abbrechen!**²

Für ein bestimmtes $n = n_r$ muß also $a_{n_r+1} = 0$ sein, d.h.

$$\lambda = n_r + l + 1, \quad n_r \geq 0,$$

$$\begin{aligned} n &= n_r + l + 1 : \text{ "Hauptquantenzahl"}. \\ n &: \text{ natürliche Zahl mit } n \geq l + 1. \end{aligned}$$

Aus $\lambda = n$ folgt für die möglichen Energiewerte der gebundenen Zustände des Wasserstoffatoms das "klassische" Resultat

$$E_n = -\frac{1}{2} m_0 c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \quad (\text{Bohrsche Formel!}).$$

Entartungsgrad: bei den bisherigen Überlegungen war l fest vorgegeben und n eine Funktion von $n_r = 0, 1, \dots$, (und l). Umgekehrte Frage: Welche l -Werte sind bei vorgegebenem n möglich? Antwort: $l = 0, 1, \dots, n-1$. Da die Energie E_n nur von n abhängt, kann man fragen, **wieviel linear unabhängige Zustände (Wellenfunktionen) gehören zu vorgegebenem E_n ?**

Da zu l schon $2l+1$ Zustände mit verschiedenen x_3 -Komponenten gehören, so ist der "Entartungs"-Grad gegeben durch

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Zu vorgegebenem E_n gehören also n^2 verschiedene Bahndrehimpuls-Zustände. Berücksichtigt man außerdem, daß zu jedem Bahndrehimpuls-Zustand (l, m) noch je 2 Spin-Zustände des Elektrons gehören, so bekommt man schließlich als **Entartungsgrad von E_n den Wert $2n^2 = d_n = \text{Dimension des zu } E_n \text{ gehörigen Unterraumes}$.**

$$d_1 = 2, \quad d_2 = 8, \quad d_3 = 18 \quad \text{etc. .}$$

Dies ist sehr wichtig für die Atomphysik (s. später).

²sogenannte "Sommerfeldsche Polynom-Methode"

Wasserstoffeigenfunktionen:

Die Funktionen $g(\rho)$ sind jetzt Polynome vom Grade $n_r = n - l - 1$, $n_r = 0, 1, \dots$. Für gegebene n und l hat man die folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten a_ν , $\nu = 0, \dots, n_r = n - l - 1$:

$$a_{\nu+1} = \frac{\nu + l + 1 - n}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)} a_\nu, \quad \nu = 0, \dots$$

Bei geeigneter Wahl von a_0 , sind die Polynome identisch mit speziellen sogenannten "zugeordneten Laguerreschen Polynomen" :

$$\begin{aligned} L_{n_r}^\alpha(\rho) &= \sum_{\nu=0}^{n_r} (-1)^\nu \binom{n_r + \alpha}{n_r - \nu} \frac{\rho^\nu}{\nu!} \\ &= \frac{1}{n_r!} e^\rho \rho^{-\alpha} \frac{d^{n_r}}{d\rho^{n_r}} (e^{-\rho} \rho^{n_r + \alpha}) . \end{aligned}$$

Für $\alpha = 0$ bekommt man die "Laguerre"-schen Polynome. Beim Wasserstoffatom hat man $\alpha = 2l + 1$.

Zusammenfassend: die zu E_n gehörigen Eigenfunktionen $R_{nlm}(\rho) \equiv R_{nl}(\rho)$ sind

$$\begin{aligned} R_{nl}(\rho) &= C_{nl} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \\ C_{nl} &: \text{ Normierungsfaktor.} \end{aligned}$$

Setzt man

$$a \equiv \frac{\hbar^2 4\pi \varepsilon_0}{m_e e^2} : \text{ Bohrscher Atomradius,}$$

so hat man z.B. (normiert!)

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a}}, \\ R_{20}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-\frac{Zr}{2a}}, \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a} e^{-\frac{Zr}{2a}} . \end{aligned}$$

Weitere Beispiele finden sich in nahezu jedem Lehrbuch über Quantenmechanik.

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer Kugelschale mit Radius r und $r + \Delta r$ anzutreffen, ist gegeben durch

$$\begin{aligned} w(\Delta r) &= \int_r^{r+\Delta r} dr w_{nl}(r), \quad \text{wobei} \\ w_{nl}(r) &= r^2 R_{nl}^2(r) : \end{aligned}$$

”radiale” Wahrscheinlichkeitsdichte.

Das **Maximum von** $w_{10}(r) = C_{10}^2 r^2 e^{-\frac{2Zr}{a}}$ **liegt bei** $r = a/Z$. Allgemein hat man für $w_{nl}(r)$ genau $n - l$ Maxima.

Wichtige Beispiele für die Mittelwerte $\langle r^k \rangle = \int_0^\infty dr r^k w_{nl}(r)$ sind

$$\langle r \rangle = \frac{a}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] \quad , \quad \langle r^{-1} \rangle = \frac{Z}{an^2} .$$

Bemerkungen: Die obige Bohrsche Formel für die Energieniveaus des Elektrons im Wasserstoffatom stellt **nur eine Näherung dar**, zu der eine ganze Reihe von Korrekturen kommen (Feinstruktur, Hyperfeinstruktur etc.):

1. **Mitbewegung des Kernes (Protons).** Wir haben so getan, als ob der Kern des Wasserstoffatoms unendlich schwer sei (und deshalb ruht). Tatsächlich hat der Kern die Masse $m_p = 938, \dots$ MeV/ c^2 ($c^2 m_e = 0,51 \dots$ MeV) und seine Mitbewegung macht sich bemerkbar:

Die Energie \tilde{E} zweier Teilchen mit Koordinaten $\vec{x}_i = (x_1^{(i)}, x_2^{(i)}, x_3^{(i)})$, $i = 1, 2$, und wechselseitigem Potential $V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$ ist klassisch gegeben durch

$$\tilde{E} = \frac{1}{2m_1} \vec{p}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \vec{p}_2^2 + V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) .$$

Die Substitutionen

$$\vec{p}_1 \rightarrow \frac{\hbar}{i} \text{grad}_1, \quad \vec{p}_2 \rightarrow \frac{\hbar}{i} \text{grad}_2, \quad \text{grad}_j = \left(\frac{\partial}{\partial x_1^{(j)}}, \frac{\partial}{\partial x_2^{(j)}}, \frac{\partial}{\partial x_3^{(j)}} \right) ,$$

führen zu der stationären Schrödinger-Gleichung für zwei Teilchen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) \right) \tilde{u}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \tilde{E} \tilde{u}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) .$$

Mittels der Relativ- und Schwerpunktkoordinaten

$$\begin{aligned} \vec{x} &= \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \quad , \\ \vec{R} &= \frac{(m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2)}{(m_1 + m_2)} \quad , \\ \vec{x}_1 &= \vec{R} + \frac{\mu}{m_1} \vec{x} \quad , \\ \vec{x}_2 &= \vec{R} - \frac{\mu}{m_2} \vec{x} \quad , \\ \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad , \end{aligned}$$

wird hieraus

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_x + V(\vec{x}) \right) \tilde{u}(\vec{x}, \vec{R}) = \tilde{E} \tilde{u}(\vec{x}, \vec{R}) .$$

Aus der klassischen Mechanik weiß man, daß der Schwerpunkt eines solchen Systems sich frei bewegt. Dies legt den Ansatz nahe

$$\tilde{u}(\vec{x}, \vec{R}) = u(\vec{x}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} .$$

(„Separation“ der Variablen \vec{x} und \vec{R} !)

Einsetzen ergibt für $u(\vec{x})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_x + V(\vec{x}) \right) u(\vec{x}) = E u(\vec{x})$$

$$E = \tilde{E} - \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_1 + m_2)} .$$

Da $\text{grad}_1 + \text{grad}_2 = \text{grad}_R$, so hat man für den Gesamtimpuls-Operator

$$\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}_1 + \vec{\mathbf{P}}_2 = \frac{\hbar}{i}(\text{grad}_1 + \text{grad}_2) = \frac{\hbar}{i} \text{grad}_R ,$$

$$\vec{\mathbf{P}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = \hbar \vec{K} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} .$$

$$\frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_1 + m_2)} : \text{ kinetische Energie des Schwerpunktes ,}$$

$$E : \text{ Energie der Relativbewegung .}$$

Die Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung ist also die gleiche wie für die Bewegung in einem äußeren Potential $V(\vec{x})$. Man hat nur die Masse m durch die reduzierte Masse $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ zu ersetzen!

Für die Energie-Niveaus des Wasserstoffatoms bedeutet dies

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{\alpha^2}{n^2} , \quad \mu = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_p}} .$$

Geht man vom Proton zum Deuteron über, so hat man $m_p \rightarrow m_d \approx 2m_p$ und eine entsprechende Verschiebung der Energieniveaus (schwerer Wasserstoff!). Aufgrund dieses Effektes wurde das Deuteron entdeckt!

2. **Andere Korrekturen:** Sie kommen 1. vom magnetischen Moment des Elektrons; 2. von der relativistischen Geschwindigkeit des Elektrons; 3. vom magnetischen Moment des Kerns; 4. u. a. (s. später).

5.5 Radialsymmetrische Lösungen für $V(r) = 0$

5.5.1 Sphärische Bessel- und Neumann-Funktionen

Falls $V \equiv 0$, so bekommt man für $R_{lm}(r) \equiv R_l(r)$ die Gleichung:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2(r R_l)}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_l(r) = E R_l(r).}$$

Da sie ein freies Teilchen beschreibt, ist die Energie $E \geq 0$ beliebig. Setzt man

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 = \|\vec{k}\|^2, \quad \text{und} \quad \rho \equiv kr,$$

so folgt

$$\boxed{\frac{d^2 R_l}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR_l}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R_l + R_l = 0.}$$

Als Differentialgleichung 2. Ordnung hat diese Gleichung 2 unabhängige Lösungen. Als Basis kann man die folgenden sogenannten "sphärischen Zylinderfunktionen" nehmen:

1. Bei $\rho = 0$ reguläre Lösung (sphärische Bessel-Funktion)

$$R_l^{reg.}(\rho) = j_l(\rho) = \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho),$$

$$J_\nu(\rho) = \frac{\rho^\nu}{2^\nu} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\rho^{2k}}{2^{2k} k! \Gamma(\nu + k + 1)}.$$

Die Bessel-Funktion $J_\nu(\rho)$ genügt der Gleichung

$$\frac{d^2 J_\nu}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dJ_\nu}{d\rho} + \left(1 - \frac{\nu^2}{\rho^2}\right) J_\nu(\rho) = 0.$$

Man hat, z.B., auch folgende Darstellung

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l \left(\frac{\sin \rho}{\rho}\right),$$

$$j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho},$$

$$j_1(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}, \quad \text{etc.}$$

Man kann dies z.B. dadurch verifizieren, daß man zunächst den Fall $l = 0$ beweist und dann aus der Richtigkeit für l auf die Richtigkeit für $l + 1$ schließt.

2. Bei $\rho = 0$ singuläre Lösung (sphärische Neumann-Funktion)

$$\begin{aligned} n_l(\rho) &= (-1)^{l+1} \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{\frac{1}{2}} J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho) \\ &= -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l \left(\frac{\cos \rho}{\rho}\right). \end{aligned}$$

$$n_0(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho}, \quad n_1(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho}, \quad \text{etc..}$$

Für $\rho \rightarrow 0$ hat man

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &\approx \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}, \quad (2l+1)!! \equiv 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1), \\ n_l(\rho) &\approx \frac{-(2l-1)!!}{\rho^{l+1}}. \end{aligned}$$

Für $\rho \rightarrow \infty$ gilt andererseits

$$j_l(\rho) \sim \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right), \quad n_l(\rho) \sim -\frac{1}{\rho} \cos\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right)$$

5.5.2 Entwicklung von ebenen Wellen nach Legendre-Polynomen und sphärischen Bessel-Funktionen

Da auch die ebene Welle $e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = e^{ikr \cos \vartheta}$, $\vartheta = \angle(\vec{k}, \vec{x})$, eine reguläre Lösung von $(\Delta + k^2)u(\vec{x}) = 0$ ist, so muß sie nach Kugelfunktionen und sphärischen Bessel-Funktionen $j_l(\rho)$ entwickelbar sein. Die ebene Welle hängt vom Winkel φ nicht ab (die Richtung \vec{k} ist parallel zur x_3 -Achse gewählt worden!) und daher kommen in der Entwicklung nur die Legendre-Polynome $P_l(z)$, $z \equiv \cos \vartheta$, vor:

$$e^{i\rho z} = \sum_{l=0}^{\infty} c_l j_l(\rho) P_l(z) .$$

Wegen der Orthogonalität $\int_{-1}^{+1} dz P_{l_1}(z) P_{l_2}(z) = \frac{2\delta_{l_1 l_2}}{(2l_1 + 1)}$ erhält man

$$c_l j_l(\rho) = \int_{-1}^{+1} dz (P_l(z) e^{i\rho z}) \left(\frac{2l+1}{2} \right) .$$

Nun gilt

$$z^l = \frac{l!}{(2l+1)!!} \left[(2l+1)P_l(z) + (2l-3)\frac{2l+1}{2}P_{l-2}(z) + (2l-7)\frac{(2l+1)(2l-1)}{2 \cdot 4}P_{l-4}(z) + \dots \right]$$

d.h. man hat

$$\int_{-1}^{+1} dz z^n P_l(z) = \begin{cases} 0 & \text{für } n < l, \\ \frac{2^l l!}{(2l+1)!!} & \text{für } n = l. \end{cases}$$

Da $e^{i\rho z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (i\rho z)^n$, so verschwinden die ersten l Terme in

$$\int_{-1}^{+1} dz P_l(z) e^{i\rho z} = \frac{(i\rho)^l 2}{(2l+1)!!} + \dots$$

Für $\rho \rightarrow 0$ hat man also

$$c_l \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \approx (2l+1) i^l \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} + \text{höhere Potenzen in } \rho .$$

Koeffizientenvergleich ergibt

$$c_l = (2l+1) i^l .$$

Damit bekommen wir die überaus wichtige Formel

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = e^{ikr \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \vartheta) .$$

Physikalische Interpretation des asymptotischen Verhaltens von $j_l(\rho)$ für sehr große ρ :

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &\sim \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) \\ &= -\frac{1}{2ikr} \left[e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{1}{r} e^{-i(\omega t + kr)} \quad : \quad \text{einlaufende Kugelwelle.}$$

$$\omega = \frac{1}{2m} k^2 \quad (\text{die Phase } \omega t + kr = 0 \text{ ,}$$

$$r = -\frac{\omega}{k} t \text{ , } t < 0 \text{ "läuft ein"}).$$

$$\frac{1}{r} e^{-i(\omega t - kr)} \quad : \quad \text{auslaufende Kugelwelle.}$$

$j_l(\rho)$ ist für große Abstände ($kr \gg 1$) eine Superposition von ein- und auslaufenden Kugelwellen.

5.6 Elastische Potentialstreuung

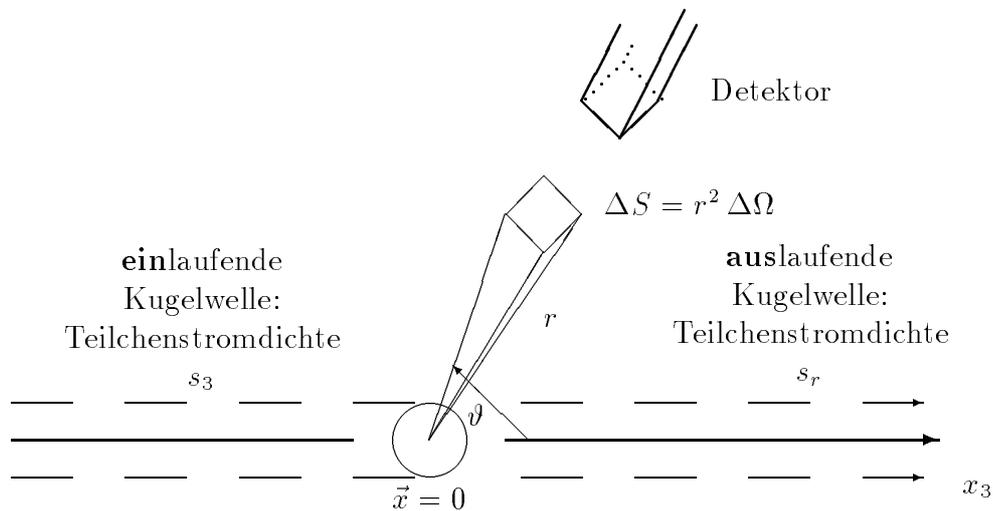
5.6.1 Allgemeiner Teil

Voraussetzung:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (rV(r)) = 0,$$

d.h. das Coulomb-Potential ist ausgeschlossen und die Kräfte sollen kurzreichweitig sein.

Wirkungsquerschnitt



Längs der x_3 -Achse fallen Teilchen der Stromdichte s_3 (s. S. 25) ein, die am Streuzentrum in $\vec{x} = 0$ (Relativkoordinate) in das Raumwinkelement $\Delta \Omega = \sin \vartheta \Delta \vartheta \Delta \varphi$ mit radialer Teilchenstromdichte $s_r(r, \vartheta, \varphi) = \vec{s} \vec{e}_r$ gestreut werden. Durch ein Flächenelement $\Delta S = r^2 \Delta \Omega$ im Abstände r treten dann pro Zeiteinheit $s_r \Delta S$ Teilchen.

Der **differentielle Wirkungsquerschnitt** für die Streuung in das Raumwinkel-element $\Delta\Omega$ ist definiert durch

$$\Delta\sigma(\vartheta, \varphi) = \frac{s_r r^2 \Delta\Omega}{s_3} \quad , \quad \text{oder}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vartheta, \varphi) = \frac{s_r(r, \vartheta, \varphi) r^2}{s_3} .$$

Die Größe $d\sigma/d\Omega$ ist i.a. zusätzlich eine Funktion der Energie $E = \frac{1}{2\mu} \hbar^2 k^2$, μ : reduzierte Masse. Falls $V(\vec{x})$ rotationssymmetrisch, so hängt $d\sigma/d\Omega$ nicht mehr von φ ab.

Mathematische Idealisierung:

$u(\vec{x})$ sei die Lösung der **stationären** Schrödinger-Gleichung zum Potential $V(r)$. Diese Lösung soll für große $r = \|\vec{x}\|$ aus **einlaufender** ebener Welle und **auslaufender** Kugelwelle bestehen:

$$u(\vec{x}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + f(k, \vartheta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad , \quad \vec{k} = (0, 0, k) .$$

Es ist $f(k, \vartheta) = 0$, falls $V(r) = 0$. Die Größe f heißt **Streuamplitude**. Da hier $s_3 = \hbar k_3 / \mu$, $s_r = \hbar k |f|^2 / (\mu r^2)$, so folgt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \vartheta) = |f(k, \vartheta)|^2 .$$

Entwicklung von $f(k, \vartheta)$ nach Partialwellen:

Für große r gilt für die "Partialwellen"-Entwicklung der ebenen Welle

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \vartheta)$$

$$\sim -\frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left(\frac{e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} - \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} \right) P_l(\cos \vartheta) .$$

Diese ebene Welle entspricht dem Fall $V(r) = 0$. Falls nun $V(r) \neq 0$, so wird die **auslaufende** Kugelwelle modifiziert:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \rightarrow u(\vec{x}) \quad ,$$

wobei jetzt für große r

$$u(\vec{x}) \approx -\frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left(\frac{e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} - S_l(k) \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} \right) P_l(\cos \vartheta) .$$

Da bei rein elastischer Streuung nur die Phasen, aber nicht die Intensitäten, geändert werden können, so muß $|S_l(k)| = 1$ sein (bei inelastischer Streuung hat man $|S_l(k)| < 1$!). D.h. man kann setzen

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)},$$

$\delta_l(k)$: zur l -ten "Partialwelle" gehörige "Streuphase".

Da $S_l = (S_l - 1) + 1$, so läßt sich das obige $u(\vec{x})$ auch schreiben

$$u(\vec{x}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{S_l(k) - 1}{2ik} P_l(\cos \vartheta) \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} \right],$$

und da $e^{-\frac{1}{2}l\pi} = i^{-l}$, so bekommt man schließlich für große r

$$u(\vec{x}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + f(k, \vartheta) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad \text{wobei}$$

$$f(k, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{2i\delta_l(k)} - 1}{2ik} P_l(\cos \vartheta).$$

Für den Radialanteil $R_l(r)$ der Wellenfunktion sind die obigen Aussagen für große r gleichbedeutend mit dem asymptotischen Verhalten

$$R_l(r) \sim e^{i\delta_l(k)} \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l(k))}{kr}.$$

Der **totale** elastische Wirkungsquerschnitt $\sigma_{el}(k)$ ist definiert durch

$$\sigma_{el}(k) = \int d\Omega |f(k, \vartheta)|^2.$$

Wegen der Orthogonalität der $P_l(\cos \vartheta)$ und da $(e^{2i\delta_l} - 1)/2i = e^{i\delta_l} \sin \delta_l$, so folgt

$$\sigma_{el}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k).$$

Da andererseits $\Im m(e^{i\delta_l} \sin \delta_l) = \sin^2 \delta_l(k)$ und $P_l(1) = 1$, so hat man

$$\Im m f(k, \vartheta = 0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k),$$

oder

$$\Im m f(k, \vartheta = 0) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{el}(k).$$

Sogenanntes "**Optisches Theorem**".

Gibt es auch inelastische Streuung, so lautet es (hier ohne Beweis!)

$$\Im m f(k, \vartheta = 0) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{tot}(k)$$

wobei $\sigma_{tot}(k)$ der totale Wirkungsquerschnitt ($\sigma_{el} + \sigma_{inel}$) ist. **Bedeutung:** der Verlust an einfallender Intensität (σ_{tot}) entsteht durch "kohärente" (elastische) Interferenz!

Die Streuphasen $\delta_l(k)$ sind bei vorgegebenem Potential aus dem asymptotischen Verhalten der Partialwellen $R_l(kr)$ zu bestimmen!

5.6.2 Beispiel: 3-dimensionaler Potentialtopf

$$\begin{aligned} V(r) &= -V_0 \quad \text{für } r < a, \quad V_0 > 0, \\ V(r) &= 0 \quad \text{für } r > a; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q &= \frac{1}{\hbar}(2\mu(V_0 + E))^{\frac{1}{2}}; \\ \kappa &= \frac{1}{\hbar}(-2\mu E)^{\frac{1}{2}} \quad \text{für } E < 0; \\ k &= \frac{1}{\hbar}(2\mu E)^{\frac{1}{2}} \quad \text{für } E > 0. \end{aligned}$$

Bindungszustände ($E < 0$)

Hier genügt $R_l(r)$ den Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l + q^2 R_l &= 0, \quad r < a, \\ \frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l - \kappa^2 R_l &= 0, \quad r > a. \end{aligned}$$

Für $r < a$ kommt nur die reguläre Lösung in Frage:

$$R_l(r) = A j_l(qr), \quad r < a.$$

Für $r \gg a$ muß die Lösung exponentiell abfallen. Da die (sphärischen Hankel-) Funktionen

$$h_l^{(1)}(\rho) \equiv j_l(\rho) + i n_l(\rho)$$

sich asymptotisch wie

$$h_l^{(1)}(\rho) \sim \frac{1}{i\rho} e^{i(\rho - \frac{1}{2}l\pi)}$$

verhalten, so kann man für $r > a$

$$R_l(r) = B h_l^{(1)}(i\kappa r)$$

setzen. Die zulässigen Energiewerte E ergeben sich aus den Randbedingungen

$$\begin{aligned} A j_l(aq) &= B h_l^{(1)}(ia\kappa) \quad \text{und} \\ A \frac{d}{dr} j_l(rq)|_{r=a} &= B \frac{d}{dr} h_l^{(1)}(ir\kappa)|_{r=a}, \end{aligned}$$

aus denen die transzendenten Bestimmungsgleichungen

$$\boxed{\frac{\frac{d}{dr}j_l(rq)|_{r=a}}{j_l(aq)} = \frac{\frac{d}{dr}h_l^{(1)}(ir\kappa)|_{r=a}}{h_l^{(1)}(ia\kappa)}, l = 0, 1, \dots}$$

folgen. Diese Gleichungen sind i.a. nur numerisch zu lösen. Für $l = 0$ bekommt man die gleichen Werte wie beim 1-dim. Potentialtopf (S. 54/55), allerdings nur die zu den antisymmetrischen Wellenfunktionen gehörigen. Dies hängt damit zusammen, daß im 3-dimensionalen Fall die Wellenfunktionen $R_l(r)$ für $r = 0$ verschwinden müssen und dies ist beim 1-dimensionalen Topf nur für die in x antisymmetrischen Wellenfunktionen der Fall.

Für einen **sehr tiefen** Topf, d.h. $qa \gg l$, kann man auf der linken Seite die asymptotischen Formen für $j_l(rq)$ benutzen:

$$j_l(rq) \sim \frac{1}{rq} \sin\left(rq - \frac{l\pi}{2}\right),$$

$$\frac{dj_l}{dr}(rq) \sim -\frac{1}{r^2q} \sin\left(rq - \frac{l\pi}{2}\right) + \frac{1}{r} \cos\left(rq - \frac{l\pi}{2}\right).$$

Einsetzen ergibt

$$-\frac{1}{a} + q \cot\left(qa - \frac{1}{2}l\pi\right) = \frac{\frac{d}{dr}h_l^{(1)}(ir\kappa)|_{r=a}}{h_l^{(1)}(ia\kappa)}.$$

Da die rechte Seite nicht von V_0 abhängt, so muß für $|E| \ll V_0$ bei sehr großem q der Kotangens auf der linken Seite sehr klein sein:

$$\cot\left(qa - \frac{1}{2}l\pi\right) \approx 0, \quad \text{d. h.}$$

$$\boxed{aq \approx \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi + l\frac{\pi}{2}, \quad n = 0, 1, \dots}$$

(nur Näherung!)

Streuzustände ($E > 0$)

Für $r > a$ hat man jetzt

$$\boxed{R_l(r) = B j_l(kr) + C n_l(kr)},$$

für $r < a$ $R_l(r) = A j_l(qr)$ wie vorher (wobei jetzt $E > 0$). Aus den Stetigkeitsbedingungen bei $r = a$ folgt

$$\boxed{\frac{\frac{d}{dr}j_l(qr)|_{r=a}}{j_l(aq)} = \frac{\frac{d}{dr}(B j_l(kr) + C n_l(kr))|_{r=a}}{B j_l(ka) + C n_l(ka)}}.$$

Damit ist C/B bestimmt!

Andererseits hat man für große r

$$R_l(r) \sim \frac{B}{kr} \left[\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi) - \frac{C}{B} \cos(kr - \frac{1}{2}l\pi) \right] ,$$

Der Vergleich mit $e^{i\delta_l} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)/kr$ ergibt

$$\tan \delta_l(k) = -\frac{C}{B} ,$$

(da $\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \sin \beta \cos \alpha$.)

Ausrechnen von C/B ergibt

$$\tan \delta_l(k) = \frac{\frac{d}{dr} j_l(kr)|_a j_l(qa) - \frac{d}{dr} j_l(qr)|_a j_l(ka)}{\frac{d}{dr} n_l(kr)|_a j_l(qa) - \frac{d}{dr} j_l(qr)|_a n_l(ka)} .$$

Damit sind die Streuphasen bestimmt!

Grenzfälle:

1. **Niederenergie-Streuung:** $ka \ll l$.

Es sei V_0 , d.h. q , beliebig.

Da für $\rho \rightarrow 0$, $j_l(\rho) \approx \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}$, $n_l(\rho) \approx -\frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}}$, so bekommt man

$$\tan \delta_l(k) \approx \frac{2l+1}{[(2l+1)!!]^2} (ka)^{2l+1} \frac{l j_l(qa) - a \frac{d}{dr} j_l(qr)|_a}{(l+1) j_l(qa) + a \frac{d}{dr} j_l(qr)|_a} .$$

Das "Schwellen"-Verhalten

$$\tan \delta_l(k) \approx c_l k^{2l+1} \quad \text{für } k \rightarrow 0$$

gilt nicht nur für den Potentialtopf, sondern für alle Potentiale, deren Streuverhalten für $k \rightarrow 0$ bzw. $r \rightarrow 0$ durch das Zentrifugalpotential bestimmt ist. Schreibt man für den totalen elastischen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{el}(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) , \quad \sigma_l(k) = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \sin^2 \delta_l(k) ,$$

so hat man für $k \rightarrow 0$, da $\sin \alpha \approx \tan \alpha$ für $\alpha \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} \sigma_l(k) &= \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} |C_l|^2 k^{4l+2} , \quad \text{d.h.} \\ \lim_{k \rightarrow 0} \sigma_l(k) &= \begin{cases} \text{const.} \neq 0 & \text{für } l = 0 , \\ 0 & \text{für } l \neq 0 . \end{cases} \end{aligned}$$

2. Resonanzstreuung

Für gewisse Energien $E_R = \frac{1}{2\mu}\hbar^2 k_R^2$ **verschwindet der Nenner** in der obigen Formel für $\tan \delta_l(k)$. Man hat dann

$$\tan \delta_l(k_R) = \pm \infty \quad \text{d.h.} \quad \delta_l(k_R) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi, \quad n \text{ ganze Zahl.}$$

Da $\sin^2\left[\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi\right] = 1$, so werden die Größen $\sigma_l(k)$ für $k = k_R$ maximal:

$$\sigma_l(k_R) = \frac{4\pi(2l+1)}{k_R^2} = \frac{4\pi\hbar^2(2l+1)}{2\mu E_R}$$

Das Phänomen läßt sich als Resonanzerscheinung interpretieren: Der Einfachheit halber sei

$$qa \gg l \gg ka.$$

(tiefer Topf!) Bei dieser Approximation kann man die Näherungsformel für $\tan \delta_l$ von S. 96 benutzen: d.h. für $k = k_R$, $q = q_R$ hat man die Bedingung

$$(l+1)j_l(q_R a) + a \frac{d}{dr} j_l(q_R r) \Big|_a = 0$$

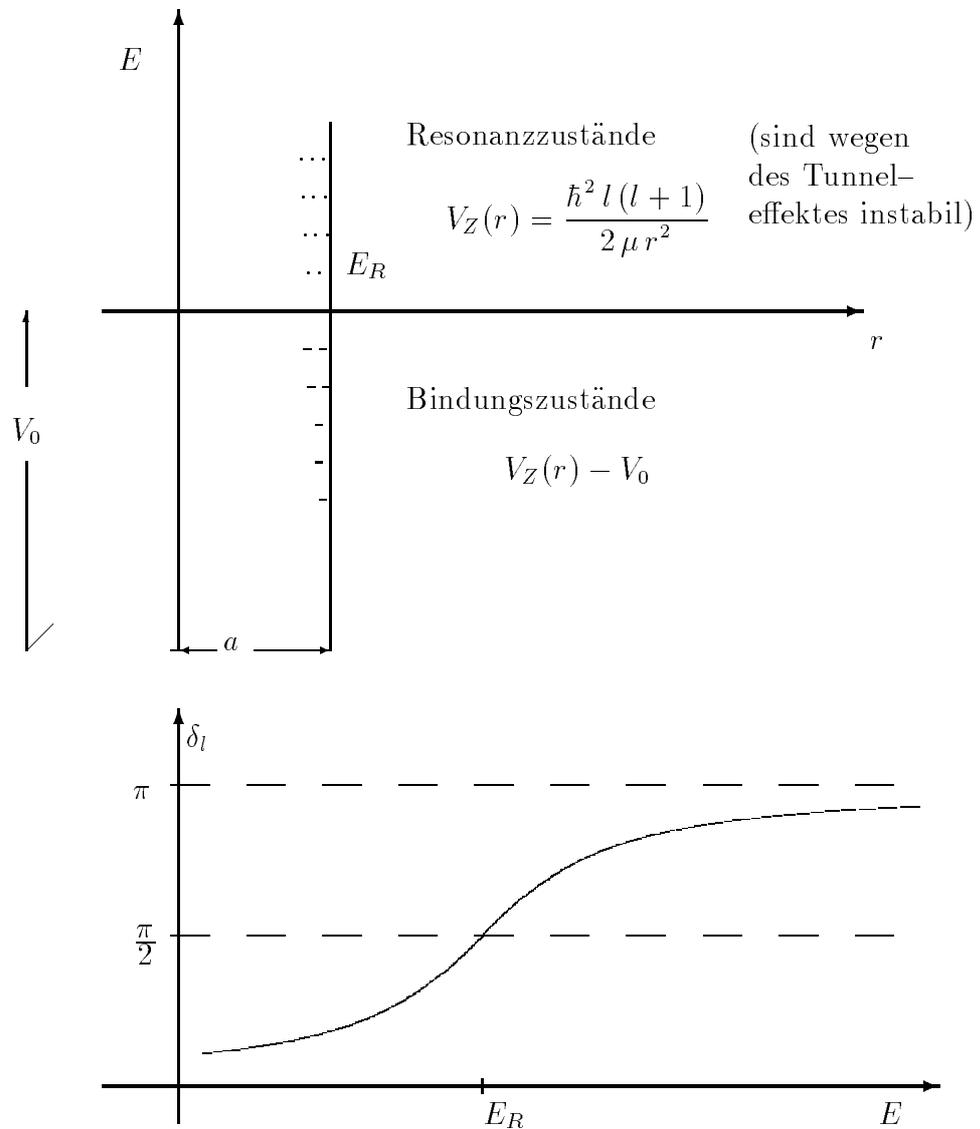
Da andererseits $q_R a \gg l$, so gilt (s.a. S. 95)

$$\frac{(l+1)}{aq_R} \cos\left(q_R a - \frac{l+1}{2}\pi\right) - \sin\left(q_R a - \frac{l+1}{2}\pi\right) = 0, \quad ,$$

$$\text{d. h.} \quad \tan\left(q_R a - \frac{l+1}{2}\pi\right) \approx \frac{l+1}{aq_R} \approx 0, \quad \text{oder}$$

$$aq_R \approx n\pi + \frac{1}{2}(l+1)\pi, \quad n \text{ ganz.}$$

Dies sind aber gerade die gleichen Bedingungen wie für die diskreten gebundenen Zustände von S. 95! Im Unterschied zu den gebundenen Zuständen ist hier jedoch $E_R > 0$. Es handelt sich um vom System ausgezeichnete (bevorzugte) diskrete Energieniveaus, die z.B. bei der Streuung "angeregt" werden, ähnlich wie bei erzwungenen Schwingungen in der Mechanik und Elektrodynamik: Bei ganz bestimmten "Frequenzen" $\omega_R = \frac{1}{\hbar} E_R$ der einfallenden Teilchen werden die Eigenschwingungen des streuenden Systems angeregt. Die Resonanz-Niveaus E_R lassen sich in gewisser Hinsicht als instabile Bindungszustände interpretieren:



In der Nähe der Resonanz kann man

$$\tan \delta_l = \frac{\gamma_l (ka)^{2l+1}}{E - E_R}, \quad \gamma_l = \text{const.}$$

setzen (Näherung!) Für den Wirkungsquerschnitt σ_l der Partialwelle l ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \sigma_l(E) &= \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \sin^2 \delta_l = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \frac{\tan^2 \delta_l}{1 + \tan^2 \delta_l} \\ &= \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \frac{(\gamma_l (ka)^{2l+1})^2}{(E - E_R)^2 + (\gamma_l (ka)^{2l+1})^2}. \end{aligned}$$

Dies ist die sogenannte **”Breit–Wigner”**–Formel für den Wirkungsquerschnitt in der Umgebung der Resonanzenergie E_R . Für die **”Partialwelle”**

$$f_l(k) = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l(k)} - 1) = \frac{1}{2ik}\left(\frac{1 + i \tan \delta_l}{1 - i \tan \delta_l} - 1\right)$$

erhält man

$$f_l(k) = \frac{1}{k} \frac{\gamma_l (ka)^{2l+1}}{E - E_R - i\gamma_l (ka)^{2l+1}}$$

Die Größe

$$\Gamma_l = 2\gamma_l (ka)^{2l+1}$$

bezeichnet man als **”Breite”** der Resonanz, da $\sigma_l(E_R \pm \frac{1}{2}\Gamma_l) = \frac{1}{2}\sigma_l(E_R)$.

Die Resonanzstreuung spielt eine **ganz** große Rolle in der Atom-, Kern- und Elementarteilchenphysik! Die Formeln gelten für viele Potentiale.

Vgl. auch Kap. 3.7 bei Schwabl, Quantenmechanik!

Literatur über Kugel-, Zylinder- und andere spezielle Funktionen

Die folgende Literatur enthält weitere Einzelheiten der in der Quantenmechanik häufig auftretenden speziellen Funktionen:

- A. Erdélyi, W. Magnus, F. Oberhettinger and F.G. Tricomi, Higher Transcendental Functions, Vols. 1-3, Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York etc. 1953-55.
- Schäfke, Einführung in die Theorie der speziellen Funktionen der mathematischen Physik, Springer-Verlag, Berlin etc. 1963.
- N.N. Lebedev, Special Functions and their Applications, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1965.
- W. Magnus, F. Oberhettinger and R.P. Soni, Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics, 3rd Ed. , Springer-Verlag 1966.
- Y.L. Luke, The Special Functions and their Approximations, vols. I u. II, Academic Press, New York 1969.

5.6.3 Literatur zur Streutheorie

Es gibt viele Bücher über die quantenmechanische Streutheorie. Hier zwei Beispiele:

- R.G. Newton, Scattering Theory of Waves and Particles, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin etc. 1982
- J.R. Taylor, Scattering Theory, J. Wiley, New York 1972

5.7 Coulomb–Streuung

Die Streuung eines Teilchens der Ladung q_1 an einem Streuzentrum mit Ladung q_2 läßt sich **nicht** innerhalb des im letzten Paragraphen diskutierten Rahmens der Potential–Streuung behandeln³. Dies hängt damit zusammen, daß das Coulomb–Potential ”**langreichweitig**” ist, d. h. wie r^{-1} abfällt. Dies führt zu Modifikationen der einlaufenden ebenen Wellen und auslaufenden Kugelwellen.

5.7.1 Integration mittels parabolischer Koordinaten

Die die stationäre Coulomb–Streuung beschreibende Wellenfunktion $u_c(\vec{x})$ erfüllt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + \frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)u_c = Eu_c, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu},$$

und läßt sich am günstigsten mittels **parabolischer Koordinaten** beschreiben:

$$\begin{aligned} \xi &= r + x_3 & ; & & x_1 &= \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi, \\ \eta &= r - x_3 & ; & & x_2 &= \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi, \\ \varphi &= \arctan \frac{x_2}{x_1} & ; & & x_3 &= \frac{1}{2}(\xi - \eta), \\ & & & & r &= \frac{1}{2}(\xi + \eta). \end{aligned}$$

Dann wird

$$\begin{aligned} ds^2 &= (dx_1)^2 + (dx_2)^2 + (dx_3)^2 \\ &= \frac{\eta + \xi}{4\xi}(d\xi)^2 + \frac{\eta + \xi}{4\eta}(d\eta)^2 + \xi\eta(d\varphi)^2, \\ \Delta &= \frac{4}{\xi + \eta}\partial_\xi(\xi\partial_\xi) + \frac{4}{\xi + \eta}\partial_\eta(\eta\partial_\eta) + \frac{1}{\xi\eta}\partial_\varphi^2. \end{aligned}$$

Nehmen wir wieder an, daß die einlaufenden Teilchen sich parallel zur x_3 –Achse bewegen, so sollte die gesuchte Lösung nicht vom Winkel φ um diese Achse abhängig sein!

Für die gesuchte Lösung machen wir den Separationsansatz

$$u_c = f(\xi)g(\eta).$$

Einsetzen ergibt

$$[\partial_\xi(\xi\partial_\xi) + \partial_\eta(\eta\partial_\eta)]f(\xi)g(\eta) - \frac{q_1q_2\mu}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}f(\xi)g(\eta) = -\frac{k^2}{4}(\eta + \xi)f(\xi)g(\eta)$$

³Das Kap. 5.7 des Skriptums ist in der Vorlesung nicht behandelt worden und nicht Teil einer eventuellen Prüfung!

Die Coulomb–Streuung ist jedoch Teil der physikalischen Bildung!

Nach Division durch $f \cdot g$ erhält man drei Summanden, von denen einer nur von ξ abhängt, einer nur von η und der dritte eine Konstante ist. D. h. es müssen die folgenden Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned} \partial_\xi(\xi\partial_\xi)f + \frac{k^2}{4}\xi f - c_1f &= 0 \quad , \\ \partial_\eta(\eta\partial_\eta)g + \frac{k^2}{4}\eta g - c_2g &= 0 \quad , \\ c_1 + c_2 &= \frac{q_1q_2\mu}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2} \end{aligned}$$

$f = e^{\frac{1}{2}ik\xi}$ ist eine Lösung der ersten Gleichung, **falls** $c_1 = \frac{1}{2}ik$. Dann wird aus der zweiten Gleichung

$$\partial_\eta(\eta\partial_\eta)g - \left(\frac{q_1q_2\mu}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2} - \frac{1}{2}ik\right)g + \frac{k^2}{4}\eta g = 0 .$$

Spaltet man von g noch den Faktor $e^{-\frac{1}{2}ik\eta}$ ab, also $g = e^{-\frac{1}{2}ik\eta}h(\eta)$, so wird daraus

$$u_c = fg = e^{ikx_3}h(\eta) ,$$

wobei $h(\eta)$ der Differential-Gleichung

$$\eta h''(\eta) + (1 - ik\eta)h' - \nu kh = 0, \quad \nu = \frac{q_1q_2\mu}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2k},$$

genügt. Für Bindungszustände geht $-i\nu$ in die Hauptquantenzahl n über (s. weiter unten) .

Die Differential-Gleichung für $h(\eta)$ ist ein Spezialfall der Differential-Gleichung für die "konfluente" hypergeometrische Funktion, die zunächst kurz diskutiert werden soll:

5.7.2 Mathematisches Intermezzo: Konfluente hypergeometrische Funktion

Literatur:

- A. Ereléyi et al. , Higher Transzendentale Funktionen I, McGraw–Hill Book Co., New York etc. 1953.
- H. Buchholz, The Confluent Hypergeometric Function, Springer-Verlag, Berlin etc. 1969.

Hypergeometrische Funktion (Gauß)

Gegeben sei die Reihe (z, a, b, c komplex):

$$F(a, b; c; z) = 1 + \frac{ab}{c}z + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)}\frac{z^2}{2!} + \dots + \frac{(a)_n(b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!} + \dots$$

$$(a)_n = a(a+1)\dots(a+n-1) = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)},$$

$$c \neq -n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Falls a oder $b = -m$, $m = 0, 1, \dots$, so bricht die Reihe ab und man hat Polynome. Sonst konvergiert die Reihe für beliebige komplexe a, b, c , falls $|z| < 1$. Die Funktion kann jedoch in die komplexe z -Ebene fortgesetzt werden und ist **dort holomorph bis auf einen Schnitt längs der reellen Achse von 1 bis ∞** . Auch die analytischen Fortsetzungen werden mit $F(a, b; c; z)$ bezeichnet.

Die oben benutzte **Gamma-Funktion** $\Gamma(z)$ ist für $\Re z > 0$ definiert durch

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{z-1}.$$

Sie ist in die gesamte z -Ebene fortsetzbar und hat Pole bei $z = -n$, $n = 0, 1, 2, \dots$ mit Residuen $(-1)^n/n!$

Es gilt: $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$, d. h. $\Gamma(n+1) = n!$, $\Gamma(1) = 1$,
 $\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin(\pi z)}$.

Einfache Beispiele für die Hypergeometrische Funktion:

$$F(-a, b; b; -z) = (1+z)^a,$$

$$zF(1, 1; 2; -z) = \ln(1+z),$$

$$F(-n, n+1; 1; \frac{1}{2}(1-x)) = P_n(x).$$

$F(a, b; c; z)$ ist die Lösung der Differential-Gleichung

$$z(1-z)w''(z) + [c - (a+b+1)z]w' - abw = 0,$$

ebenso ist

$$z^{1-c} F(a-c+1, b-c+1; 2-c; z)$$

eine Lösung. Die Differential-Gleichung ist singular für $z = 0, 1, \infty$.

Konfluente hypergeometrische Funktion

Ersetzt man in $F(a, b; c; z)$ z durch z/b , so wird die Singularität bei $z = 1$ nach $z = b$ transformiert. Im Grenzfall $b \rightarrow \infty$ "fließen" dann die Singularitäten bei 1 und ∞ "zusammen" und wir erhalten die Reihe

$$F(a; c; z) = 1 + \frac{a}{c} z + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots + \frac{(a)_n z^n}{(c)_n n!} + \dots, \\ c \neq -n, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

die in der gesamten komplexen z -Ebene holomorph ist und der Differential-Gleichung

$$zw''(z) + (c-z)w'(z) - aw(z) = 0$$

genügt. Lösung ist auch

$$z^{1-c} F(a-c+1; 2-c; -z).$$

Ferner gilt:

$$F(a; c; z) = e^z F(c-a; c; -z).$$

Beispiele:

1.

$$F(a; a; z) = e^z$$

2. **Hermitesche Polynome:**

$$H_{2n+1}(z) = \frac{(-1)^n}{n!} (2n+1)! 2z F(-n; \frac{3}{2}; z^2) \\ H_{2n}(z) = \frac{(-1)^n}{n!} (2n)! F(-n; \frac{1}{2}; z^2)$$

3. **Laguerresche Polynome:**

$$L_n^{(\alpha)} = \frac{(\alpha+1)_n}{n!} F(-n; \alpha+1; z)$$

4. **Bessel-Funktionen:**

$$J_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{1}{2}z\right)^\nu e^{-iz} F\left(\nu + \frac{1}{2}; 1 + 2\nu; 2iz\right)$$

Das asymptotische Verhalten für $|z| \rightarrow \infty$, a, c fest, sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned}
 F(a; c; z) &= \frac{?(c)}{?(c-a)} e^{i\epsilon\pi a} z^{-a} \sum_{n=0}^M \frac{(a)_n (a-c+1)_n}{n!} (-z)^{-n} \\
 &\quad + O(|z|^{-a-M-1}) \\
 &\quad + \frac{?(c)}{?(a)} e^z z^{a-c} \sum_{n=0}^N \frac{(c-a)_n (1-a)_n}{n!} z^{-n} \\
 &\quad + O(|e^z z^{a-c-N-1}|) \\
 M, N &= 0, 1, 2, \dots, \\
 -\pi &< \arg z < \pi \\
 \epsilon &= +1, \quad \text{falls } \Im m z > 0 \\
 \epsilon &= -1, \quad \text{falls } \Im m z < 0.
 \end{aligned}$$

5.7.3 Zurück zur Coulomb–Streuung

Der Vergleich der Differential–Gleichung

$$\eta h''(\eta) + (1 - ik\eta)h' - \nu kh = 0$$

mit $zw''(z) + (c-z)w'(z) - aw(z) = 0$, ergibt für $z = ik\eta$,

$$zh''(z) + (1-z)h'(z) + i\nu h(z) = 0,$$

d. h.

$$\begin{aligned}
 a &= -i\nu, \quad c = 1. \\
 h(\eta) &= CF(-i\nu; 1; ik\eta); \quad C = \text{const.}
 \end{aligned}$$

Wichtig ist **das asymptotische Verhalten** von $h(\eta)$ für große η :

Wegen $?(1) = 1$ sowie

$$\begin{aligned}
 (z)^{-a} &= (ik\eta)^{i\nu} = (e^{\frac{1}{2}\pi i} k\eta)^{i\nu} \\
 &= e^{-\frac{1}{2}\pi\nu} (k\eta)^{i\nu} = e^{-\frac{1}{2}\pi\nu} e^{i\nu \ln(k\eta)}, \\
 z^{a-c} &= (ik\eta)^{-i\nu-1}, \\
 \eta &= r(1 - \cos \vartheta) = 2r \sin^2 \frac{\vartheta}{2}
 \end{aligned}$$

erhalten wir

$$F(-i\nu; 1; ik\eta) \approx \frac{1}{?(1+i\nu)} e^{\frac{1}{2}\nu\pi} e^{i\nu \ln(k\eta)} \left(1 + \frac{\nu^2}{ik\eta} \dots\right)$$

$$+ \frac{1}{i^{?}(-i\nu)} e^{ik\eta} \frac{1}{k\eta} e^{\frac{1}{2}\nu\pi} e^{-i\nu \ln(k\eta)} \left(1 + \frac{(1+i\nu)^2}{ik\eta} + \dots\right),$$

wobei $|k\eta| \gg 1$; d. h. $\vartheta \neq 0$, r groß. Damit bekommen wir für $u_c = C e^{ikx_3} h(\eta)$

$$u_c \approx C \frac{e^{\frac{1}{2}\nu\pi}}{?(1+i\nu)} [e^{i[kx_3 + \nu \ln k(r-x_3)]} + A(k, \vartheta) \frac{1}{r} e^{i(kr - \nu \ln 2kr)}],$$

$$A(k, \vartheta) = \frac{?(1+i\nu)}{i^{?}(-i\nu)} \frac{1}{2k \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} e^{-i\nu \ln(\sin^2 \frac{\vartheta}{2})}$$

$$= \frac{-\nu}{2k \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} e^{-i\nu \ln(\sin^2 \frac{\vartheta}{2}) + 2i\eta_0},$$

$$i\nu^{?}(-i\nu) = -?(1-i\nu), \quad e^{2i\eta_0} = \frac{?(1+i\nu)}{?(1-i\nu)},$$

$$\text{d. h. } \eta_0 = \arg(?(1+i\nu)).$$

Interpretation:

Die Phase der einlaufenden ebenen Welle ist durch den Term $\nu \ln(r-x_3)k$ und die der auslaufenden Kugelwelle durch $-\nu \ln 2kr$ modifiziert! **Dies ist eine Folge der "langen" Reichweite des Coulomb-Potentials.**

Die Amplitude $A(k, \vartheta)$ beschreibt wie $f(k, \vartheta)$ in Abschn. 5.6.1 das Verhältnis beider Wellen und ihr Absolutquadrat ist ein Maß für den Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = |A(k, \vartheta)|^2 = \frac{\nu^2}{4k^2 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$$

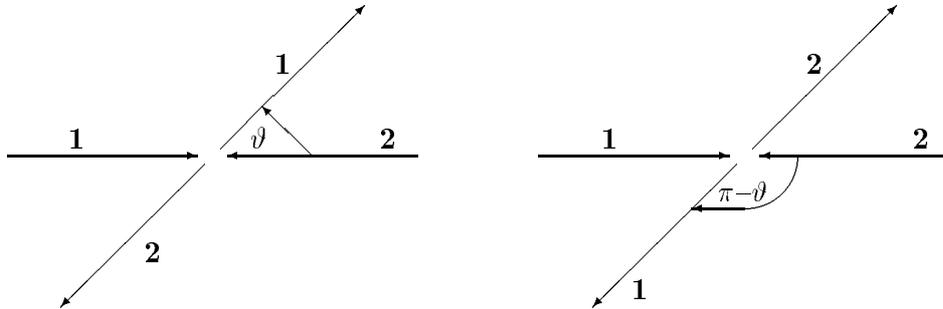
$$= \frac{q_1^2 q_2^2 \mu^2}{(4\pi \varepsilon_0)^2 4\hbar^4 k^4 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}} = \frac{q_1^2 q_2^2}{(4\pi \varepsilon_0)^2 16E^2 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}} :$$

Rutherford'scher Wirkungsquerschnitt, derselbe wie in der Mechanik! Die Quantenmechanik macht sich in der folgenden Weise bemerkbar:

1. Streuung ununterscheidbarer Teilchen:

$$q_1 = q_2, \quad m_1 = m_2$$

Die beiden folgenden atomaren Streuprozesse sind makroskopisch ununterscheidbar:



Klassisch hat man

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{d\sigma_c}{d\Omega}(\vartheta) + \frac{d\sigma_c}{d\Omega}(\pi - \vartheta) \\ &= \frac{q^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 16E^2} \left(\frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\vartheta}{2}} \right) , \end{aligned}$$

Quantenmechanisch dagegen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |A(k, \vartheta) + A(k, \pi - \vartheta)|^2 ,$$

und da

$$(ae^{i\alpha} + be^{i\beta})(ae^{-i\alpha} + be^{-i\beta}) = a^2 + b^2 + 2ab \cos(\alpha - \beta) ,$$

so erhält man

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{q^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 16E^2} \left[\frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\vartheta}{2}} + \frac{8}{\sin^2 \vartheta} \cos \nu \ln\left(\tan^2 \frac{\vartheta}{2}\right) \right]$$

Der zusätzliche Term rührt von der Phase von A her!

Falls $\nu = \frac{q^2 \mu}{\hbar^2 k} = \frac{q^2}{\hbar v} \gg 1$, so oszilliert dieser Term stark und ist unbeobachtbar!

2. Streuung bei niedrigen Energien

Normiert man den Fluß s_3 der einlaufenden Welle auf 1, so muß der Normierungsfaktor C von u_c oben den Wert

$$C = ? (1 + i\nu) e^{-\frac{1}{2}\nu\pi} v^{-\frac{1}{2}} , \quad v = \frac{\hbar k}{\mu} ,$$

haben, d. h.

$$u_c(\vec{x}) = \frac{1}{2} (1 + i\nu) e^{-\frac{1}{2}\nu\pi} v^{-\frac{1}{2}} e^{ikx_3} F(-i\nu; 1; ik\eta) .$$

Für $\vec{x} = 0$ wird daraus

$$\begin{aligned} u_c(0) &= \frac{1}{2} (1 + i\nu) e^{-\frac{1}{2}\nu\pi} v^{-\frac{1}{2}} , \\ |u_c(0)|^2 &= v^{-1} e^{-\nu\pi} \frac{1}{2} (1 + i\nu) \frac{1}{2} (1 - i\nu) \\ &= v^{-1} \frac{2\pi\nu}{e^{2\pi\nu} - 1} , \end{aligned}$$

da

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (1 + i\nu) \frac{1}{2} (1 - i\nu) &= \frac{1}{4} (1 - \nu^2) \\ &= \frac{i\nu\pi}{\sin(i\pi\nu)} \quad (\text{s.S. 102}) . \end{aligned}$$

Für kleine v , d.h. $|\nu| \gg 1$, hat man:

$$\begin{aligned} \text{bei Anziehung } (\nu < 0) &: |u_c(0)|^2 \approx -\frac{2\pi\nu}{v} \\ \text{bei Abstoßung } (\nu > 0) &: |u_c(0)|^2 \approx \frac{2\pi\nu}{v} e^{-2\pi\nu} \\ e^{-2\pi\nu} &: \text{ "Gamov"-Faktor.} \end{aligned}$$

Wichtig in der Kernphysik!

5.7.4 Partialwellen

Aus dem Ansatz $u_c(\vec{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) P_l(\cos \vartheta)$ folgt für $R_l(r)$ die Gleichung

$$R_l'' + \frac{2}{r} R_l' + \left[k^2 - \frac{2\nu k}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l = 0 .$$

Setzt man weiter $R_l(r) = r^l e^{ikr} f_l(r)$, so genügt $f_l(r)$ der Gleichung

$$r f_l'' + [2ikr + 2(l+1)] f_l' + [2ik(l+1) - 2\nu k] f_l = 0 .$$

Der Vergleich mit $z w''(z) + (c - z) w'(z) - a w(z) = 0$ (s.S. 103), $z = -2ikr$, zeigt, daß

$$f_l(r) = C_l F(l+1 + i\nu; 2l+2; -2ikr) .$$

Für große r wird hieraus (s.S. 104):

$$f_l(r) \sim C_l \frac{e^{\frac{1}{2}\nu\pi} (2l+2)}{(2kr)^{l+1} (l+1+i\nu)} \cdot \left(e^{-2ikr + \frac{1}{2}i\pi(l+1) + i\nu \ln 2kr} + \frac{e^{-\frac{1}{2}i\pi(l+1) - i\nu \ln 2kr}}{(l+1-i\nu)} \right)$$

Setzt man $\eta_l = \arg(l+1+i\nu)$, so erhält man entsprechend für $R_l(r)$:

$$\begin{aligned} R_l(r) &\approx r^l e^{ikr} f_l(r) \\ &\approx \frac{C_l e^{\frac{1}{2}\nu\pi} (2l+2)}{2(2k)^l (l+1+i\nu)kr} \cdot \left(e^{-ikr + \frac{1}{2}\pi li + i\nu \ln 2kr} - e^{2i\eta_l} e^{ikr - \frac{1}{2}\pi li - i\nu \ln 2kr} \right) \end{aligned}$$

Der Vergleich mit S. 92 legt nahe, η_l als Streuphase der l -ten Partialwelle der Coulomb-Streuung zu definieren:

$$\boxed{S_l^{coul} = e^{2i\eta_l} \quad , \quad \eta_l = \arg(l+1+i\nu) \quad .}$$

Die bisher noch unbestimmten Koeffizienten C_l müssen aus der Beziehung

$$\begin{aligned} u_c &= e^{-\frac{1}{2}\nu\pi} v^{-\frac{1}{2}} e^{ikx_3} F(-i\nu; 1; ik\eta) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) P_l(\cos \vartheta) \quad , \end{aligned}$$

bestimmt werden:

Aus der Orthogonalität der $P_l(\cos \vartheta)$ folgt zunächst

$$\begin{aligned} R_l &= r^l e^{ikr} C_l F(l+1+i\nu; 2l+2; -2ikr) \\ &= \frac{2l+1}{2} \int_0^\pi d\vartheta P_l(\cos \vartheta) u_c(r; \vartheta) \sin \vartheta \quad . \end{aligned}$$

Wegen der Identität (s.S. 103)

$$\begin{aligned} F(-i\nu; 1; ik\eta) &= e^{ik\eta} F(1+i\nu; 1; -ik\eta) \quad , \\ x_3 &= r \cos \vartheta \quad , \\ \eta &= r(1 - \cos \vartheta) \quad , \end{aligned}$$

gilt

$$u_c = e^{-\frac{1}{2}\pi\nu} v^{-\frac{1}{2}} e^{ikr} F(1+i\nu; 1; -ik\eta) \quad ,$$

und daher

$$C_l r^l F(l+1+i\nu; 2l+2; -2ikr) = \frac{2l+1}{2} C \int_{-1}^{+1} dz P_l(z) F(1+i\nu; 1; ikr(z-1))$$

$$z = \cos \vartheta ; \quad C = ? (1+i\nu) e^{-\frac{1}{2}\pi\nu} v^{-\frac{1}{2}} .$$

Entwickelt man beide Seiten um $r = 0$, so trägt auf der rechten Seite nur der l -te Term

$$\frac{(1+i\nu)_l}{(1)_l} \frac{1}{l!} [ikr(z-1)]^l = \frac{?(1+i\nu+l)}{?(1+i\nu)(l!)^2} (ik)^l r^l (z-1)^l$$

bei, d. h.

$$C_l = \frac{(2l+1) e^{-\frac{1}{2}\pi\nu} ?(1+i\nu+l)}{2v^{\frac{1}{2}}(l!)^2} (ik)^l \int_{-1}^{+1} dz P_l(z) (z-1)^l .$$

Da

$$\int_{-1}^{+1} dz (z-1)^l P_l(z) = \frac{2l!}{(2l+1)!!} \quad (\text{s.S.90}) ,$$

und $\frac{1}{(2l-1)!!} = \frac{2^{l-1}(l-1)!}{(2l-1)!}$, so wird

$$C_l = \frac{e^{-\frac{1}{2}\pi\nu} ?(1+i\nu+l)(2ik)^l}{v^{\frac{1}{2}}(2l)!} .$$

Man kann ferner zeigen, daß

$$A(k, \vartheta) = -\frac{\nu}{2k \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} e^{-i\nu \ln(\sin^2 \frac{\vartheta}{2}) + 2i\eta_0}$$

$$\stackrel{!}{=} \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{2i\eta_l} P_l(\cos \vartheta) .$$

5.7.5 Pole von $S_l^{Coul}(k)$ in der komplexen k -Ebene und die Bindungszustände

Die Coulomb-Streuamplitude

$$S_l^{Coul}(k) = \frac{?(l+1+i\nu)}{?(l+1-i\nu)}; \nu = \frac{q_1 q_2 \mu}{(4\pi \varepsilon_0) \hbar^2 k} ,$$

die zunächst für reelle Argumente k definiert ist, läßt sich analytisch in die komplexe k -Ebene fortsetzen. Dabei hat man zu beachten, daß $\psi(z)$ eine meromorphe (analytisch mit möglichen Polen) Funktion in der z -Ebene mit Polen bei

$$z = -n_r \quad , \quad n_r = 0, 1, \dots \quad ,$$

ist, d.h. $S_l^{coul}(k)$ hat Pole bei

$$l + 1 + i\nu = -n_r \quad , \quad \text{bzw.} \quad i\nu = -(n_r + l + 1) \quad ,$$

also bei den folgenden imaginären k -Werten

$$k_{n_r} = -\frac{\mu q_1 q_2 i}{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2 (n_r + l + 1)} \quad .$$

Wegen $E = \frac{1}{2\mu} \hbar^2 k^2$ ergibt dies die Energiewerte

$$E_{n_r} = -\frac{1}{2} \mu \frac{q_1^2 q_2^2}{(4\pi \varepsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{(n_r + l + 1)^2} \quad !$$

Dies ist für $q_1 q_2 < 0$ genau die Bohrsche Formel für die Bindungszustände eines anziehenden Coulomb-Potentials:

Die Pole von $S_l^{coul}(k)$ auf der positiven imaginären k -Achse entsprechen den Bindungszuständen E_n ! Diese wichtige Eigenschaft gilt auch für andere Potentiale!

Kapitel 6

Schrödinger–Gleichung für geladene Teilchen (Elektronen) in äußeren elektromagnetischen Feldern

6.1 Grundlagen

6.1.1 Klassische Mechanik der Lorentz-Kraft

In der klassischen Mechanik ist die Wirkung von äußeren elektrischen und magnetischen Feldern auf Teilchen mit Masse m und Ladung q gegeben durch die Lorentz-Kraft:

$$m\ddot{\vec{x}}(t) = q[\vec{E}(\vec{x}, t) + \vec{v} \times \vec{B}(\vec{x}, t)] .$$

Im Rahmen des Lagrange-Formalismus lassen sich diese Bewegungsgleichungen für die drei Koordinaten $x_i(t)$ auffassen als Lagrange Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t)}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t)}{\partial x_i} = 0 \quad , \quad i = 1, 2, 3 ,$$

wobei

$$L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t) = \frac{m}{2} \dot{\vec{x}}^2 - q[\varphi(\vec{x}(t), t) - \dot{\vec{x}} \cdot \vec{A}(\vec{x}(t), t)] ,$$
$$\vec{B}(\vec{x}, t) = \text{rot} \vec{A}(\vec{x}, t) \quad , \quad \vec{E}(\vec{x}, t) = -\text{grad} \varphi(\vec{x}, t) - \partial_t \vec{A}(\vec{x}, t) .$$

Beweis:

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i + qA_i(\vec{x}(t), t) ,$$
$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\ddot{x}_i + q(\partial_t A_i + \sum_{k=1}^3 \partial_k A_i \dot{x}_k) .$$

Ferner ist

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = -q \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} + q \sum_{k=1}^3 \partial_i A_k \dot{x}_k ,$$

und damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} &= m \ddot{x}_i + q(\partial_i \varphi + \partial_t A_i) - q \sum_{k=1}^3 (\dot{x}_k \partial_i A_k - \dot{x}_k \partial_k A_i) \\ &= m \ddot{x}_i - q(\vec{E})_i - q(\vec{v} \times \text{rot} \vec{A})_i . \end{aligned}$$

Die Größen

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m \dot{x}_i + q A_i$$

heißen "kanonische" Impulse. Da

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial L}{\partial x_k} \dot{x}_k + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} \ddot{x}_k \right) + \frac{\partial L}{\partial t} \quad \text{und} \\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} \ddot{x}_k &= p_k \ddot{x}_k = \frac{d}{dt} (p_k \dot{x}_k) - \dot{x}_k \dot{p} \\ &= \frac{d}{dt} (p_k \dot{x}_k) - \dot{x}_k \frac{\partial L}{\partial x_k} \end{aligned}$$

ist, so gilt

$$\frac{d}{dt} \left[\sum_{k=1}^3 (p_k \dot{x}_k) - L \right] = - \frac{\partial L}{\partial t} ,$$

d. h. falls L nicht **explizit** von der Zeit abhängt ($\partial_t L = 0$), dann ist die Größe

$$H = \sum_{k=1}^3 p_k \dot{x}_k - L$$

eine Erhaltungsgröße, nämlich die Energie. Betrachtet man anstatt x_i , \dot{x}_i und t die Variablen x_i , p_i und t als unabhängig, so heißt

$$H = H(\vec{x}, \vec{p}, t) = \sum_{k=1}^3 p_k \dot{x}_k[\vec{x}, \vec{p}, t] - L[\vec{x}, \dot{\vec{x}}(\vec{x}, \vec{p}, t), t]$$

die "**Hamilton-Funktion**" des Systems. In unserem Falle ist

$$\dot{\vec{x}} = \frac{1}{m} [\vec{p} - q \vec{A}(\vec{x}, t)] ,$$

und daraus folgt

$$H(\vec{x}, \vec{p}, t) = \frac{1}{2m} [\vec{p} - q \vec{A}(\vec{x}, t)]^2 + q\varphi(\vec{x}, t)$$

Der obige Ausdruck für die Lorentz-Kraft sowie die Maxwell'schen Gleichungen sind invariant gegenüber **Eichtransformationen**

$$\begin{aligned}\varphi(\vec{x}, t) &\rightarrow \varphi(\vec{x}, t) - \partial_t f(\vec{x}, t) , \\ \vec{A}(\vec{x}, t) &\rightarrow \vec{A}(\vec{x}, t) + \text{grad} f(\vec{x}, t) , \\ f(\vec{x}, t) &\text{ beliebig.}\end{aligned}$$

Physikalisch beobachtbare Größen sollten invariant gegenüber diesen Transformationen sein, physikalische Gleichungen sollen ihre Struktur (Form) unter ihnen nicht ändern. Es transformieren sich:

$$\begin{aligned}L &\rightarrow \hat{L} = L + q(\partial_t f + \dot{\vec{x}} \text{grad} f) = L + q \frac{d}{dt} f , \\ p_j &\rightarrow \hat{p}_j = \frac{\partial \hat{L}}{\partial \dot{x}_j} = p_j + q \partial_j f , \\ \frac{\partial L}{\partial x_j} &\rightarrow \frac{\partial \hat{L}}{\partial x_j} = \frac{\partial L}{\partial x_j} + q \partial_j \frac{d}{dt} f , \\ H &\rightarrow \hat{H} = \sum \hat{p}_j \dot{x}_j - \hat{L} = \sum p_j \dot{x}_j - L - q \partial_t f , \\ \text{aber: } \frac{d}{dt} \dot{p}_j - \frac{\partial L}{\partial x_j} &= \frac{d}{dt} \hat{p}_j - \frac{\partial \hat{L}}{\partial x_j} .\end{aligned}$$

6.1.2 Die zugehörige Schrödinger-Gleichung

In Analogie zu den früheren quantenmechanischen "Korrespondenzen"

$$E \rightarrow i\hbar \partial_t , \quad \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \text{grad}$$

haben wir jetzt die Verallgemeinerungen

$$H \rightarrow i\hbar \partial_t , \quad \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \text{grad} .$$

Daraus ergibt sich die **Schrödinger-Gleichung für ein geladenes Teilchen in äußeren elektromagnetischen Feldern**

$$\begin{aligned}i\hbar \partial_t \psi(\vec{x}, t) &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \text{grad} - q\vec{A} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \text{grad} - q\vec{A} \right) \psi(\vec{x}, t) \\ &\quad + q\varphi(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) .\end{aligned}$$

Das Ausrechnen der rechten Seite liefert

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi(\vec{x},t) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi(\vec{x},t) + \frac{iq\hbar}{m}\vec{A}\cdot\text{grad}\psi(\vec{x},t) \\ &+ \frac{iq\hbar}{2m}(\text{div}\vec{A})\psi(\vec{x},t) + \frac{q^2}{2m}\vec{A}^2\psi(\vec{x},t) \\ &+ q\varphi(\vec{x},t)\psi(\vec{x},t) . \end{aligned}$$

Die rechte Seite vereinfacht sich, wenn man die Coulomb–Eichung, $\text{div}\vec{A} = 0$, wählt. Die obige Form der Schrödinger–Gleichung für geladene Teilchen in elektromagnetischen Feldern läßt sich auch aus der Forderung nach Eichinvarianz herleiten:

6.2 Eichinvarianz

Die obige Schrödinger–Gleichung ist invariant unter Eichtransformationen, falls man die Wellenfunktion $\psi(\vec{x},t)$ in der folgenden Weise transformiert:

$$\psi(\vec{x},t) \rightarrow \tilde{\psi}(\vec{x},t) = e^{\frac{iq}{\hbar}f(\vec{x},t)}\psi(\vec{x},t) ,$$

Dies ist eine ortsabhängige Phasentransformation, für die $\psi^*\psi \rightarrow \psi^*\psi$.

Beweis: Es ist

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t(e^{\frac{iq}{\hbar}f}\psi) &= e^{\frac{iq}{\hbar}f} [(-q\partial_t f)\psi + i\hbar\partial_t\psi] , \\ \frac{\hbar}{i}\text{grad}(e^{\frac{iq}{\hbar}f}\psi) &= e^{\frac{iq}{\hbar}f} [(q\text{grad}f)\psi + \frac{\hbar}{i}\text{grad}\psi] \end{aligned}$$

Setzt man

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{x},t) &= \vec{A}(\vec{x},t) + \text{grad}f(\vec{x},t) , \\ \tilde{\varphi}(\vec{x},t) &= \varphi(\vec{x},t) - \partial_t f(\vec{x},t) , \end{aligned}$$

so folgt aus den obigen Formeln, daß die Größen $\tilde{\psi}$, $\tilde{\varphi}$ und \vec{A} derselben Schrödinger–Gleichung genügen wie ψ , φ und \vec{A} .

Es gilt nämlich

$$\begin{aligned} (i\hbar\partial_t - q\tilde{\varphi})\tilde{\psi} &= e^{\frac{iq}{\hbar}f} (i\hbar\partial_t - q\varphi)\psi , \\ (\frac{\hbar}{i}\text{grad} - q\vec{A})\tilde{\psi} &= e^{\frac{iq}{\hbar}f} (\frac{\hbar}{i}\text{grad} - q\vec{A})\psi . \end{aligned}$$

Wichtige Umkehrung:

Verlangt man, daß die freie Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi$$

invariant gegenüber "lokalen" Phasentransformationen

$$\psi(\vec{x}, t) \rightarrow e^{\frac{iq}{\hbar}f(\vec{x}, t)}\psi(\vec{x}, t)$$

ist, so ist dies genau dann der Fall, falls man in der freien Schrödinger-Gleichung mittels der Substitutionen

$$i\hbar\partial_t \rightarrow i\hbar\partial_t - q\varphi \quad , \quad \frac{\hbar}{i}\text{grad} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\text{grad} - q\vec{A}$$

Potentiale φ und \vec{A} einführt, die sich bei Eichtransformationen wie oben transformieren. Die Forderung nach Invarianz der Schrödinger-Gleichung gegenüber solchen "lokalen" Eichtransformationen zwingt also zur Einführung elektromagnetischer Potentiale. Dieses "Eichprinzip" spielt eine sehr große Rolle in der modernen Physik der Elementarteilchen!

Einfache Anwendungen:**1. Quantisierung des magnetischen Flusses**

In Gebieten, für die $\vec{B} = 0$ ist, hat man $\text{rot}\vec{A} = 0$, d. h. $\vec{A} = \text{grad}f$. In diesen Gebieten, in denen sich die geladenen Teilchen (Elektronen) im Potential $V(\vec{x})$ befinden sollen, hat man zwei zueinander äquivalente Schrödinger-Gleichungen; einmal

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\text{grad}\right)^2\psi + V(\vec{x})\psi &= i\hbar\partial_t\psi \\ \text{und zum anderen} \\ \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\text{grad} - q\vec{A}\right)^2\tilde{\psi} + V(\vec{x})\tilde{\psi} &= i\hbar\partial_t\tilde{\psi} \quad , \\ \tilde{\psi}(\vec{x}, t) &= e^{\frac{iq}{\hbar}f}\psi(\vec{x}, t) \quad , \\ \text{wobei } \vec{A} &= \text{grad}f . \end{aligned}$$

Ist $\vec{A}(\vec{x}, t)$, $\text{rot}\vec{A} = 0$ vorgegeben und ist C_1^\uparrow ein Weg (eine Kurve), der ganz im Gebiete mit $\vec{B} = 0$ von $\vec{x}_0 = \vec{x}(\tau = 0)$ nach $\vec{x} = \vec{x}(\tau = 1)$, $0 \leq \tau \leq 1$, verläuft, so hat man

$$f(\vec{x}, t) = \int_{C_1^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A}(\vec{y}, t) \equiv \int_0^1 d\tau \vec{A}(\vec{y}(\tau)) \frac{d\vec{y}}{d\tau} .$$

Der Wert von $f(\vec{x}, t)$ kann vom Wege abhängig sein: Ist nämlich C_2^\uparrow eine zweite Kurve $\{\vec{y}(\sigma), 0 \leq \sigma \leq 1\}$ von \vec{x}_0 nach \vec{x} , so gilt

$$\begin{aligned} \int_{C_1^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A}(\vec{y}, t) - \int_{C_2^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A}(\vec{y}, t) &= \oint_{C_1^\uparrow - C_2^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A}(\vec{y}, t) \\ &= \int_{F^\uparrow} d\vec{f} \cdot (\text{rot} \vec{A}) = \int_{F^\uparrow} d\vec{f} \cdot \vec{B} \\ &= \Phi(F^\uparrow) \quad , \end{aligned}$$

wobei F^\uparrow eine von den Kurven C_1^\uparrow und $-C_2^\uparrow = C_2^\downarrow$ berandete Fläche ist und $\Phi(F^\uparrow)$ der durch diese Fläche tretende magnetische Fluß.

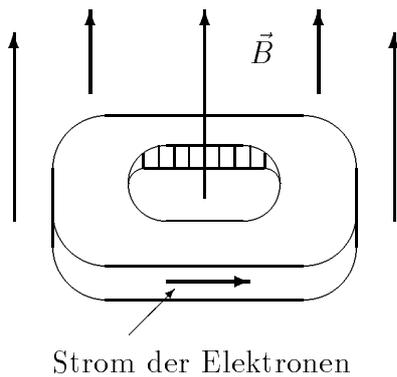
Ist die Fläche F^\uparrow nicht einfach zusammenhängend, sondern hat in der Mitte ein Loch, durch das der Fluß Φ tritt, so ändert sich nach den obigen Überlegungen die Phase der Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ beim einmaligen Umlaufen des Loches

um den Wert $\frac{q}{\hbar}\Phi$, d. h. $\psi(\vec{x}, t)$ geht über in $\psi(\vec{x}, t)e^{\frac{iq}{\hbar}\Phi}$. Wenn nun die Wellenfunktion in einer vorgegebenen Umgebung eindeutig sein soll, so muß $\frac{q}{\hbar}\Phi = 2\pi n$, n ganz, gelten, d.h.

$$\Phi_n = \frac{2\pi\hbar}{q}n, \quad n = 0, \pm 1, \dots$$

Da alle Größen bis auf Φ_n vorgegeben sind, so bedeutet diese Gleichung, daß **der eingeschlossene Fluß Φ gequantelt** ist!

Der Effekt ist tatsächlich beobachtet worden:



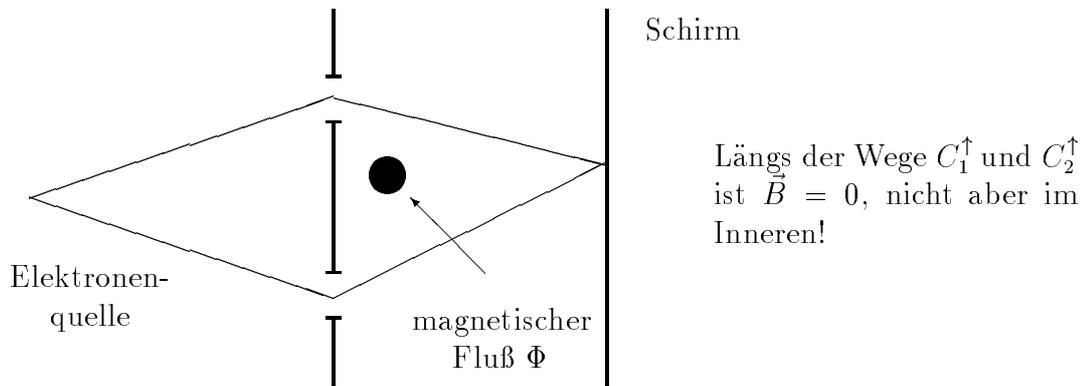
Strom in einem supraleitenden Ring, der von einem Magnetfeld \vec{B} durchsetzt ist.

Nach Abkühlung unter die kritische Sprungtemperatur wird das \vec{B} -Feld aus dem Leiter verdrängt (Meißner-Effekt), nicht aber aus dem Loch! Messungen des Flußes Φ im Loch ergaben

$$\Phi = \frac{2\pi\hbar}{2e_0}n, \quad \text{d. h.} \quad q = -2e_0,$$

in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß bei Supraleitern die Elektronen paarweise korreliert sind!

2. Interferenz zweier Elektronen-Strahlen, Bohm-Aharanov-Effekt



Auf dem Schirm hat man eine Superposition $\tilde{\psi}_1 + \tilde{\psi}_2$ der Wellen vom Strahl längs C_1^\uparrow und C_2^\uparrow :

$$\tilde{\psi}_1 = \psi_1 e^{\frac{iq}{\hbar} \int_{C_1^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A}(\vec{y})}, \quad \tilde{\psi}_2 = \psi_2 e^{\frac{iq}{\hbar} \int_{C_2^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A}(\vec{y})},$$

d. h.

$$\begin{aligned} & (\tilde{\psi}_1 + \tilde{\psi}_2) \text{ (in einem Punkte auf dem Schirm)} \\ &= (\psi_1 e^{\frac{iq}{\hbar} (\int_{C_1^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A} - \int_{C_2^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A})} + \psi_2) e^{\frac{iq}{\hbar} \int_{C_2^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A}} \\ &= (\psi_1 e^{\frac{iq}{\hbar} \Phi} + \psi_2) e^{\frac{iq}{\hbar} \int_{C_2^\uparrow} d\vec{y} \cdot \vec{A}}. \end{aligned}$$

Durch Änderung von Φ kann man danach die **relative** Phase zwischen $\tilde{\psi}_1$ und $\tilde{\psi}_2$ ändern und damit das Interferenzbild!!

Dieser Effekt ist ebenfalls beobachtet worden!

Der geometrische Hintergrund der gerade diskutierten Effekte ist der folgende: Nach Poincaré kann man aus $\text{div} \vec{B} = 0$ nur dort folgern, daß $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}$, wo das Gebiet sternförmig bzw. einfach zusammenhängend ist. Ist ein Gebiet G dagegen nicht einfach zusammenhängend, hat also z.B. ein Loch, so braucht man mindestens zwei sich überlappende einfach zusammenhängende Teilgebiete G_1 und G_2 , um G damit zu überdecken. Ist dann $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}_1$ in G_1 und $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}_2$ in G_2 , so folgt aus $\text{rot} \vec{A}_2 = \text{rot} \vec{A}_1$ in $G_2 \cap G_1$, daß dort $\vec{A}_2 = \vec{A}_1 + \text{grad} f$!

Bemerkung:

Bei Anwesenheit des Vektorpotentials \vec{A} ändert sich die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\vec{s} = \frac{\hbar}{2im}(\psi^* \text{grad} \psi - (\text{grad} \psi^*) \psi) = \frac{1}{2m}(\psi^* \vec{\mathbf{P}} \psi + (\vec{\mathbf{P}} \psi)^* \psi),$$

da auch hier wegen der erforderlichen Eichinvarianz von \vec{s} der Operator $\vec{\mathbf{P}}$ durch $\frac{\hbar}{i} \text{grad} - q\vec{A}$ zu ersetzen ist. Es gilt also

$$\vec{s}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^* \text{grad} \psi - (\text{grad} \psi^*) \psi)(\vec{x}, t) - \frac{q}{m} \vec{A} \psi^* \psi(\vec{x}, t),$$

Mittels der zugehörigen Schrödingergleichung rechnet man leicht nach, daß für dieses \vec{s} dann die Kontinuitätsgleichung $\partial_t w + \text{div} \vec{s} = 0$ gilt, wobei weiterhin $w = \psi^* \psi$.

6.3 Konstantes Magnetfeld: normaler Zeeman-Effekt

Es sei $q\varphi(\vec{x}, t) = V(r)$ und das magnetische Feld $\vec{B} = \overrightarrow{\text{const.}}$. Ein solches \vec{B} -Feld läßt sich aus dem Potential

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{x}$$

ableiten, da

$$\begin{aligned} \text{rot} \vec{A} &= \frac{1}{2} \text{rot}(\vec{B} \times \vec{x}) \\ &= \frac{1}{2} [-(\vec{B} \cdot \text{grad}) \vec{x} + \vec{B} \text{div} \vec{x}] = \vec{B}. \end{aligned}$$

Ferner ist

$$\begin{aligned} \text{div} \vec{A} &= \frac{1}{2} \text{div}(\vec{B} \times \vec{x}) \\ &= \vec{x} \cdot \text{rot} \vec{B} - \vec{B} \cdot \text{rot} \vec{x} = 0. \end{aligned}$$

Die obige Wahl von \vec{A} ist nicht eindeutig, ebenso wäre $\vec{A} + \text{grad} f(\vec{x})$ möglich, mit $\Delta f(\vec{x}) = 0$, damit $\text{div}(\vec{A} + \text{grad} f) = 0$.

Für den Term $\frac{iq\hbar}{m} \vec{A} \cdot \text{grad} \psi$ in der Schrödinger-Gleichung erhält man

$$\begin{aligned} \frac{iq\hbar}{2m} (\vec{B} \times \vec{x}) \cdot \text{grad} \psi &= \frac{iq\hbar}{2m} \vec{B} (\vec{x} \times \text{grad}) \psi \\ &= -\frac{q}{2m} \vec{\mathbf{I}} \cdot \vec{B} \psi, \\ \vec{\mathbf{I}} &= \frac{\hbar}{i} (\vec{x} \times \text{grad}) : \text{ Bahndrehimpulsoperator.} \end{aligned}$$

Für den Term mit \vec{A}^2 in der Schrödinger-Gleichung bekommt man

$$\frac{q^2}{2m^2} v A^2 \psi = \frac{q^2}{8m^2} (\vec{B} \times \vec{x})^2 \psi = \frac{q^2}{8m^2} (\vec{x}^2 \vec{B}^2 - (\vec{x} \cdot \vec{B})^2) \psi .$$

Mit $\vec{B} = (0, 0, B)$ hat man also als Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen mit Ladung q in einem Potential $q\varphi(r) \equiv V(r)$ und in einem konstanten Magnetfeld \vec{B} :

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \psi(\vec{x}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi - \frac{q}{2m_0} B \mathbf{l}_3 \psi \\ &+ \frac{q^2}{8m_0^2} B^2 (x_1^2 + x_2^2) \psi + V(r) \psi . \end{aligned}$$

Hier ist der Massenparameter m durch m_0 ersetzt worden, da m im folgenden die "magnetische" Quantenzahl bedeutet. Mit $\psi(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} u(\vec{x})$ lautet die zugehörige stationäre Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta u - \frac{q}{2m_0} B \mathbf{l}_3 u + \frac{q^2}{8m_0^2} B^2 (x_1^2 + x_2^2) u + V(r) u = E u(\vec{x}) .$$

Abschätzung der Größenordnung der in B linearen und quadratischen Terme: $\langle \mathbf{l}_3 \rangle$ ist von der Größenordnung \hbar , $\langle x_1^2 + x_2^2 \rangle$ für in Atomen gebundene Elektronen von der Größenordnung des (Bohrschen Atomradius)² = a^2 , d.h. mit $q = -e_0$,

$$\frac{(e_0^2/8m_0^2)a^2 B^2}{(e_0/2m_0)\hbar B} = \frac{1}{4} \frac{e_0^2}{\hbar} \frac{B}{e_0/a^2} \approx \frac{B}{9 \cdot 10^9 \text{ Gauss}} .$$

Im Labor kann man magnetische Feldstärken der Größenordnung $\leq 10^5$ Gauß erzeugen, und daher ist **hier** der quadratische Term vernachlässigbar. Dies ist i.a. jedoch bei ungebundenen Bewegungen nicht der Fall.

6.3.1 Der normale Zeeman-Effekt

Vernachlässigen wir den in B quadratischen Term, so bekommen wir die Gleichung (für ein Elektron, $q = -e_0$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta u(\vec{x}) + V(r) u(\vec{x}) + \frac{e_0}{2m_0} B \mathbf{l}_3 u(\vec{x}) = E u(\vec{x}) .$$

Da der Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(r) + \frac{e_0}{2m_0} B \mathbf{l}_3$$

mit \vec{l}^2 und \mathbf{l}_3 vertauscht, so kann man die Eigenfunktionen von \mathbf{H} gleichzeitig als Eigenfunktionen von \vec{l}^2 und \mathbf{l}_3 wählen:

$$u(\vec{x}) = R_{lm}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad ,$$

und da $\mathbf{l}_3 Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}$, so bekommt man für R_{lm}

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_0 r} \frac{\partial^2(r R_{lm})}{\partial r^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} + V(r) \right) R_{lm} \\ + \frac{e_0 \hbar}{2m_0} B m R_{lm} = E R_{lm} . \end{aligned}$$

Diese Gleichung läßt sich sofort auf den Fall $B = 0$ (s.S. 80) zurückführen, wenn man

$$\begin{aligned} E &= E^{(B=0)} + \hbar \omega_L m \quad , \\ \omega_L &= \frac{e_0 B}{2m_0} \quad , \end{aligned}$$

setzt.

ω_L : sogen. "Larmor"-Frequenz .

Insbesondere bekommt man beim Potential $V(r) = -\frac{Z e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 r}$

$$E_{n,m} = -\frac{1}{2} m_0 c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} + \hbar \omega_L m \quad , \quad -l \leq m \leq l \quad ,$$

d. h. beim Vorhandensein eines konstanten Magnetfeldes werden die entarteten Energieniveaus E_n der wasserstoffartigen Atome in $2l + 1$ verschiedene aufgespalten! Bei allgemeineren rotationssymmetrischen Potentialen $V(r)$ wird $E^{(B=0)}$ i.a. nicht nur von einer Hauptquantenzahl n , sondern auch noch von l abhängen: $E^{(B=0)} = E_{nl}$. Auch diese Niveaus spalten in $2l + 1$ auf.

6.3.2 Auswahlregeln für Dipolstrahlung

Für die Frequenzen $\omega_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1}$ der **Emissions- und Absorptionsspektren der obigen Atome** gilt bei Übergängen $(n_1, l_1, m_1) \leftrightarrow (n_2, l_2, m_2)$ die Bohrsche Frequenzbedingung

$$\begin{aligned} \omega_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1} &= \frac{1}{\hbar} (E_{n_2 l_2 m_2} - E_{n_1 l_1 m_1}) \\ &= \frac{1}{\hbar} (E_{n_2 l_2} - E_{n_1 l_1}) + \omega_L (m_2 - m_1) \end{aligned}$$

Frage: Treten tatsächlich alle möglichen Übergänge auf?

Antwort: nein! Begründung:

Die folgenden Überlegungen sind **Plausibilitätsbetrachtungen**, die sich aber streng begründen lassen.

Ein **klassischer schwingender Dipol**

$$e_0 \vec{x}(t) = e_0 (\vec{b} e^{-i\omega t} + \vec{b}^* e^{i\omega t})$$

strahlt im **zeitlichen Mittel** die Leistung

$$\begin{aligned} s &= \frac{\mu_0}{6\pi c} e_0^2 \overline{(\ddot{x}^2)} = \frac{\mu_0}{6\pi c} e_0^2 \omega^4 \overline{(\vec{x}^2)} \\ &= \frac{\mu_0}{3\pi c} e_0^2 \omega^4 \vec{b}^* \cdot \vec{b} \end{aligned}$$

ab.

In der Quantenmechanik treten an die Stelle der klassischen Frequenz ω die **Übergangsfrequenzen** $\omega_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1}$, und an die Stelle der klassischen Amplituden \vec{b} die **”Übergangs”-Amplituden**

$$\vec{b} \rightarrow \vec{b}_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1} = (u_{n_2 l_2 m_2}, \vec{x} u_{n_1 l_1 m_1})$$

der Quantentheorie!

Setzt man

$$\begin{aligned} x^\pm &= x_1 \pm i x_2 = r \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \quad , \\ x_3 &= r \cos \vartheta \quad , \end{aligned}$$

so hat man wegen

$$u_{nlm} = R_{nl} Y_{lm} \quad ,$$

$$\begin{aligned} b_{\dots}^\pm &= b_1 \pm i b_2 = (R_{n_2 l_2}, r R_{n_1 l_1})(Y_{l_2 m_2}, \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} Y_{l_1 m_1}) \\ &\text{(der Index wird fortgelassen)} \quad , \end{aligned}$$

$$b_3 = (R_{n_2 l_2}, r R_{n_1 l_1})(Y_{l_2 m_2}, \cos \vartheta Y_{l_1 m_1}) .$$

Nun kann man zeigen, daß

$$\begin{aligned} \sin \vartheta e^{i\varphi} Y_{lm} &= A_{lm}^{(+)} Y_{l+1, m+1} + B_{lm}^{(+)} Y_{l-1, m+1} \quad , \\ \sin \vartheta e^{-i\varphi} Y_{lm} &= A_{lm}^{(-)} Y_{l+1, m-1} + B_{lm}^{(-)} Y_{l-1, m-1} \quad , \\ \cos \vartheta Y_{lm} &= A_{lm}^{(3)} Y_{l+1, m} + B_{lm}^{(3)} Y_{l-1, m} \quad , \\ &A, B : \text{Konstanten.} \end{aligned}$$

Hieraus folgt wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen, daß

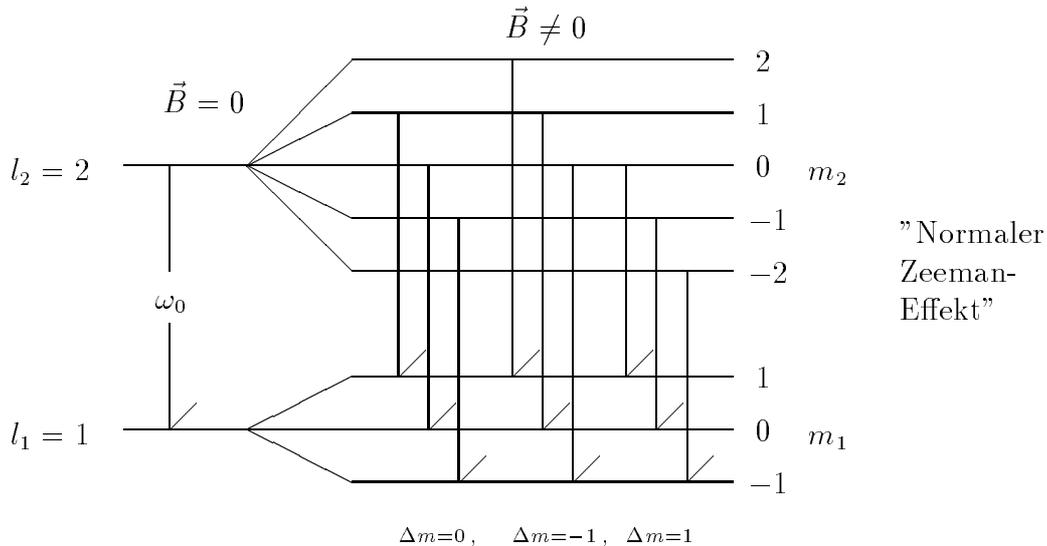
$$\begin{aligned} \vec{b} &= 0, \text{ außer wenn} \\ \Delta l &\equiv l_2 - l_1 = \pm 1 \\ \text{und } \Delta m &\equiv m_2 - m_1 = \pm 1, 0 . \end{aligned}$$

Wichtige Auswahlregeln für die **Dipolstrahlung**! Es läßt sich zeigen, daß die Dipolstrahlung bei der Emission von Licht i.allg. die wichtigste ist.

6.3.3 Dipol-Emissionslinien beim Zeeman-Effekt

Setzt man $\frac{1}{\hbar}(E_{n_2 l_2} - E_{n_1 l_1}) = \omega_0$ für die Frequenzen mit $B = 0$, so hat man

$$\omega_{2 \rightarrow 1} = \omega_0 + \omega_L \Delta m .$$



Diskussion ("halb"-klassische Interpretation):

1. $m_2 = m_1$: $b^\pm = 0, b_3 \neq 0, \omega = \omega_0$:

$$\vec{b}_e^{-i\omega_0 t} + \vec{b}^* e^{i\omega_0 t} = \text{const.}(0, 0, \cos \omega_0 t) ,$$

d. h. der "Dipol" schwingt in x_3 -Richtung mit unveränderter Frequenz ω_0 , keine Ausstrahlung in x_3 -Richtung (klassische Elektrodynamik). Das Licht ist parallel zu dieser Richtung polarisiert.

2. $m_2 = m_1 + 1$: $b^- = 0, b_3 = 0, b^+ \neq 0; \omega_{2 \rightarrow 1} = \omega_0 + \omega_L$

$$\vec{b}_e^{-i\omega_{2 \rightarrow 1} t} + \vec{b}^* e^{i\omega_{2 \rightarrow 1} t} = \text{const.}(\cos(\omega_0 + \omega_L)t, \sin(\omega_0 + \omega_L)t, 0) ,$$

d. h. das Dipolmoment rotiert in der (x_1, x_2) -Ebene mit vergrößerter Frequenz um die x_3 -Achse. In x_3 -Richtung: rechtszirkulares Licht, in der (x_1, x_2) -Ebene linear polarisiertes Licht.

3. $m_2 = m_1 - 1$: $b^+ = 0, b_3 = 0, b^- \neq 0; \omega_{2 \rightarrow 1} = \omega_0 - \omega_L$

$$\vec{b}_e^{-i\omega_{2 \rightarrow 1} t} + \vec{b}^* e^{i\omega_{2 \rightarrow 1} t} = \text{const.}(\cos(\omega_0 - \omega_L)t, -\sin(\omega_0 - \omega_L)t, 0) ,$$

d.h. das Dipolmoment rotiert in der (x_1, x_2) -Ebene mit verkleinerter Frequenz um die x_3 -Achse. In x_3 -Richtung: linkszirkular polarisiertes Licht, in der (x_1, x_2) -Ebene linear polarisiertes Licht!

1–3: "Normaler" Zeeman-Effekt.

Wegen Spin des Elektrons gibt es auch noch den "anomalen" Zeeman-Effekt (s. später).

Anschauliche Interpretation der Auswahlregeln:

Ein Photon hat den Eigendrehimpuls = Spin $S = 1\hbar$, der immer in oder entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung zeigt (bei Teilchen der Ruhemasse = 0 ist der Spin immer parallel oder antiparallel zu seinem Impuls \vec{p}). Ferner kann man zeigen, daß bei der **Dipolstrahlung** der Atome der **Bahndrehimpuls** der Photonen Null ist.

Nun wird bei einem in x_3 -Richtung schwingenden Dipol die überwiegende Zahl der Photonen senkrecht zur x_3 -Achse abgestrahlt. Dabei nehmen sie den Drehimpuls \hbar mit ($\Delta l = \pm 1$ für die Elektronen). Die x_3 -Komponente von $\vec{l}_{Elektron}$ ändert sich nicht, da der Spin der abgestrahlten Photonen senkrecht zur x_3 -Achse ist.

Rotiert dagegen das Dipolmoment in der (x_1, x_2) -Ebene um die x_3 -Achse, so werden die Photonen auch parallel bzw. antiparallel zur x_3 -Achse abgestrahlt. Dabei "tragen" sie wieder den Drehimpuls \hbar weg, sowie die 3-Komponente $m\hbar = +\hbar$, falls ihr Spin parallel zur 3-Achse ist, und $-\hbar$, falls antiparallel!

6.4 "Freie" geladene Teilchen in einem konstanten Magnetfeld

6.4.1 Vorbemerkungen

1. Setzt man $\pi_j = \mathbf{P}_j - qA_j$, so hat man für beliebige $A_j = A_j(\vec{x}, t)$

$$\begin{aligned} [\pi_j, \pi_k] &= \left[\left(\frac{\hbar}{i} \partial_j - qA_j \right), \left(\frac{\hbar}{i} \partial_k - qA_k \right) \right] \\ &= -\frac{\hbar q}{i} (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \\ &= -\frac{\hbar q}{i} \epsilon_{jkl} B_l, \end{aligned}$$

also

$$\boxed{[\pi_j, \pi_k] = -\frac{\hbar q}{i} \epsilon_{jkl} B_l.}$$

2. Ist \mathbf{A} ein selbstadjungierter Operator, der mit \mathbf{H} kommutiert und der nicht explizit von der Zeit abhängt, so sind seine Erwartungswerte $(\psi, \mathbf{A}\psi)$ für beliebige Lösungen der Schrödinger-Gleichung $i\hbar \partial_t \psi = \mathbf{H}\psi$ zeitunabhängig, d. h. \mathbf{A} ist eine Erhaltungsgröße!

Beweis:

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \mathbf{A} \rangle &= (\partial_t \psi, \mathbf{A}\psi) + (\psi, \mathbf{A} \partial_t \psi) \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar} \mathbf{H}\psi, \mathbf{A}\psi \right) + \left(\psi, \mathbf{A} \frac{1}{i\hbar} \mathbf{H}\psi \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} (\psi, \mathbf{A}\mathbf{H}\psi) - \frac{1}{i\hbar} (\mathbf{H}\psi, \mathbf{A}\psi), \end{aligned}$$

und da $(\mathbf{H}\psi, \mathbf{A}\psi) = (\psi, \mathbf{H}\mathbf{A}\psi)$, so

$$\partial_t \langle \mathbf{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} (\psi, [\mathbf{H}, \mathbf{A}]\psi) = 0.$$

3. Für die **klassische** Bewegung eines Teilchens der Ladung q in dem **konstanten Magnetfeld** $\vec{B} = (0, 0, B)$ hat man

$$m\ddot{x}_1 = qB\dot{x}_2, \quad m\ddot{x}_2 = -qB\dot{x}_1, \quad \ddot{x}_3 = 0,$$

d. h. die Bewegung in x_3 -Richtung ist frei und senkrecht zur x_3 -Richtung bewegen sich die Teilchen auf Kreisen mit einer Frequenz $\omega = qB/m$. Dabei ist ω positiv oder negativ, je nachdem die Ladung q positiv oder negativ ist. Aus

$$\ddot{x}_1 = \omega\dot{x}_2, \quad \ddot{x}_2 = -\omega\dot{x}_1$$

folgt

$$\dot{x}_1 - \omega x_2 = -\omega b = \text{const.}; \quad \dot{x}_2 + \omega x_1 = \omega a = \text{const.},$$

$$\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2 = \omega^2(x_1 - a)^2 + \omega^2(x_2 - b)^2 = \text{const.},$$

da

$$E = \frac{m}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2 + \dot{x}_3^2) = \text{const.}$$

(a, b) : Mittelpunkt der Kreisbahn.

Bei Translationen $x_1, a \rightarrow x_1 + c_1, a + c_1$, $x_2, b \rightarrow x_2 + c_2, b + c_2$, ändert sich der Wert von E nicht, d. h. E hängt nicht von der Lage des Mittelpunktes (a, b) ab! (Entartung!)

6.4.2 Quantenmechanische Eigenschaften

$\vec{B} = (0, 0, B)$

Ohne Spezifizierung der Eichung von \vec{A} folgt zunächst:

$$[\pi_1, \pi_2] = -\frac{\hbar}{i}m\omega, \quad [\pi_1, \pi_3] = 0, \quad [\pi_2, \pi_3] = 0,$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m}(\pi_1^2 + \pi_2^2 + \pi_3^2).$$

Für die Größen

$$\tilde{\mathbf{a}} = x_1 + \frac{1}{m\omega}\pi_2, \quad \tilde{\mathbf{b}} = x_2 - \frac{1}{m\omega}\pi_1,$$

gilt

$$[\tilde{\mathbf{a}}, \pi_j] = 0, \quad [\tilde{\mathbf{b}}, \pi_j] = 0, \quad j = 1, 2, 3$$

und damit

$$[\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{a}}] = 0, \quad [\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{b}}] = 0,$$

d.h. wie die im klassischen Fall analogen Koordinaten a und b , so sind die Größen $\tilde{\mathbf{a}}$ und $\tilde{\mathbf{b}}$ Erhaltungsgrößen, von denen jede gleichzeitig mit \mathbf{H} diagonalisiert werden kann.

Jedoch gilt

$$\boxed{[\tilde{\mathbf{a}}, \tilde{\mathbf{b}}] = \frac{\hbar}{m\omega i} = \frac{k}{i}, \quad k = \frac{\hbar}{m\omega},}$$

d. h. $\tilde{\mathbf{a}}$ und $\tilde{\mathbf{b}}$ sind **nicht gleichzeitig beliebig genau meßbar**. Vergleicht man mit $[\mathbf{P}, \mathbf{Q}] = \hbar/i$, so bekommen wir analog die Unschärfe-Relation

$$\boxed{(\Delta\tilde{\mathbf{a}})(\Delta\tilde{\mathbf{b}}) \geq \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m|\omega|}.}$$

Da $\tilde{\mathbf{a}}$ und $\tilde{\mathbf{b}}$ mit \mathbf{H} kommutieren, aber $[\tilde{\mathbf{a}}, \tilde{\mathbf{b}}] \neq 0$, **so müssen die Eigenwerte E von \mathbf{H} entartet sein!**

Beweis: Sei $\mathbf{H}u_E = Eu_E$. Wegen der obigen Vertauschungsrelationen kann u_E gleichzeitig Eigenfunktion zu $\tilde{\mathbf{a}}$ oder $\tilde{\mathbf{b}}$ sein (s.S. 69/70). Weil jedoch $\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{b}} \neq \tilde{\mathbf{b}}\tilde{\mathbf{a}}$, so kann der zu E gehörige Eigenfunktionenraum nicht 1-dimensional sein! **Da $\tilde{\mathbf{a}}$ bzw. $\tilde{\mathbf{b}}$ wie \mathbf{P} und \mathbf{Q} ein kontinuierliches Spektrum haben können, so müssen die Energiewerte E von \mathbf{H} sogar unendlichfach entartet sein!**

Ferner sei bemerkt, daß der dem Quadrat des Radius R der kreisförmigen ($x_3 = \text{const.}$)-Projektion der klassischen Bahn entsprechende Operator \mathbf{R} die Form

$$\mathbf{R}^2 = \frac{1}{m^2\omega^2} (\pi_1^2 + \pi_2^2) \equiv \frac{2}{m\omega^2} \left(\mathbf{H} - \frac{\pi_3^2}{2m} \right)$$

hat.

6.4.3 Eigenwerte und Eigenfunktionen von \mathbf{H} in der Landau-Eichung

Um Eigenwerte und Eigenfunktionen von

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} (\pi_1^2 + \pi_2^2 + \pi_3^2)$$

auszurechnen, muß \vec{A} in einer bestimmten "Eichung" spezifiziert werden.

Wir wählen hier die sogen. Landau-Eichung:

$$\boxed{A_1 = -B x_2, \quad A_2 = 0, \quad A_3 = 0,}$$

so daß

$$\boxed{\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \partial_1 + qB x_2 \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \partial_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \partial_3^2.}$$

In dieser Eichung vertauscht \mathbf{H} mit $\mathbf{P}_j = \frac{\hbar}{i}\partial_j$, $j = 1, 3$. \mathbf{H} , \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_3 bilden also ein System wechselseitig kommutierender selbstadjungierter Operatoren und es existieren gemeinsame (verallgemeinerte) Eigenfunktionen

$$u(\vec{x}) = e^{\frac{i}{\hbar}(p_1 x_1 + p_3 x_3)} v(x_2) .$$

Wegen der (in dieser Eichung gültigen) Relation $\tilde{\mathbf{b}} = -\mathbf{P}_1/m\omega$ hat man damit auch gleichzeitig Eigenfunktionen zu $\tilde{\mathbf{b}}$ mit Eigenwert $b = -p_1/m\omega$ gefunden; selbstverständlich kann u damit aber nicht auch Eigenfunktion zu $\tilde{\mathbf{a}} = Q_1 + P_2/m\omega$ sein. Für $v(x_2)$ folgt nun aus $\mathbf{H}u = Eu$

$$\frac{1}{2m}(p_1 + qBx_2)^2 v - \frac{\hbar^2}{2m}v'' + \frac{1}{2m}p_3^2 v = Ev ,$$

oder

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}v'' + \frac{1}{2}m\omega^2(x_2 - b)^2 v &= \left(E - \frac{1}{2m}p_3^2\right)v , \\ \omega &= \frac{|qB|}{m} , \quad b = -\frac{p_1}{qB} . \end{aligned}$$

Dies ist die 1–dim. Schrödinger–Gleichung für einen harmonischen Oszillator in der x_2 –Koordinate mit $x_2 = b$ als Ruhelage!

Damit erhalten wir als Eigenwerte

$$\left(E - \frac{p_3^2}{2m}\right) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) , \quad n = 0, 1, \dots$$

oder

$$E = \frac{p_3^2}{2m} + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) , \quad n = 0, 1, \dots$$

Da E nicht von dem kontinuierlichen Eigenwert p_1 abhängt, ist E **unendlichfach entartet!**

Die Eigenfunktionen v_n sind nach S. 60:

$$\begin{aligned} v_n(x_2) &= \frac{\sqrt{\beta}}{(n!2^n\sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{1}{2}\beta^2(x_2 - b)^2} H_n[\beta(x_2 - b)] , \\ \beta^2 &= \frac{m\omega}{\hbar} = \frac{|qB|}{\hbar} . \end{aligned}$$

Die gefundenen Eigenfunktionen $u(\vec{x}) \equiv u_{p_1, p_2, n}(\vec{x})$ diagonalisieren offensichtlich auch den Radiusoperator \mathbf{R} und man erhält

$$R^2 = \frac{2\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) .$$

Eine in der 1-2 Ebene gelegene Kreisfläche mit diesem Radius durchsetzt ein magnetischer Fluß $\Phi = \Phi_1 (n + \frac{1}{2})$, wobei Φ_1 genau das im Zusammenhang mit der Flußquantisierung besprochene elementare Flußquantum h/q ist.

6.4.4 Entartungsgrad pro Fläche

Wir haben oben angenommen, daß das System unendlich ausgedehnt ist. Bei der Anwendung auf den Quanten-Hall-Effekt liegt jedoch eine nur endlich ausgedehnte Probe vor, mit den jeweiligen Längen L_i , so daß $0 \leq x_i \leq L_i$ für $i = 1, 2, 3$, wobei $L_3 \ll L_1, L_2$.

Implementieren wir die endliche Ausdehnung in die 3-Richtung durch die Forderung, daß die Energie-Eigenfunktionen bei $x_3 = 0$ und $x_3 = L_3$ verschwinden sollen, so muß man die Faktoren $\exp(ip_3x_3/\hbar)$ mit $p_3 \in \mathbf{R}$ durch deren Linearkombinationen $\sin(p_3x_3/\hbar)$ mit $p_3L_3/\hbar = \pi n_3$ und n_3 positiv ganzzahlig ersetzen.

Da wir an dem Entartungsgrad pro Fläche transversal zur Magnetfeldrichtung interessiert sind, fordern wir außerdem periodische Randbedingungen in die 1-Richtung mit Periode L_1 . Das ergibt für p_1 die Einschränkung

$$p_1 = \frac{2\pi\hbar n_1}{L_1}, \quad n_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Andererseits sollte aber wegen $0 < x_2 < L_2$ die Koordinate $b = p_1/(|qB|)$ zwischen 0 und L_2 liegen. (Damit verschwinden die Energieeigenfunktionen zwar nicht auch bei $x_2 = 0$ und $x_2 = L_2$, die Forderung nach dem entsprechenden Wertebereich des Spektrums von $\tilde{\mathbf{b}}$ erscheint aber dennoch physikalisch gerechtfertigt – wobei wir den Minimalradius $\sqrt{\hbar/m\omega}$ als gegenüber L_2 vernachlässigbar betrachtet haben). Durch diese Forderung wird nun p_1 positiv und nach oben begrenzt: Das maximal mögliche $n_1 = \bar{n}_1$ ist dann durch

$$\frac{2\pi\hbar\bar{n}_1}{L_1|qB|} = L_2, \quad \bar{n}_1 = \frac{|q|}{2\pi\hbar}|B|L_1L_2$$

gegeben.

Interpretation:

$\Phi = BL_1L_2$ ist der die Fläche L_1L_2 durchsetzende **Gesamtfluß** und $\Phi_1 = 2\pi\hbar/q$ wieder das elementare Flußquantum. Die (Landau-) Energieniveaus

$$E_{p_3,n} = \frac{1}{2m}p_3^2 + \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, \dots,$$

wobei nun $p_3 = \hbar n_3/L_3$, $n_3 \in \mathbf{N}$, sind also \bar{n}_1 -**fach entartet**, $\bar{n}_1 = \Phi/\Phi_1$.

Der **Entartungsgrad g pro Flächeneinheit** ist gegeben durch

$$g = \frac{\bar{n}_1}{L_1L_2} = \frac{|qB|}{h},$$

d.h. bei gegebener Ladung q steigt g linear mit B !

6.4.5 Quanten-Hall-Effekt

1. Klassischer Hall-Effekt

Bewegen sich Ladungsträger in einem Leiter mit der Geschwindigkeit \vec{v} und befindet sich der Leiter außerdem in einem Magnetfeld \vec{B} , so werden die Ladungsträger senkrecht zu \vec{B} und \vec{v} mit der Kraft $q\vec{v} \times \vec{B}$ abgelenkt. Die zugehörigen Leitfähigkeiten lassen sich folgendermaßen berechnen:

(s. z.B. Ch. **Kittel**, Einführung in die Festkörperphysik, 6. Aufl., R. Oldenbourg, München, Wien 1983, S. 196 oder K.-H. **Hellwege**, Einführung in die Festkörperphysik, 3. korr. Auflage, Springer 1988, S. 451.)

Für die Bewegung der in erster Näherung als frei betrachtbaren Ladungsträger der Ladung q in Leitern ist die Lorentz-Kraft

$$m \frac{d}{dt} \vec{v} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

aufgrund der “abbremsenden” Zusammenstöße mit Gitterschwingungen (Phononen) und Gitterfehlstellen zu modifizieren. Diese, der Geschwindigkeit proportionale, “Reibungskraft” kann in der folgenden Weise berücksichtigt werden:

$$\boxed{m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{v} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}),}$$

τ : “**Stoßzeit**”: mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen.

Im **stationären Fall** ist $\dot{\vec{v}} = 0$, so daß

$$\boxed{\frac{m}{\tau} \vec{v} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}).}$$

Das einfache Ohmsche Gesetz für $\vec{B} = 0$, d.h.

$$\vec{v} = \frac{q\tau}{m} \vec{E},$$

lautet, mit n_q als Dichte der Ladungsträger:

$$\vec{j} = qn_q \vec{v} = \sigma \vec{E} \quad , \quad \text{d.h.} \quad \sigma = \frac{q^2 n_q \tau}{m} .$$

Für $\vec{B} = (0, 0, B) \neq 0$ erhalten wir dagegen:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{q\tau}{m} (E_1 + Bv_2) \\ v_2 &= \frac{q\tau}{m} (E_2 - Bv_1) \\ v_3 &= \frac{q\tau}{m} E_3 . \end{aligned}$$

Drückt man in diesen Gleichungen \vec{v} durch \vec{j}/qn_q aus und löst man nach \vec{E} auf, so erhält man das verallgemeinerte Ohmsche Gesetz

$$E_i = \sum_{k=1}^3 \rho_{ik} j_k \quad , \quad i = 1, 2, 3$$

$$\rho_{ik} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma} & -\frac{B}{qn_q} & 0 \\ \frac{B}{qn_q} & \frac{1}{\sigma} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sigma} \end{pmatrix}_{ik} .$$

Inversion der spezifischen Widerstandsmatrix ρ_{ik} ergibt die spezifische Leitfähigkeitsmatrix $\sigma_{ik} = (\rho^{-1})_{ik}$; in expliziter Komponentenschreibweise nimmt das Ohmsche Gesetz dann die Form

$$j_1 = \sigma_{11} E_1 + \sigma_{21} E_2 = \frac{\sigma}{1 + (\tau\omega)^2} (E_1 + \tau\omega E_2)$$

$$j_2 = \sigma_{21} E_1 + \sigma_{22} E_2 = \frac{\sigma}{1 + (\tau\omega)^2} (-\tau\omega E_1 + E_2)$$

$$j_3 = \sigma E_3 \quad , \quad \omega = \frac{qB}{m} \quad ,$$

an. Man beachte, daß die Widerstands- und Leitfähigkeitsmatrix für $B \neq 0$ unsymmetrisch sind, während sie für $B = 0$ proportional zur Einheitsmatrix werden. (Für $\vec{B} = 0$ ist die Leitfähigkeitsmatrix auch bei anisotropen (nicht "optisch aktiven") Leitern symmetrisch, und es reicht bereits *kubische* Symmetrie des Kristallgitters um Proportionalität zur Einheitsmatrix sicherzustellen; siehe Hellwege, Kap. 11.)

Anwendung auf den klassischen Hall-Effekt: Wir betrachten nun einen zur 1-Achse parallelen Leiter mit endlichem Leiterquerschnitt in einem konstanten Magnetfeld $(0, 0, B)$. Im stationären Zustand kann der Strom dann nur in die 1-Richtung fließen: $j_2 = j_3 = 0$. Der spezifische **Hall-Widerstand** ist nun als das Verhältnis von E_2 zu j_1 definiert, also gleich

$$\rho_{21} = \frac{B}{qn_q} .$$

(Die spezifische Hall-Leitfähigkeit ist der entsprechende Kehrwert: $j_1/E_2 = 1/\rho_{21} = (\sigma_{12}\sigma_{21} - \sigma_{11}\sigma_{22})/\sigma_{21}$.) Der spezifische Widerstand in Stromrichtung ist der ohne Magnetfeld: $E_1/j_1 = \rho_{11} = 1/\sigma \equiv m/q^2 n_q \tau$.

Während obiges Ohmsches Gesetz vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bietet, gibt es für die spezielle Situation des Hall-Effektes auch eine direktere Herleitung: Weise das *ursprünglich* angelegte elektrische Feld in die 1-Richtung und das Magnetfeld wie zuvor in die 3-Richtung. Aufgrund der Lorentzkraft sammeln sich Ladungsträger an den Begrenzungen in 2-Richtung und

bauen ein zusätzliches elektrisches Feld auf, das im *stationären* Grenzfall genau die insgesamt auf die Ladungsträger wirkende Lorentzkraft kompensiert. Im stationären Gleichgewicht bestimmt sich E_2 demnach aus $F_2 = qE_2 + q(\vec{v} \times \vec{B})_2 = 0$, was mit $\vec{j} = n_q q \vec{v}$ auf

$$E_2 = \frac{B}{qn_q} j_1$$

und damit, wie zuvor, auf $\rho_{21} = B/qn_q$ führt. Das insgesamt auf die Leitungselektronen wirkende \vec{E} -Feld ist nun also nicht parallel zur 1-Richtung. Da sich jedoch die Wirkung des Magnetfeldes und der 2-Komponente des elektrischen Feldes genau gegenseitig aufheben, ist der longitudinale Widerstand $\rho_{11} = E_1/j_1$ gleich $1/\sigma$, also gleich jenem Widerstand ohne Magnetfeld und 2-Komponente des \vec{E} -Feldes.

Klassisch ist also der Hall-Widerstand zum angelegten Magnetfeld proportional! Die einfache Abhängigkeit von q erlaubt außerdem eine Bestimmung des Vorzeichens der Ladungsträger. (Im flüssigen Zustand des Metalls kann man nq in sehr guter Näherung über die Wertigkeit der Elemente bestimmen und es ist stets negativ. Im festen Zustand gibt es davon jedoch aufgrund der nichttrivialen Energiebandstruktur Abweichungen, q kann dann sogar positiv werden (diese überwiegende Löcherleitung ist allerdings eher die Ausnahme, siehe z.B. Hellwege, Tabelle S. 454).)

2. Aspekte des Quanten-Hall-Effektes

Bei sehr dünnen Schichten ($L_3 \rightarrow 0$), starken Magnetfeldern (" $B \rightarrow \infty$ ") und tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) weichen die experimentellen Daten bei einigen Substanzen (Halbleitern) von den Voraussagen der klassischen Rechnung ab: Mit zunehmenden B -Werten geht der lineare Verlauf des Hall-Widerstandes ρ_{21} als Funktion von B in einen treppenähnlichen über. Bezeichnet man den Hall-Widerstand ρ_{21}/L_3 (Einheiten in Ohm) der im wesentlichen zweidimensionalen Probe mit R_H und die elementare Elektronenladung mit e_0 , so liegen die Plateaus bei den diskreten Werten (v. Klitzing 1980, Nobelpreis 1985)

$$R_H \equiv \frac{\rho_{21}}{L_3} = \frac{h}{k(e_0)^2} \quad , \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad .$$

In Wertebereichen des Magnetfeldes, bei denen die Plateaus vorliegen, ρ_{21} sich also bei Veränderung von B nicht ändert, *verschwindet* außerdem der longitudinale Widerstand $R_{11} \propto \rho_{11}$! (Abbn. dazu siehe z.B. Hellwege S. 610 bzw. Titelbild).

Die "quantisierten" Werte von R_H bei den gegebenen, relativ extremen experimentellen Bedingungen kann man sich qualitativ wie folgt erklären: Die Ladungsträger seien in erster Näherung freie Elektronen. Für sie gelten dann im wesentlichen die in den vorigen Abschnitten von 6.4 angestellten Überlegungen. Aufgrund der geringen Schichtdicke L_3 und der großen Werte von B sind die

thermischen Energien $k_B T$ bei kleinen Temperaturen T gegenüber den Energiedifferenzen der Landau-Niveaus vernachlässigbar. (Man beachte, daß dafür *alle drei* dieser Voraussetzungen notwendig sind). Bei genügend geringer Schichtdicke sind außerdem die Anregungsenergien in die 3-Richtung deutlich größer als $\hbar\omega$, sodaß sich die Elektronen in Zuständen mit Quantenzahl $n_3 = 1$ befinden (Abschnitt 6.4.4). (Für ein realistisches Zahlenbeispiel siehe Übungen). Die relevanten Landau-Niveaus haben also Energien $E_n = (\hbar^2/8m(L_3)^2) + \hbar\omega [n + (1/2)]$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Den Entartungsgrad pro Fläche orthogonal zum \vec{B} -Feld bestimmten wir zu $g = e_0 B/h$. Nun gibt es im Leiter n_e Leitungselektronen pro Volumen also $n_e L_3 =: N_e$ pro Fläche. Aufgrund des Pauliverbots müssen die Elektronen in zueinander orthogonalen Quantenzuständen sein. Dabei werden die Landau-Niveaus von unten her mit Elektronen aufgefüllt. Je größer B , desto mehr Elektronen passen in ein Niveau. Wieviele Landau-Niveaus (bei vernachlässigbarer thermischer Anregung) nun besetzt sind, wird durch den sogenannten Füllfaktor ν bestimmt. Offensichtlich gilt $\nu = N_e/g \equiv n_e L_3 h / B e_0$. Bei ganzzahligen Werten von ν ($\nu = k$, $k = 1, 2, 3, \dots$) sind also k Niveaus zur Gänze aufgefüllt. Das tritt bei folgenden Werten von B auf: $B_{(k)} = n_e L_3 h / k e_0$, $k = 1, 2, 3, \dots$. Mit Hilfe der (semi-)klassischen Beziehung $R_H = \rho_{21}/L_3 = B_{(k)}/n_e L_3 e_0$ erhält man damit genau die oben angegebenen experimentell ausgezeichneten Werte von R_H !

Aus diesem Bild wird auch klar, warum der longitudinale Widerstand R_L bei den betreffenden Werten von R_H verschwindet: Sind die untersten k Landau-Niveaus zur Gänze aufgefüllt, so stehen für die Leitungselektronen wegen des Pauliverbots keine genügend nahen Energieniveaus zur Aufnahme von Energie nach Stößen (an vorwiegend Gitterfehlstellen) zur Verfügung. Es kann in dieser Situation daher keine Wärmeenergie an das Gitter abgegeben werden, und $R_{11} \propto \rho_{11}$ verschwindet!

Die Ausbildung der *Plateaus* bei den ausgezeichneten Werten von R_H , also das Gleichbleiben des Hall-Widerstandes über ein ganzes Intervall $[B_{(k)} - \Delta B, B_{(k)} + \Delta B]$ um die oben gefundenen Werte $B_{(k)} = N_e h / k e_0$ erklärt man sich durch Mitwirken von *lokalisierten*, und damit am Ladungstransport direkt nicht mitwirkenden Elektronenzuständen (z.B. an Fremdatomen im Gitter), deren Energieniveaus dicht um die ungestörten Landau-Niveaus liegen: Bei genügend kleiner Abweichung ΔB von den ausgezeichneten B -Werten verändern sie durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen die für den Ladungstransport effektiv zur Verfügung stehende Elektronenzahl N_e derart, daß $\nu = k$ weiterhin erfüllt bleibt, die ungestörten untersten k Landau-Niveaus der Probe also vollbesetzt bleiben.

Damit ist der treppenähnliche Verlauf von $R_H(B)$ mit Plateaus bei den angegebenen Werten und das in diesen Bereichen verschwindende R_{11} weitgehend plausibel gemacht. Nicht geklärt ist jedoch die experimentell beobachtete, deutlich geringere Breite der Plateaus bei manchen ungeraden Werten von k . Bei gewissen Materialien existieren außerdem Plateaus bei ganz speziellen gebrochenen Werten des Füllfaktors ν (*fraktionaler Quanten-Hall-Effekt* im Gegensatz zum bisher behandelten ganzzahligen); in obiger Formel für R_H

kann k dann auch Werte der Form $1/3, 2/3, 2/5, 3/5, \dots$ (ungerade Nenner!) annehmen. Die Erklärung derartiger Phänomene im Zusammenhang mit dem Quanten-Hall-Effekt ist (mit rund 1000 wissenschaftlichen Publikationen pro Jahr) eines der heutzutage bewegtesten Gebiete der theoretischen Physik. Abschließend sei noch erwähnt, daß das universelle Widerstandsquantum

$$h/e_0^2 = 25812,81\dots J s / (A s)^2 = 25812,81\dots V A s^2 / (A s)^2 = 25812,81\dots \Omega$$

mittels des "Quantum"-Hall-Effektes sehr präzise gemessen werden kann und damit als Widerstand-Normal herangezogen wird!

Zugleich liefert dies die Möglichkeit einer unabhängigen Präzisionsmessung der Feinstrukturkonstanten $\alpha = \mu_0 c e_0^2 / 2 h$!

Weiterführende Literatur: Hajdu u. Kramer, Physikal. Blätter, Dez. 1985 .
R.E. Prange and St.M. Girvin (Eds.), The Quantum Hall Effect, Springer-Verlag, New York etc. 1987.

Kapitel 7

Der Spin der Elektronen

Wie in den Paragraphen 5.2 und 5.3 schon erwähnt, haben Elektronen (ebenso auch Protonen und Neutronen) einen Eigendrehimpuls ("Spin") vom "Betrag" $\frac{1}{2}\hbar$!

7.1 Quantenmechanische Beschreibung

Die Existenz des Spins bedeutet, daß die Elektronen, außer der Ortskoordinate \vec{x} oder Impulskoordinate \vec{p} , einen weiteren Freiheitsgrad haben: **Spin nach "oben"** und **Spin nach "unten"** bezüglich einer vorgegebenen Richtung, z.B. der x_3 -Richtung.

Mathematische Beschreibung: man verdoppelt die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$:

$$\psi(\vec{x}, t) \rightarrow \tilde{\psi}(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix},$$

wobei ψ_+ ein Elektron mit Spin "oben" und ψ_- ein Elektron mit Spin "unten" beschreiben. Der zugehörige Spin-Operator \vec{S} ist nach S. 73 mittels der Pauli-Matrizen gegeben:

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \frac{\hbar}{2}(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \quad , \\ \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \\ \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad , \\ \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad . \end{aligned}$$

Die Matrizen σ_j haben u. a. die Eigenschaften

$$[\sigma_1, \sigma_2] = 2i\sigma_3 \quad , \quad +\text{zykl. Gleichg.}, \quad \sigma_j^2 = 1 \quad , \quad j = 1, 2, 3.$$

Ferner gilt:

$$\mathbf{S}_3 \tilde{\psi}_+ = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} ,$$

d. h. $\tilde{\psi}_+ = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ 0 \end{pmatrix}$ ist Eigenzustand von \mathbf{S}_3 zum Eigenwert $\frac{1}{2}\hbar$; analog ist $\tilde{\psi}_- = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_- \end{pmatrix}$ Eigenzustand zu \mathbf{S}_3 mit Eigenwert $-\frac{1}{2}\hbar$.

Für festes \vec{x} und t spannen $\tilde{\psi}_+$ und $\tilde{\psi}_-$ einen 2-dim. Vektorraum auf, dessen Elemente als "Spinoren" bezeichnet werden. Ein allgemeines Element läßt sich in der folgenden Art darstellen:

$$\tilde{\psi}(\vec{x}, t) = c_+ \tilde{\psi}_+(\vec{x}, t) + c_- \tilde{\psi}_-(\vec{x}, t) , \quad c_+, c_- : \text{komplex.}$$

Das Skalarprodukt für $\tilde{\psi}$ ist so definiert:

$$\begin{aligned} (\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) &\equiv \int d^3\vec{x} (|c_+|^2 |\psi_+(\vec{x}, t)|^2 + |c_-|^2 |\psi_-(\vec{x}, t)|^2) \\ &= |c_+|^2 \int d^3\vec{x} |\psi_+(\vec{x}, t)|^2 + |c_-|^2 \int d^3\vec{x} |\psi_-(\vec{x}, t)|^2 \\ &= |c_+|^2 + |c_-|^2 , \quad \text{falls } \int d^3\vec{x} |\psi_{\pm}|^2 = 1 . \end{aligned}$$

Wegen der physikalischen Interpretation soll $(\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) = 1$ sein. $|c_+|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron im Zustande ψ den Spin parallel zur x_3 -Achse hat, $|c_-|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Spin antiparallel zur x_3 -Achse ist: $|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$

Im folgenden wird die Ortsabhängigkeit von $\tilde{\psi}$ ignoriert, und zunächst werden nur Spineigenschaften betrachtet: Es sei

$$\begin{aligned} \chi &\equiv \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = c_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = c_+ \chi_+ + c_- \chi_- , \\ &|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1 . \end{aligned}$$

Für die Erwartungswerte $\langle \mathbf{S}_j \rangle$ der Komponenten \mathbf{S}_j im Zustande χ bekommt man, da jetzt

$$\begin{aligned} (\chi_1, \chi_2) &= c_{1+}^* c_{2+} + c_{1-}^* c_{2-} = (c_{1+}^*, c_{1-}^*) \begin{pmatrix} c_{2+} \\ c_{2-} \end{pmatrix} , \\ \langle \mathbf{S}_1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} (c_+^*, c_-^*) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar (c_+^* c_- + c_-^* c_+) , \end{aligned}$$

analog:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_2 \rangle &= -\frac{i\hbar}{2} (c_+^* c_- - c_-^* c_+) , \\ \langle \mathbf{S}_3 \rangle &= \frac{1}{2} \hbar (|c_+|^2 - |c_-|^2) . \end{aligned}$$

7.2 Magnetisches Moment des Elektrons

Wegen des Spins hat das Elektron auch ein magnetisches Moment (s.S. 79) der Größe

$$\vec{\mu} = -\frac{e_0 g}{2m_e} \vec{S} \quad ,$$

wobei $g \approx 2$, in guter Näherung;

g heißt "gyromagnetischer" Faktor = g -Faktor. In einem äußeren Feld \vec{B} hat ein klassisches magnetisches Moment $\vec{\mu}$ die Energie $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, d.h. wir haben quantenmechanisch den Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = \frac{e_0 g \hbar}{4m_e} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$$

und für den zeitabhängigen Spinor $\chi(t) = c_+(t)\chi_+ + c_-(t)\chi_-$ bekommen wir die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi(t) = \frac{e_0 g \hbar}{4m_e} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \chi(t).$$

Setzt man $\vec{B} = (0, 0, B)$, $B = \text{const.}$ und $\chi(t) = e^{-i\omega t} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}$, $c_{\pm} = \text{const.}$, so hat man für ω die Gleichung

$$\hbar\omega \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \frac{e_0 g \hbar B}{4m_e} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} \quad ;$$

mit den beiden Lösungen

$$\omega_+ \equiv \omega = \frac{e_0 g B}{4m_e} \approx \omega_L \quad \text{und} \quad \omega_- = -\omega \approx -\omega_L.$$

Die zugehörigen Eigenvektoren sind χ_+ und χ_- .

Ist $\chi(t=0) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, so hat man

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} a e^{-i\omega t} \\ b e^{i\omega t} \end{pmatrix} \quad , \quad \omega = \frac{e_0 g B}{4m_e} \quad , \quad |a|^2 + |b|^2 = 1.$$

Ist z. B. $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ **Eigenvektor zu S_1 zum Eigenwert $\frac{1}{2}\hbar$** , d.h.

$$\frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad ,$$

so folgt aus dieser Gleichung, daß $a = b$. Da die Normierungsbedingung $|a|^2 + |b|^2 = 1$ sich nicht ändert, wenn wir a und b gleichzeitig mit demselben konstanten Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ multiplizieren, so können wir hier $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$ wählen. Es ergibt sich so für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} (\chi(t), \mathbf{S}_1 \chi(t)) &= \langle \mathbf{S}_1 \rangle (t) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\omega t}, e^{-i\omega t}) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos 2\omega t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_1 \rangle (t) &= \frac{\hbar}{2} \cos 2\omega t, \\ \text{analog } \langle \mathbf{S}_2 \rangle (t) &= \frac{\hbar}{2} \sin 2\omega t, \\ \langle \mathbf{S}_3 \rangle (t) &= 0 \end{aligned}$$

d. h. der Spin "präzediert" mit der **doppelten** Lamor-Frequenz um die Richtung von \vec{B} !

7.3 Paramagnetische Resonanz der Elektronen und anderer Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}\hbar$

Der g -Faktor in der Beziehung

$$\vec{\mu} = \frac{qg}{2m} \vec{S}, \quad \vec{S} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}, \quad q: \text{Ladung},$$

ist eine dynamische Größe, deren Wert in den meisten Fällen experimentell bestimmt werden muß. Eine Methode ist die folgende: Setzen wir

$$\omega_g \equiv \frac{g|q|B_0}{4m}$$

für das Teilchen in einem konstanten Magnetfeld \vec{B}_0 , so hat z. B. das Elektron aufgrund seines magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ die beiden möglichen Energie-Niveaus

$$E_+ = \hbar\omega_+ = \hbar\omega_g, \quad E_- = \hbar\omega_- = -\hbar\omega_g.$$

Die Differenz zwischen den Energie-Niveaus ist $E_+ - E_- = 2\hbar\omega_g$.

Analog zu dem Induzieren von Übergängen zwischen verschiedenen Niveaus bei Atomen durch Einstrahlen von Licht, kann man Übergänge zwischen den beiden Spinniveaus induzieren, indem man zusätzlich ein **oszillierendes** Magnetfeld \vec{B} überlagert!

Es sei also

$$\vec{B} = (\tilde{B} \cos \tilde{\omega}t, \tilde{B} \sin \tilde{\omega}t, B_0).$$

Da

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{B} = \begin{pmatrix} B_0, & \tilde{B}(\cos \tilde{\omega}t - i \sin \tilde{\omega}t) \\ \tilde{B}(\cos \tilde{\omega}t + i \sin \tilde{\omega}t), & -B_0 \end{pmatrix},$$

so lautet die Schrödinger-Gleichung jetzt (für $q = -e_0$)

$$i\hbar \frac{d\chi}{dt} = \frac{\hbar q g}{4m} \begin{pmatrix} B_0, & \tilde{B}e^{-i\tilde{\omega}t} \\ \tilde{B}e^{i\tilde{\omega}t}, & -B_0 \end{pmatrix} \chi(t)$$

Da $\mathbf{H} = \hbar\omega_g \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$ jetzt explizit von der Zeit abhängt, kann keine Erhaltung der Energie für das System mehr gelten, analog zu den erzwungenen Schwingungen in der Mechanik!

Der **Ansatz** (Variation der Konstanten!)

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} a(t)e^{-i\omega_g t} \\ b(t)e^{i\omega_g t} \end{pmatrix}$$

führt zu den Gleichungen

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -i\tilde{\omega}_g e^{i(2\omega_g - \tilde{\omega})t} b(t), \\ \dot{b} &= -i\tilde{\omega}_g e^{-i(2\omega_g - \tilde{\omega})t} a(t), \\ \tilde{\omega}_g &= \frac{ge_0 \tilde{B}}{4m}. \end{aligned}$$

Differenzieren der 1. Gleichung nach t und Einsetzen der zweiten ergibt

$$\ddot{a} - i(2\omega_g - \tilde{\omega})\dot{a} + \tilde{\omega}_g^2 a = 0.$$

Der Ansatz $a(t) = Ae^{i\omega t}$ führt zu einer quadratischen Gleichung für ω , mit den Lösungen

$$\omega_{1,2} = \left(\omega_g - \frac{1}{2}\tilde{\omega}\right) \pm \left[\left(\omega_g - \frac{1}{2}\tilde{\omega}\right)^2 + \tilde{\omega}_g^2\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Hat man zur Zeit $t = 0$: $a(0) = 1$, $b(0) = 0$, d. h. alle Spins zeigen nach "oben", so erhält man zu späteren Zeiten:

$$\begin{aligned} a(t) &= \left[\cos(\hat{\omega}t) - i\frac{(\omega_g - \frac{1}{2}\tilde{\omega})}{\hat{\omega}} \sin \hat{\omega}t\right] e^{i(\omega_g - \frac{1}{2}\tilde{\omega})t}, \\ b(t) &= -i\frac{\tilde{\omega}_g}{\hat{\omega}} \sin \hat{\omega}t e^{-i(\omega_g - \frac{1}{2}\tilde{\omega})t}, \\ \hat{\omega} &= \left((\omega_g - \frac{1}{2}\tilde{\omega})^2 + \tilde{\omega}_g^2\right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Ist T die Zeit, die zum Durchfliegen des Magnetfeldes \tilde{B} benötigt wird, so ist am Ende der Bruchteil $|b(T)|^2$ der Spins "umgeklappt":

$$|b(T)|^2 = \frac{\tilde{\omega}_g^2}{(\omega_g - \frac{\tilde{\omega}}{2})^2 + \tilde{\omega}_g^2} \sin^2\left[\left(\left(\omega_g - \frac{\tilde{\omega}}{2}\right)^2 + \tilde{\omega}_g^2\right)^{\frac{1}{2}} T\right].$$

"Resonanz" liegt vor, falls $\tilde{\omega} = 2\omega_g$! Um die Resonanz möglichst scharf zu machen, muß $\tilde{\omega}_g \ll \omega_g$, d. h. $\tilde{B} \ll B_0$, sein.

Um möglichst viele Spins umzuklappen, wählt man außerdem noch $T\tilde{\omega}_g = \pi/2$, da dann $\sin^2 = 1$.

Die obige "paramagnetische" Resonanzmethode hat viele Anwendungen in der Atom- und Kernphysik sowie auch in der Medizin. .

Kapitel 8

Zeitunabhängige Störungstheorie

8.1 Ohne Entartung der ungestörten Energie-Niveaus

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Beispielen **läßt sich bei den meisten Anwendungen die Schrödinger-Gleichung nicht streng lösen**. Aus diesem Grund sind viele **Näherungs-Verfahren** entwickelt worden, von denen ein wichtiges hier diskutiert werden soll:

Der Hamilton-Operator \mathbf{H} habe die Form

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1, \quad \lambda \text{ reell und "klein"},$$

Dabei wird angenommen, daß die Lösungen $u_n^{(0)}$ und Eigenwerte $E_n^{(0)}$ der stationären Gleichung

$$\mathbf{H}_0 u_n^{(0)} = E_n^{(0)} u_n^{(0)}, \quad (u_{n_1}^{(0)}, u_{n_2}^{(0)}) = \delta_{n_1 n_2}$$

bekannt sind!

Andererseits seien u_n und E_n die entsprechenden Größen für \mathbf{H} :

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1) u_n = E_n u_n.$$

Sowohl u_n wie auch E_n hängen von λ ab:

$$u_n = u_n(\lambda), \quad E_n = E_n(\lambda).$$

Annahmen:

1.

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} u_n(\lambda) = u_n^{(0)}, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n(\lambda) = E_n^{(0)},$$

wobei (zunächst) noch vorausgesetzt ist, daß die Eigenwerte $E_n^{(0)}$ **nicht** entartet sind, d. h. zu jedem Energiewert $E_n^{(0)}$ gehört genau eine Eigenfunktion $u_n^{(0)}$. (Diese Annahme wird später fallengelassen).

2. Die $u_n^{(0)}$ gehören zum Definitionsbereich der "Störung" \mathbf{H}_1 , und die $u_n^{(0)}$ bilden ein vollständiges System. Wir können deshalb die u_n nach den $u_n^{(0)}$ entwickeln:

$$u_n = N(\lambda)(u_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} c_{nk}(\lambda)u_k^{(0)})$$

$N(\lambda)$ ist ein Normierungsfaktor mit $N(0) = 1$. Ferner gilt $c_{nk}(0) = 0$.

3. Die Größen $E_n(\lambda)$ und $c_{nk}(\lambda)$ lassen sich in einer Potenzreihe um $\lambda = 0$ entwickeln:

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \\ c_{nk}(\lambda) &= \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots. \end{aligned}$$

Mit diesen Annahmen bekommt man für die Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} &(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1)(u_n^{(0)} + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} u_k^{(0)} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} u_k^{(0)} + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) \\ &(u_n^{(0)} + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} u_k^{(0)} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} u_k^{(0)} + \dots) \end{aligned}$$

($N(\lambda)$ ist herausgefallen!)

Der Vergleich der Potenzen von λ auf beiden Seiten ergibt:

Ordnung λ^1 :

$$\mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} u_k^{(0)} + \mathbf{H}_1 u_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} u_k^{(0)} + E_n^{(1)} u_n^{(0)},$$

und da $\mathbf{H}_0 u_k^{(0)} = E_k^{(0)} u_k^{(0)}$, so gilt

$$E_n^{(1)} u_n^{(0)} = \mathbf{H}_1 u_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) c_{nk}^{(1)} u_k^{(0)}.$$

Bildet man hiervon das Skalarprodukt mit $u_n^{(0)}$, so folgt wegen $(u_n^{(0)}, u_k^{(0)}) = \delta_{nk}$:

$$E_n^{(1)} = (u_n^{(0)}, \mathbf{H}_1 u_n^{(0)}), \text{ wichtige Formel!}$$

Bildung des Skalarproduktes mit $u_k^{(0)}$, $k \neq n$, gibt analog:

$$c_{nk}^{(1)} = \frac{(u_k^{(0)}, \mathbf{H}_1 u_n^{(0)})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad n \neq k.$$

Ordnung λ^2 :

$$\begin{aligned} & \mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} u_k^{(0)} + \mathbf{H}_1 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} u_k^{(0)} \\ = & E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} u_k^{(2)} + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} u_k^{(0)} + E_n^{(2)} u_n^{(0)} \quad , \end{aligned}$$

Skalarprodukt-Bildung mit $u_n^{(0)}$ ergibt

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} (u_n^{(0)}, \mathbf{H}_1 u_k^{(0)}) c_{nk}^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{(u_n^{(0)}, \mathbf{H}_1 u_k^{(0)})(u_k^{(0)}, \mathbf{H}_1 u_n^{(0)})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad ,$$

und da \mathbf{H}_1 symmetrisch ist, folgt

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|(u_k^{(0)}, \mathbf{H}_1 u_n^{(0)})|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} .$$

Auf diese Weise kann man in vielen Fällen die Näherungen $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ aus den bekannten Größen $E_n^{(0)}$ und $u_n^{(0)}$ des ungestörten Systems bei gegebenem \mathbf{H}_1 berechnen.

Bemerkung:

Die Potenzreihenentwicklung von $E_n(\lambda)$ um $\lambda = 0$ kann verschiedene Eigenschaften haben:

1. Falls $E_n(\lambda)$ analytisch in einer Umgebung von $\lambda = 0$ ist, so **konvergiert** die Reihe für $|\lambda| < \lambda_0 > 0$ und es gibt, im Prinzip, keine Probleme, es sei denn, die Reihe konvergiert nur langsam.
2. Die Reihe **konvergiert nicht**, ist jedoch **asymptotisch**, d. h. für

$$R_j(\lambda) = |E_n(\lambda) - \sum_{i=0}^j \lambda^i E_n^{(i)}|$$

gilt

$$\begin{aligned} & \lim_{j \rightarrow \infty} R_j(\lambda) \neq 0 \quad , \quad \lambda \text{ fest: Divergenz,} \\ \text{aber} & \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda^j} R_j(\lambda) = 0 \quad , \quad j \text{ fest.} \end{aligned}$$

Noch brauchbar für Näherungsrechnungen!

3. Die Reihe divergiert und ist auch nicht asymptotisch.

Wichtiges Beispiel: **Anharmonischer Oszillator**

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}bx^2, \quad \lambda \mathbf{H}_1 = \lambda x^4.$$

Bisher sind keine exakten Lösungen von

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda x^4)u_n(x) = E_n(\lambda, b)u_n(x)$$

bekannt.

Man weiß (s. B. Simon, *Annals of Physics*, Bd. 58 (1970); S.76–136) z. B., daß $E_n(\lambda, b)$ einen **kubischen Verzweigungspunkt bei** $\lambda = 0$ hat, d. h. $E_n(\lambda, b)$ verhält sich dort wie $\lambda^{1/3}$.

Ferner ist $\lambda = 0$ **Häufungspunkt von Verzweigungspunkten**.

Die Störungsreihe ist **divergent**, aber **asymptotisch!!**

Wir haben $E_n^{(1)} = (u_n^{(0)}, \mathbf{Q}^4 u_n^{(0)}) = (\mathbf{Q}^2 u_n^{(0)}, \mathbf{Q}^2 u_n^{(0)})$. Da $\mathbf{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}\beta}(a^+ + a)$, so ergibt sich für $E_n^{(1)}$:

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{4} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1).$$

8.2 Entartung der ungestörten Energie–Niveaus

Falls zu den Eigenwerten $E_n^{(0)}$ mehrere Eigenfunktionen gehören – z. B. Wasserstoffatom –, so muß das obige Verfahren modifiziert werden: zu $E_n^{(0)}$ mögen endlich viele Eigenfunktionen $u_{n,j}^{(0)}, j = 1, \dots, J$, gehören, die ebenfalls alle orthonormiert sind:

$$(u_{n_1, j_1}^{(0)}, u_{n_2, j_2}^{(0)}) = \delta_{n_1 n_2} \delta_{j_1 j_2}.$$

Entwicklung von u_n nach den ungestörten Wellenfunktionen ergibt jetzt:

$$u_n = N(\lambda) \left(\sum_j \alpha_j u_{n,j}^{(0)} + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \sum_j \beta_j u_{k,j}^{(0)} + \dots \right),$$

wobei die $\alpha_j, \beta_j, c_{nk}^{(1)}$ etc. zu bestimmen sind! Einsetzen in die Schrödinger–Gleichung ergibt bis zur Ordnung λ :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 \left(\sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \sum_j \beta_j u_{k,j}^{(0)} \right) + \mathbf{H}_1 \left(\sum_j \alpha_j u_{n,j}^{(0)} \right) \\ = E_n^{(1)} \left(\sum_j \alpha_j u_{n,j}^{(0)} \right) + E_n^{(0)} \left(\sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \sum_j \beta_j u_{k,j}^{(0)} \right). \end{aligned}$$

Skalare Multiplikation mit $u_{n,i}^{(0)}$ gibt

$$\sum_j \alpha_j (u_{n,i}^{(0)}, \mathbf{H}_1 u_{n,j}^{(0)}) = E_n^{(1)} \alpha_i, \quad i = 1, \dots, J.$$

Da die Größen $b_{ij} \equiv (u_{n,i}^{(0)}, \mathbf{H}_1 u_{n,j}^{(0)})$, die eine J -dimensionale hermitesche Matrix bilden, im Prinzip bekannt sind, so stellt das obige System von Gleichungen, ein J -dimensionales **algebraisches Eigenwert-Problem** zur Bestimmung der i. a. verschiedenen $E_{n,j}^{(1)}$ und der $\alpha_j, j = 1, \dots, J$, dar.
In 2 Dimensionen hat man z. B.

$$\begin{aligned} b_{11}\alpha_1 + b_{12}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_1 \\ b_{21}\alpha_1 + b_{22}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_2 \end{aligned}$$

Damit diese Gleichungen eine nichttriviale Lösung haben, muß

$$\det \begin{pmatrix} b_{11} - E_n^{(1)} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} = 0$$

sein. Dies gibt eine quadratische Gleichung für $E_n^{(1)}$, mit Lösungen $E_{n,1}^{(1)}, E_{n,2}^{(1)}$.

Vorteilhaft ist es, wenn man die $u_{n,j}^{(0)}$ so wählen kann, daß $b_{ij} = 0$ für $i \neq j$. Dies ist z. B. der Fall, **falls es einen selbstadjungierten Operator \mathbf{A} gibt, der sowohl mit \mathbf{H}_0 als auch mit \mathbf{H}_1 vertauscht** und die Entartung "aufhebt", d. h. es gilt

$$\mathbf{A} u_{n,j}^{(0)} = a_j u_{n,j}^{(0)}, \quad a_{j_1} \neq a_{j_2} .$$

Dann folgt aus

$$0 = (u_{n,i}^{(0)}, (\mathbf{A}\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_1\mathbf{A})u_{n,j}^{(0)}) = (a_i - a_j)b_{ij} = 0 ,$$

daß

$$b_{ij} = 0 \quad \text{für } a_i \neq a_j .$$

Beispiel: $\mathbf{H}_0, \mathbf{H}_1$ rotationssymmetrisch, \mathbf{A} : Drehimpuls.

8.3 Die Spin-Bahn-Kopplung

Für ein um einen positiven Kern kreisendes Elektron **bewegt** sich die Ladung des Kernes und **erzeugt, vom Elektron aus gesehen, ein Magnetfeld \vec{B}** . Ist \vec{E} das vom ruhenden Kern erzeugte Feld und \vec{v} die Geschwindigkeit des Elektrons, so hätte man bei **konstantem** $\vec{u} = -\vec{v}$ nach der speziellen Relativitätstheorie für \vec{B} den Wert $\vec{B} = -\vec{v} \times \vec{E}/c^2$, wenn man noch $\gamma(\vec{v}) \approx 1$ annimmt. Nun ist \vec{v} aber bei der Bewegung um den Kern **nicht** konstant, und man kann zeigen, daß man das obige \vec{B} noch mit dem "Thomas-Faktor" $\frac{1}{2}$ multiplizieren muß: (s. Vorlesung Spezielle Relativitätstheorie)

$$\boxed{\vec{B} = -\frac{1}{2} \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} ,}$$

$$\vec{E} = -\text{grad}\varphi(r) = -\frac{d\varphi}{dr} \frac{\vec{x}}{r} .$$

Da das Elektron das magnetische Moment $\vec{\mu} = -\frac{e_0 g}{2m_e} \vec{\mathbf{S}}$ hat, so ergibt das obige \vec{B} -Feld im Hamilton-Operator den zusätzlichen Term

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{SB} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e_0 g}{2m_e} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{B} = -\frac{e_0 g}{4m_e c^2} \vec{\mathbf{S}} \cdot (\vec{v} \times \vec{E}) \\ &= \frac{e_0 g}{4m_e^2 c^2} \vec{\mathbf{S}} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) = -\frac{e_0 g}{4m_e^2 c^2} \vec{\mathbf{S}} \cdot \left(\frac{d\varphi}{dr} \frac{\vec{x}}{r} \times \vec{p} \right) \\ &= -\frac{e_0 g}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{L}} \quad : \quad \text{”Spin-Bahn” Kopplung.} \end{aligned}$$

Wir betrachten jetzt das Wasserstoffatom von Kap. 5, mit dem Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 und der Störung $\lambda \mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_{SB}$. Die Bohrschen Energie-Niveaus $E_n^{(0)}$ des Wasserstoffatoms mit

$$\mathbf{H}_0 = \frac{1}{2m} \vec{\mathbf{P}}^2 - \frac{Z e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Z e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

als Hamiltonoperator sind entartet, und zwar $2n^2$ -fach, falls man den Spin berücksichtigt. Für vorgegebenes n kann der Bahndrehimpuls die Werte $l = 0, 1, \dots, n-1$ annehmen und jeder dieser Bahndrehimpulswerte ist nochmal $2l+1$ -fach entartet.

Das Problem in diesem Fall von Störungstheorie mit Entartung der ungestörten Energie-Eigenwerte ist, in den $2n^2$ -dimensionalen Eigen-Unterräumen die Basis so zu wählen, daß die Basisfunktionen Eigenfunktionen zu \mathbf{H}_{SB} sind, weil dann die Matrixelemente $b_{ij} = (u_{n,i}^0, \mathbf{H}_{SB} u_{n,j}^0)$ von Kap. 8.2 für $i \neq j$ verschwinden!

Dies geschieht so:

Der Bahndrehimpuls-Operator $\vec{\mathbf{L}}$ wirkt in den von den Funktionen Y_{lm} aufgespannten Räumen V_l , die für festes l $(2l+1)$ -dimensional sind, der Spinoperator $\vec{\mathbf{S}}$ wirkt dagegen in dem 2-dimensionalen Raum V_S der Spinoren χ , der von den Vektoren χ_+, χ_- aufgespannt wird. Man bildet nun den **tensoriellen Produktraum** $V_l \otimes V_S$, indem man die Produkte

$$Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon \equiv Y_{lm}(\Theta, \varphi) \cdot \chi_\varepsilon \quad , \quad \varepsilon = \pm \quad , \quad \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \text{etc.}$$

als Basis des (komplexen) Vektorraumes $V_l \otimes V_S$ wählt, der $2(2l+1)$ -dimensional ist. Da

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_j(Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon) &= (\mathbf{L}_j Y_{lm}) \chi_\varepsilon \quad \text{und} \\ \mathbf{S}_j(Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon) &= Y_{lm} (\mathbf{S}_j \chi_\varepsilon) \quad , \end{aligned}$$

so ist \mathbf{L}_j ”Einheits”-Operator bezüglich χ_ε und \mathbf{S}_j Einheitsoperator bezüglich Y_{lm} , d. h. in $V_l \otimes V_S$ haben \mathbf{L}_j und \mathbf{S}_j die ”Darstellung”

$$\mathbf{L}_j \otimes \mathbf{1}_S \quad \text{und} \quad \mathbf{1}_l \otimes \mathbf{S}_j \quad .$$

Die Größen

$$\mathbf{J}_k = \mathbf{L}_k \otimes \mathbf{1}_S + \mathbf{1}_l \otimes \mathbf{S}_k \quad , \quad k = 1, 2, 3$$

sind Operatoren in $V_l \otimes V_S$, mit den Vertauschungsrelationen

$$\boxed{[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] = [\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] \otimes \mathbf{1}_S + \mathbf{1}_l \otimes [\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2] = i\hbar \mathbf{J}_3 \quad ,}$$

da

$$[\mathbf{L}_j \otimes \mathbf{1}_S, \mathbf{1}_l \otimes \mathbf{S}_k] = 0 \quad , \quad j, k = 1, 2, 3.$$

Analoge Relationen gelten für zyklische Vertauschungen der Indizes 1,2,3.

Der "Gesamtdrehimpuls"-Operator $\vec{\mathbf{J}}$ genügt also den Bedingungen von Paragraph 5.1 und man hat demnach die Eigenwerte $\hbar^2 j(j+1)$ von $\vec{\mathbf{J}}^2$ sowie $\hbar m_j$, $-j \leq m_j \leq +j$, von \mathbf{J}_3 . Die zugehörigen Eigenfunktionen seien $\tilde{\psi}_{jm_j}$.

Frage: wie hängen j und m_j mit l , m_l , $s = \frac{1}{2}$ und $m_s = \pm \frac{1}{2}$, sowie $\tilde{\psi}_{jm_j}$ mit $Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon$ zusammen?

Nun ist

$$\vec{\mathbf{J}}^2 = \vec{\mathbf{L}}^2 \otimes \mathbf{1}_S + \mathbf{1}_l \otimes \vec{\mathbf{S}}^2 + 2 \underbrace{\sum_{k=1}^3 \mathbf{L}_k \otimes \mathbf{S}_k}_{\equiv \vec{\mathbf{L}} \otimes \vec{\mathbf{S}}}$$

Da $[\vec{\mathbf{L}}^2 \otimes \mathbf{1}_S, \vec{\mathbf{L}} \otimes \vec{\mathbf{S}}] = [\vec{\mathbf{L}}^2, \vec{\mathbf{L}}] \otimes \vec{\mathbf{S}} = 0$, und analog $[\mathbf{1}_l \otimes \vec{\mathbf{S}}^2, \vec{\mathbf{L}} \otimes \vec{\mathbf{S}}] = 0$, so gilt

$$\boxed{[\vec{\mathbf{J}}^2, \vec{\mathbf{L}}^2 \otimes \mathbf{1}_S] = 0 \quad , \quad [\vec{\mathbf{J}}^2, \mathbf{1}_l \otimes \vec{\mathbf{S}}^2] = 0}$$

(Man beachte, daß $(A_1 \otimes B_1) \cdot (A_2 \otimes B_2) = (A_1 \cdot A_2) \otimes (B_1 \cdot B_2)$!) Da ferner

$$[\mathbf{J}_3, \vec{\mathbf{L}}^2 \otimes \mathbf{1}_S] = 0 \quad , \quad [\mathbf{J}_3, \mathbf{1}_l \otimes \vec{\mathbf{S}}^2] = 0 \quad ,$$

so kann man die Eigenfunktionen $\tilde{\psi}_{jm_j}$ aus Eigenfunktionen zu $\vec{\mathbf{L}}^2 \otimes \mathbf{1}_S$ und $\mathbf{1}_l \otimes \vec{\mathbf{S}}^2$ konstruieren. Da aber $[\vec{\mathbf{J}}^2, \mathbf{L}_j \otimes \mathbf{1}_S] \neq 0$, $[\vec{\mathbf{J}}^2, \mathbf{1}_l \otimes \mathbf{S}_j] \neq 0$, so sind die $Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon$ selbst i. a. **keine** Eigenfunktionen zu $\vec{\mathbf{J}}^2$, wohl aber ist $Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon$ Eigenfunktion zu \mathbf{J}_3 :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_3(Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon) &= (\mathbf{L}_3 \otimes \mathbf{1}_S + \mathbf{1}_l \otimes \mathbf{S}_3)(Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon) \\ &= (\mathbf{L}_3 Y_{lm}) \otimes \chi_\varepsilon + Y_{lm} \otimes (\mathbf{S}_3 \chi_\varepsilon) \\ &= \hbar(m_l + m_s)(Y_{lm} \otimes \chi_\varepsilon); \end{aligned}$$

\mathbf{J}_3 hat also die Eigenwerte $\boxed{\hbar m_j = \hbar(m_l + m_s)}$. Da

$$(m_j)_{max} = (m_l)_{max} + (m_s)_{max} = l + s \quad ,$$

und andererseits $(m_j)_{max} = j$, so hat $\vec{\mathbf{J}}^2$ den Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$, $\boxed{j = l + s}$. Der zu $j = l + s$, $m_j = j$, gehörige Eigenvektor kann nur

$$\boxed{\tilde{\psi}_{j=l+s, m_j=l+s} = Y_{ll} \otimes \chi_+}$$

sein.

Der nächstniedrige Eigenwert von \mathbf{J}_3 ist $m_j = l + s - 1$. Diesen Wert kann man **entweder** dadurch bekommen, daß man von $m_l = l$ zu $m_l = l - 1$, **oder**, daß man von $m_s = s$ zu $m_s = s - 1$ übergeht, d. h. der zu $m_j = l + s - 1$ gehörige Vektorraum ist 2-dimensional. **Einer** der 1-dim. Unterräume wird aufgespannt von einem Vektor, der Eigenvektor zu $\vec{\mathbf{J}}^2$ mit **Eigenwert** $j = l + s$ ist, der **andere** wird aufgespannt von einem Vektor, der zum **Eigenwert** $j = l + s - 1$ gehört (beide müssen zueinander orthogonal sein, da sie zu verschiedenen Eigenwerten des selbstadjungierten Operators $\vec{\mathbf{J}}^2$ gehören). (Es wird $l \neq 0$ vorausgesetzt.)

Man hat also

$$\tilde{\psi}_{j=l+s, m_j=l+s-1} = \alpha(Y_{l,l-1} \otimes \chi_+) + \beta(Y_{l,l} \otimes \chi_-) \quad , \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 .$$

Die Koeffizienten α , β sind durch die Forderung bestimmt, daß $\tilde{\psi}_{j=l+s, m_j=l+s-1}$ normierter Eigenvektor von $\vec{\mathbf{J}}^2$ zum Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$, $j = l + s$, sein soll. Man kann sie reell wählen. Analog erhält man (wegen der Orthogonalität)

$$\tilde{\psi}_{j=l+s-1, m_j=l+s-1} = \beta(Y_{l,l-1} \otimes \chi_+) - \alpha(Y_{l,l} \otimes \chi_-) \quad .$$

Allgemeiner hat man

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{l+\frac{1}{2}, m_j} &= \alpha_{l, m_j} (Y_{l, \underbrace{m_l}_{=m_j-\frac{1}{2}}} \otimes \chi_+) + \beta_{l, m_j} (Y_{l, \underbrace{m_l+1}_{m_j+\frac{1}{2}}} \otimes \chi_-) \quad , \\ \tilde{\psi}_{l-\frac{1}{2}, m_j} &= \beta_{l, m_j} (Y_{l, \underbrace{m_l}_{m_j-\frac{1}{2}}} \otimes \chi_+) - \alpha_{l, m_j} (Y_{l, \underbrace{m_l+1}_{m_j+\frac{1}{2}}} \otimes \chi_-) \quad . \end{aligned}$$

Die sogenannten "Clebsch-Gordan" Koeffizienten α_{l, m_j} und β_{l, m_j} haben die Werte

$$\alpha_{l, m_j} = \left(\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad , \quad \beta_{l, m_j} = \left(\frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad .$$

Wir kommen zurück zu unserem störungstheoretischen Problem:

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

hat die Eigenfunktion $u_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ und wirkt im Raum der Spinoren $c_+\chi_+ + c_-\chi_-$ als Identität, d. h. im Raum der durch

$$u_{nlm} \otimes \chi \equiv u_{nlm}(\vec{x}) \cdot \chi$$

aufgespannten Funktionen hat \mathbf{H}_0 die Form

$$\mathbf{H}_0 \rightarrow \mathbf{H}_0 \otimes \mathbf{1}_S$$

Für die Störung \mathbf{H}_{SB} haben wir dagegen:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{SB} &= -\frac{e_0 g}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} \vec{\mathbf{L}} \otimes \vec{\mathbf{S}} \\ &= -\frac{e_0 g}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} \frac{1}{2} (\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 \otimes \mathbf{1}_S - \mathbf{1}_L \otimes \vec{\mathbf{S}}^2) ,\end{aligned}$$

d. h. die $\tilde{\psi}_{j,m_j}$ sind Eigenfunktionen zu \mathbf{H}_{SB} , nicht dagegen die $Y_{lm} \otimes \chi_\epsilon$!!

Es sei nun $E_{nl}^{(0)}$ ein Eigenwert von \mathbf{H}_0 (beim Coulomb-Potential hängt $E_{nl}^{(0)}$ nicht von l ab!)

Um dann den niedrigsten Beitrag der Störung \mathbf{H}_{SB} auszurechnen, wählt man nun in dem zu E_{nl} gehörigen $2(2l+1)$ -dim. Unterraum $V_l \otimes V_S$ die Funktionen $R_{nl}(r)\tilde{\psi}_{j,m_j}$, $j = l \pm \frac{1}{2}$, als Basis (man beachte, daß $2(l+s)+1+2(l-s)+1 = 2(2l+1)$).

Wegen $(\vec{\mathbf{L}} \otimes \vec{\mathbf{S}}) = \frac{1}{2}(\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 \otimes \mathbf{1}_S - \mathbf{1}_L \otimes \vec{\mathbf{S}}^2)$ bekommt man

$$\begin{aligned}(\vec{\mathbf{L}} \otimes \vec{\mathbf{S}})\tilde{\psi}_{j,m_j} &= \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\tilde{\psi}_{j,m_j} \\ &= \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2}l & \text{für } j = l + \frac{1}{2} \\ \frac{\hbar^2}{2}(-l-1) & \text{für } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}\end{aligned}$$

Für die 1. Näherung $\lambda E_{nlj}^{(1)}$ folgt daraus

$$\lambda E_{nlj}^{(1)} = -\frac{e_0 g}{4m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} (R_{nl}\tilde{\psi}_{j,m_j}, \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} R_{nl}\tilde{\psi}_{j,m_j}) \cdot \begin{cases} l \\ -l-1 \end{cases} .$$

Da $(u \otimes \chi, u \otimes \chi) = (u, u)(\chi, \chi)$, $\varphi(r) = \frac{e_0 Z}{4\pi\epsilon_0 r}$, so bekommt man

$$\lambda E_{nlj}^{(1)} = \frac{e_0^2 g Z}{32\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \hbar^2 \underbrace{(R_{nl}, \frac{1}{r^3} R_{nl})}_{\frac{Z^3}{a^3} \frac{1}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}} \cdot \begin{cases} l \\ -l-1 \end{cases} ,$$

(a : Bohrscher Radius), bzw.

$$\lambda E_{nlj}^{(1)} = \frac{1}{8} \alpha^4 Z^4 g m_e c^2 \frac{1}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \cdot \begin{cases} l & \text{für } j = l + \frac{1}{2} \\ -l-1 & \text{für } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} .$$

Man erhält also für $l \neq 0$ eine Aufspaltung der Energie-Niveaus, die dann zu $j = l + \frac{1}{2}$ und $j = l - \frac{1}{2}$ gehören.

Ein bekanntes Beispiel bildet die Aufspaltung der gelben "D-Linie" des Natriums. Sie entspricht den Übergängen $l = 1 \rightarrow l = 0$. Das obere Niveau ist entsprechend $j = \frac{1}{2}$ und $j = \frac{3}{2}$ aufgespalten! Die Linien gehören zu $n = 3$. Man beachte, daß bei den Alkali-Spektren schon die ungestörten Niveaus von l abhängig sind, da das Coulomb-Potential wegen der Abschirmung durch die inneren Elektronen modifiziert ist.

Man beachte, daß die Spin-Bahn-Kopplung von der Ordnung α^4 ist, während die Bohrschen Energie-Niveaus des Wasserstoffatoms von der Ordnung α^2 sind! Weitere "Störungen" der Energie-Niveaus im Wasserstoffatom:

1. Relativistische Korrekturen:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= mc^2 \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \right)^{\frac{1}{2}} - mc^2 \\ &= \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{8m^3 c^2} (\vec{p}^2)^2 + \dots \end{aligned}$$

Spin-Bahn-Kopplung und relativistische Korrekturen werden automatisch in der Dirac-Gleichung (wird in QT II behandelt) berücksichtigt!

2. Wechselwirkung des magnetischen Momentes vom Proton mit dem vom Elektron (Hyperfeinstruktur).
3. Ausdehnung des Protons
4. Wechselwirkung des Elektrons mit dem "Strahlungsfeld", d.h. dem elektromagnetischen Feld als Quantentheoretisches System : "Lamb-shift" (Aufspaltung von auch bei der Dirac-Gleichung noch entarteter Energie-Niveaus) und Korrekturen zu $g = 2!$ (Quantenelektrodynamik)

Wegen weiterer Einzelheiten s. Kap. 12 von Schwabl, Quantenmechanik .

Kapitel 9

Systeme mit N Teilchen

9.1 Einige allgemeine Eigenschaften

Es seien N Teilchen mit den Massen m_n , $n = 1, \dots, N$, gegeben. Ferner seien $\vec{x}_n = (x_1^{(n)}, x_2^{(n)}, x_3^{(n)})$ die zugehörigen Ortskoordinaten.

Jedes dieser Teilchen befinde sich in einem äußeren (elektrischen oder magnetischen etc.) Potential $V_n(\vec{x}_n)$ und zwischen je zweien der Teilchen wirke das Potential $V_{jk}(\vec{x}_j - \vec{x}_k)$. Dabei werden Spinkräfte zunächst ignoriert. In unmittelbarer Verallgemeinerung von den Überlegungen für zwei Teilchen (S. 85/86) erhält man als Hamilton-Operator für dieses System:

$$\mathbf{H} = \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_n + \sum_{n=1}^N V_n(\vec{x}_n) + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N \frac{1}{2} V_{jk}(\vec{x}_j - \vec{x}_k) .$$

Beispiel: $N = 26$ Elektronen in der Hülle des Eisenatoms, $V_n(\vec{x}_n)$: Coulomb-Potential des Kernes am Ort des n -ten Elektrons, $V_{jk}(\vec{x}_j - \vec{x}_k)$: Coulomb-Potential zwischen dem j -ten und k -ten Elektron!

Die zugehörige zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ist

$$i\hbar \partial_t \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) = \mathbf{H} \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) .$$

Die N -Teilchen Wellenfunktion ψ ist folgendermaßen normiert:

$$\int d^3\vec{x}_1 \dots d^3\vec{x}_N |\psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N, t)|^2 = 1$$

und $w(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N, t) \equiv |\psi|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, das erste Teilchen in einer Umgebung des Ortes \vec{x}_1, \dots , und das N -te Teilchen in einer Umgebung des Ortes \vec{x}_N zu finden.

Sind die Potentiale nicht explizit von der Zeit abhängig, so kann man

$$\psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} u(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)$$

setzen und erhält dann die zeitunabhängige (stationäre) Schrödinger-Gleichung:

$$\mathbf{H}u(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) = Eu(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) .$$

In einem wichtigen Spezialfall kann man die Gleichung sofort lösen: verschwinden die V_{jk} oder kann man sie in nullter Näherung vernachlässigen (wie z.B. in der Atomhülle die Coulomb-Kräfte zwischen den Elektronen oft zunächst vernachlässigt werden) und kennt man die Lösungen der Gleichungen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_n + V_n(\vec{x}_n) \right) u_n(\vec{x}_n) = E_n u_n(\vec{x}_n) ; ,$$

so ist $u(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) = u_1(\vec{x}_1) \cdots u_N(\vec{x}_N)$ eine Lösung mit

$$E = E_1 + \cdots + E_N .$$

In vielen Anwendungen spielt **der Spin von Teilchen** (Elektronen, Protonen, Neutronen) etc. **eine Rolle**, z.B. bei der Spin-Bahn-Kopplung, bei den Wechselwirkungen von magnetischen Momenten verschiedener Elektronen etc.

Analog zum Übergang (Verdopplung)

$$\psi(\vec{x}, t) \rightarrow \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}$$

(s. Kap. 7.1) berücksichtigt man diesen zusätzlichen "Freiheitsgrad" dadurch, daß man eine zusätzliche Variable $\varepsilon_n = \pm 1$ einführt, **die angibt, ob der Spin des n -ten Teilchens nach "oben" oder nach "unten" weist** (wir betrachten hier nur Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}\hbar$).

Die Verallgemeinerung von $\psi_\varepsilon(\vec{x}, t)$, $\varepsilon = \pm 1$, für **ein** Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}\hbar$ ist dann für N -Teilchen:

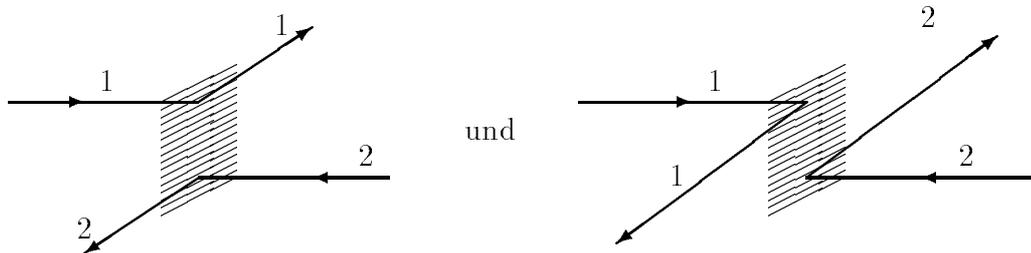
$$\psi_{\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N}(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N, t) , \quad \varepsilon_n = \pm 1 ,$$

wobei man die 2^N komplexwertigen Funktionen von $(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N, t)$, z.B. zu einem 2^N -komponentigen Spaltenvektor zusammenfassen kann!

9.2 Die Permutationssymmetrie der Wellenfunktionen identischer Teilchen

Eine sehr wichtige Rolle in der Quantentheorie spielen die Eigenschaften von Systemen "identischer" Teilchen, wie ein System von Elektronen oder Protonen etc. Ein Grund ist folgender: während in der klassischen Mechanik die N gleichen Massenpunkte eines Systems dadurch **individuell indiziert** werden können, daß man zu einem festen Zeitpunkt ihre Positionen und Impulse **genau** angibt (und durchnummeriert) und dann die einzelnen Bahnen zeitlich verfolgt, so ist dies in der

Quantenmechanik nicht mehr möglich, da **wegen der Unschärferelation Ort und Impuls eines Teilchens zu einem bestimmten Zeitpunkt** nicht gleichzeitig genau gemessen werden können. Streut man z.B. zwei Elektronen aneinander, und mißt nach der Streuung eines in einem Zähler, **so weiß man nie, welches der beiden Elektronen von vor der Streuung man gemessen hat**, da man nicht "sehen" kann, was im Streubereich passiert; mit anderen Worten, **man kann quantenmechanisch** die beiden "klassisch" verschiedenen Prozesse



nicht unterscheiden, da man nicht beliebig genau wissen kann, was in dem schraffierten Bereich passiert!

Konsequenzen: Diese sollen zunächst am Beispiel von 2 Elektronen in den spinunabhängigen Potentialen $V(\vec{x}_1)$, $V(\vec{x}_2)$ und $V(\|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|)$ gezeigt werden, d. h. der Hamilton-Operator ist

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\vec{x}_1) + V(\vec{x}_2) + V(\|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|)$$

(z.B. die beiden Elektronen des Helium-Atoms).

$\mathbf{H} = \mathbf{H}(1, 2)$ ist symmetrisch unter der Vertauschung von \vec{x}_1 und \vec{x}_2 :

$$\mathbf{H}(1, 2) = \mathbf{H}(2, 1)!$$

Es sei nun $u_{\varepsilon_1\varepsilon_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ eine Eigenfunktion von $\mathbf{H}(1, 2)$:

$$\mathbf{H}(1, 2)u(1, 2) = Eu(1, 2) \quad , \quad u(1, 2) \equiv u_{\varepsilon_1\varepsilon_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) .$$

Da es auf die Reihenfolge bei der Durchnummerierung nicht ankommt, so kann man auch schreiben

$$\mathbf{H}(2, 1)u(2, 1) = Eu(2, 1) \quad ,$$

und wegen $\mathbf{H}(2, 1) = \mathbf{H}(1, 2)$:

$$\boxed{\mathbf{H}(1, 2)u(2, 1) = Eu(2, 1) ,}$$

d.h. ist $u(1, 2)$ eine Lösung von $\mathbf{H}(1, 2)$, so ist es auch $u(2, 1)$. (Orts- und Spin-Koordinaten vertauscht!).

Etwas formaler: ist \mathbf{P}_{12} der Permutations- (Transpositions-) Operator

$$\mathbf{P}_{12}u(1, 2) = u(2, 1) ,$$

so folgt ganz analog zum Paritätsoperator (s. Kap. 4.7),

$$[\mathbf{H}, \mathbf{P}_{12}] = 0 , \quad \mathbf{P}_{12}^2 = 1 ,$$

d. h. \mathbf{P}_{12} hat die Eigenwerte $+1$ und -1 , man kann also die Eigenfunktionen von $\mathbf{H}(1, 2)$ in symmetrische und antisymmetrische zerlegen,

$$\begin{aligned} u^S(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u(1, 2) + u(2, 1)) , \\ u^A(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u(1, 2) - u(2, 1)) \end{aligned}$$

und diese Zerlegung wird wegen $[\mathbf{H}, \mathbf{P}_{12}] = 0$ im Laufe der Zeit nicht "gemischt"!

Frage: Welche Wellenfunktionen treten in der Natur auf?

Antwort: (sehr tief liegendes Naturgesetz, Pauli):
 2 Teilchen mit ganzzahligem Spin haben immer eine vollständig symmetrische und
 2 Teilchen mit halbzahligem Spin (Elektronen, Protonen) eine vollständig antisymmetrische Wellenfunktion!!

Die Verallgemeinerung für N identische Teilchen ist das **Pauli-Prinzip**:

$$u(1, \dots, N) \equiv u_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_N}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) ,$$

Die Wellenfunktion $u(1, \dots, N)$ ist vollständig symmetrisch bezüglich der Vertauschung von je zweien der Argumente, z.B. $(\vec{x}_1, \varepsilon_1)$ und $(\vec{x}_N, \varepsilon_N)$, für Teilchen mit ganzzahligem Spin (Photonen, Deuteronen etc.) und vollständig antisymmetrisch für Teilchen mit halbzahligem Spin (Elektronen etc.).

Konsequenz:

2 Elektronen können sich niemals in demselben Zustand befinden!

Es sei z.B. $(\varepsilon_1, \vec{x}_1) = (\varepsilon_2, \vec{x}_2)$, dann folgt

$$u_{\varepsilon_1 \varepsilon_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -u_{\varepsilon_2 \varepsilon_1}(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = -u_{\varepsilon_1 \varepsilon_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 0 \quad .$$

Dies hat weitreichende Konsequenzen für die Atomhülle, die Statistik ("Quantenstatistik") der Elektronen — Elektronen sind "Fermionen" —, das Verhalten von Elektronen in Metallen etc..

Von Teilchen mit ganzzahligem Spin ("Bosonen") kann man dagegen beliebig viele in einen Zustand stecken!

9.3 Das Heliumatom und die anderen Atome

In diesem Falle ist $Z = 2$ und der Hamiltonoperator ist:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0 \|\vec{x}_1\|} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0 \|\vec{x}_2\|} + \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|} \quad .$$

Hier ist der Spin der Elektronen **im Hamiltonoperator** vernachlässigt! Er kann jedoch nicht bei der Symmetrie der Wellenfunktion vernachlässigt werden:

$\chi_{\varepsilon_1}^{(1)}$, $\varepsilon_1 = \pm 1$ seien die beiden Eigenfunktionen zu $\mathbf{S}_3^{(1)}$, d. h.

$$\mathbf{S}_3^{(1)} \chi_{\varepsilon_1}^{(1)} = \frac{\hbar}{2} \sigma_3^{(1)} \chi_{\varepsilon_1}^{(1)} = \varepsilon_1 \frac{\hbar}{2} \chi_{\varepsilon_1}^{(1)} \quad .$$

Entsprechendes gelte für $\mathbf{S}_3^{(2)}$ und $\chi_{\varepsilon_2}^{(2)}$.

Wir können dann die 4 "Produkt" vektoren

$$\chi_+^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)}, \quad \chi_+^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)}, \quad \chi_-^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)}, \quad \chi_-^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)}$$

bilden, auf die die 4×4 Matrizen $\vec{\mathbf{S}}^{(1)} \otimes \mathbf{1}^{(2)}$, $\mathbf{1}^{(1)} \otimes \vec{\mathbf{S}}^{(2)}$ wirken, wobei

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} a_{11} B & a_{12} B & \dots \\ a_{21} B & a_{22} B & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad A = (a_{ij}); \quad B = (b_{ij}),$$

$$(A \otimes B)(u \otimes v) = (Au) \otimes (Bv) \quad .$$

Die 4 $\chi_{\varepsilon_1}^{(1)} \otimes \chi_{\varepsilon_2}^{(2)}$ bilden eine Basis in einem 4-dim. Vektorraum, in dem der Gesamtspinoperator

$$\vec{\mathbf{S}} = \vec{\mathbf{S}}^{(1)} \otimes \mathbf{1}^{(2)} + \mathbf{1}^{(1)} \otimes \vec{\mathbf{S}}^{(2)}$$

wirkt. Da

$$\mathbf{S}_3(\chi_{\varepsilon_1}^{(1)} \otimes \chi_{\varepsilon_2}^{(2)}) = (\mathbf{S}_3^{(1)} \chi_{\varepsilon_1}^{(1)}) \otimes \chi_{\varepsilon_2}^{(2)} + \chi_{\varepsilon_1}^{(1)} \otimes (\mathbf{S}_3^{(2)} \chi_{\varepsilon_2}^{(2)})$$

ist, so hat man

$$\begin{aligned}\mathbf{S}_3(\chi_+^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)}) &= \hbar(\chi_+^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)}) , \\ \mathbf{S}_3(\chi_+^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)}) &= 0 , \\ \mathbf{S}_3(\chi_-^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)}) &= 0 , \\ \mathbf{S}_3(\chi_-^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)}) &= -\hbar(\chi_-^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)}) ,\end{aligned}$$

d.h. die $(\chi_{\varepsilon_1}^{(1)} \otimes \chi_{\varepsilon_2}^{(2)})$ sind Eigenzustände zu \mathbf{S}_3 mit Eigenwerten \hbar , 0 , $-\hbar$, wobei 0 zweifach auftritt. Die Zustände $(\chi_+^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)})$ und $(\chi_-^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)})$ sind ferner Eigenzustände zu $\vec{\mathbf{S}}^2$ mit den Eigenwerten $\hbar^2 1(1+1)$, d.h. $j = 1$. Zum gleichen Eigenwert gehört die Kombination

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)} + \chi_-^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)}) .$$

Alle drei Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}\chi_{m_s=1}^{(s)}(1, 2) &= \chi_+^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)} , \quad \chi_{m_s=-1}^{(s)}(1, 2) = \chi_-^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)} , \\ \chi_{m_s=0}^{(s)}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)} + \chi_-^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)})\end{aligned}$$

sind **symmetrisch** in den Indices "1" und "2". Dagegen ist die Wellenfunktion

$$\chi^{(a)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+^{(1)} \otimes \chi_-^{(2)} - \chi_-^{(1)} \otimes \chi_+^{(2)})$$

antisymmetrisch in "1" und "2". Sie gehört zum Eigenwert 0 von $\vec{\mathbf{S}}^2$.

Da die Gesamtwellenfunktion $u_{\varepsilon_1 \varepsilon_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ antisymmetrisch in $(\varepsilon_1, \vec{x}_1)$ und $(\varepsilon_2, \vec{x}_2)$ sein muß, so ist $\chi^{(a)}(1, 2)$ mit einer symmetrischen Lösung $u^{(s)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ von

$$\mathbf{H}u(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = Eu(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

zu kombinieren und $\chi^{(s)}(1, 2)$ mit einer antisymmetrischen $u^{(a)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$:

$$\begin{aligned}\text{"Triplett:"} \quad {}^3u_{m_s}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= u^{(a)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\chi_{m_s}^{(s)}(1, 2) , \\ \text{"Singulett:"} \quad {}^1u(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= u^{(s)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\chi^{(a)}(1, 2)\end{aligned}$$

Die Helium-Atome können bezüglich des Spins also in einem **"Triplett"-Zustand (Spin $1\hbar$)** oder **"Singulett"-Zustand (Spin 0)** sein. Im ersten Fall bezeichnet man es als **"Ortho"**-, im zweiten Fall als **"Para"**- Helium.

In nullter Näherung vernachlässigen wir das **Potential**

$V_{12} = e_0^2 / (4\pi\epsilon_0 \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|)$ zwischen den beiden Elektronen. Eigenlösungen von

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{x}_1\|} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{x}_2\|}$$

sind $u(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = u_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_1) u_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_2)$; u_{nlm} : Wasserstoffeigenfunktionen; und

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} ; E_n = -\frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2}{2 n^2} .$$

Für den Grundzustand bekommt man in dieser Näherung

$$u_0^{(s)} = u_{100}(\vec{x}_1) u_{100}(\vec{x}_2) \quad : \quad \text{''Para''helium.}$$

$$E_0^{(0)} = 2E_1 = -m_e c^2 (2\alpha)^2 = -108,8 \text{ eV} .$$

Der exp. Wert ist $E(\text{Grundzustand}) = -79,0 \text{ eV}$. Die Näherung ist also schlecht.

Den ersten angeregten Zustand bekommt man, falls eines der beiden Elektronen in einem $n = 2$ Zustand ist:

$$E = E_1 + E_2 = -68,0 \text{ eV} \quad (\text{nullte Näherung}).$$

Wir haben jetzt:

$$\begin{aligned} u^{(a)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{100}(\vec{x}_1) u_{2lm}(\vec{x}_2) - u_{2lm}(\vec{x}_1) u_{100}(\vec{x}_2)) \quad , \\ u^{(s)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{100}(\vec{x}_1) u_{2lm}(\vec{x}_2) + u_{2lm}(\vec{x}_1) u_{100}(\vec{x}_2)) \quad . \end{aligned}$$

Multipliziert man diese Funktionen mit $\chi_{m_s}^{(s)}(1, 2)$ bzw. $\chi^{(a)}(1, 2)$, so hat man die antisymmetrischen Wellenfunktionen in nullter Näherung für den Grundzustand und den 1. angeregten Zustand.

Mit diesen Wellenfunktionen können wir nun Störungstheorie für $V_{12} = e_0^2 / (4\pi\epsilon_0 \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|)$ treiben. Da die Störung V_{12} den Spin nicht enthält, brauchen wir nur den räumlichen Anteil der Wellenfunktionen zu betrachten. Nach Kap. 8.1 bekommen wir für den Grundzustand (nicht entartet) in 1. Näherung den zusätzlichen Beitrag:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2 |u_{100}(\vec{x}_1)|^2 \frac{e_0^2}{\|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|} |u_{100}(\vec{x}_2)|^2 \\ &\equiv (u_0^{(s)}, V_{12} u_0^{(s)}) \quad . \end{aligned}$$

Da $u_{100}(\vec{x}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}}(Z/a)^{\frac{3}{2}}e^{-Zr/a}$ ist (s.S. 84), so kann man das Integral ausrechnen, mit dem Ergebnis:

$$\Delta E = \frac{5}{8} \frac{Z e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 a} = \frac{5}{4} Z \left(\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \right) = 34 \text{ eV} \quad \text{für } Z = 2 \text{ .}$$

Damit bekommen wir für den Grundzustand in **1.** Näherung

$$E_0^{(1)} = E_0^{(0)} + \Delta E = -74,8 \text{ eV} \text{ .}$$

Beim 1. angeregten Zustand hat man Störungstheorie mit entarteten Eigenwerten (Kap. 8.2). Da V_{12} jedoch mit dem Permutationsoperator \mathbf{P}_{12} vertauscht, so sind $u^{(a,s)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ schon die richtigen Funktionen für die Störungstheorie:

$$\Delta E^{(s,a)} = \frac{1}{2} e_0^2 \int d^3 \vec{x}_1 d^3 \vec{x}_2 [u_{100}(\vec{x}_1) u_{2lm}(\vec{x}_2) \pm u_{2lm}(\vec{x}_1) u_{100}(\vec{x}_2)]^* \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|} [u_{100}(\vec{x}_1) u_{2lm}(\vec{x}_2) \pm u_{2lm}(\vec{x}_1) u_{100}(\vec{x}_2)] \text{ .}$$

Wegen der Art der Störung hängt das Ergebnis nicht von m ab und wir können $m = 0$ wählen! Wir bekommen

$$\begin{aligned} \Delta E^{(s,a)} &= C_{nl} \pm A_{nl} \text{ ,} \\ C_{nl} &= e_0^2 \int d^3 \vec{x}_1 d^3 \vec{x}_2 |u_{100}(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|} |u_{2l0}(\vec{x}_2)|^2 \text{ ,} \\ A_{nl} &= e_0^2 \int d^3 \vec{x}_1 d^3 \vec{x}_2 u_{100}^*(\vec{x}_1) u_{2l0}^*(\vec{x}_2) \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|} u_{2l0}(\vec{x}_1) u_{100}(\vec{x}_2) \end{aligned}$$

Das in nullter Näherung entartete Energieniveau spaltet also auf, **und zwar liegt der Triplett-Zustand** ($C_{nl} - A_{nl}$) **tief**, da bei antisymmetrischer $u^{(a)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ die Elektronen sich nicht sehr nahe kommen können und die Abstoßung deswegen geringer ist!

Aus

$$\Delta E^{(a)} = C_{nl} - A_{nl} < \Delta E^{(s)} = C_{nl} + A_{nl} \text{ ,}$$

folgt $A_{nl} > 0$.

Die Größe C_{nl} kann man als Analogon zur klassischen Coulomb-Energie

$$\int d^3 \vec{x}_1 d^3 \vec{x}_2 \frac{\rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2)}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|}$$

interpretieren, **der "Austausch"-Term** A_{nl} ist jedoch **typisch quantenmechanisch** und rührt von den Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen für die

beiden, prinzipiell nicht unterscheidbaren Elektronen her. Obwohl die Spin–Spin–Wechselwirkungen selbst klein sind, führt die "Existenz" des Spins und das Pauli–Prinzip zu großen Effekten in Form von A_{nl} !!

Die Austauschsterme sind qualitativ wichtig für die **Kräfte zwischen Atomen** und z.B. auch für den **Ferromagnetismus**. Mehr hierzu in den Lehrbüchern.

Analog zum Helium–Atom kann man die anderen Atome in nullter Näherung (d.h. unter Vernachlässigung der Kräfte zwischen den Elektronen) qualitativ diskutieren, wobei allerdings diese Näherung für wachsende Z immer schlechter wird! Qualitativ entscheidend für die Struktur der Atomhülle ist das Pauli–Prinzip: Die Gesamtwellenfunktion für N Elektronen muß antisymmetrisch unter der Vertauschung der Quantenzahlen sein (Ortskoordinate + Spin, oder: Impulskoordinate + Spin, oder: Haupt(Energie–)quantenzahl n + Bahndrehimpuls l + 3–Komponente m + Spin, d. h. der Zustand eines Elektrons ist durch 4 "Quanten"zahlen charakterisiert).

Wichtige **Charakterisierung von Energie–Niveaus** der Atome:

$${}^{2S+1}L_J \quad \begin{array}{l} S : \text{ Gesamt–Spin} \\ L : \text{ Gesamt–Bahndrehimpuls} \\ J : \text{ Gesamt–Drehimpuls.} \end{array}$$

$$L = 0 : \text{ "S – Welle" } , \quad L = 1 : \text{ "P – Welle" } \text{ etc.}$$

Beispiele: Grundzustand des Heliums.

$${}^1S_0 = (S = 0, L = 0, J = 0) \quad ; \quad n = 1 .$$

Erste angeregte Zustände: $L = 0, n = 2$; 3S_1 liegt niedriger als 1S_0 (s. o.). Ebenso gehören dazu die P –Zustände ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$ und 1P_1 .

9.4 Näherungsrechnungen für die 1–Elektronen Wellenfunktionen für Atome mit Z Elektronen.

Zur Berechnung der Grundzustands– und Anregungs–Energien der Atome mit höheren Z sind viele Näherungsmethoden entwickelt worden, von denen 2 wichtige erwähnt seien:

9.4.1 Hartree–Verfahren

Die N –Elektronen–Wellenfunktion $u(1, \dots, N)$, "i" steht für (\vec{x}_i, s_i) wird als Produkt von orthonormierten 1–Elektronen–Wellenfunktionen angesetzt:

$$u(1, \dots, N) = u_1(1) \cdots u_N(N) ,$$

wobei der Index i die Quantenzahlen des i –ten Elektrons meint. Diese Produkt–Wellenfunktion ist **nicht** richtig antisymmetrisiert. **Dem Pauli–Prinzip wird**

dadurch Rechnung getragen, daß alle der N Wellenfunktionen orthogonal zueinander sein sollen.

Das i -te Elektron bewegt sich einmal im Potential des Kernes sowie in einem "effektiven" Potential $\tilde{V}_i(\vec{x}_i)$, das durch die anderen $N - 1$ Elektronen erzeugt wird. Dieses Potential hat nach Hartree näherungsweise die folgende Form:

Sind u_j die Wellenfunktionen des j -ten Elektrons, so erzeugt dies am Orte \vec{y} die Ladungsdichte $-e_0|u_j(\vec{y})|^2$, so daß das i -te Elektron am Orte \vec{x} das **effektive mittlere Potential**

$$\tilde{V}_i(\vec{x}) = \int d^3\vec{y} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{x} - \vec{y}\|} \sum_{j \neq i} |u_j(\vec{y})|^2$$

besitzt. Das i -te Elektron befindet sich insgesamt in dem Potential

$$V_i(\vec{x}) = -\frac{e_0^2 Z}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{x}\|} + \tilde{V}_i(\vec{x}),$$

und die zugehörige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V_i(\vec{x})\right)u_i(\vec{x}) &= {}^1E_i u_i(\vec{x}) \\ i &= 1, \dots, N; \\ {}^1E_i &: \text{1-Elektronen-Energien.} \end{aligned}$$

Dies ist ein System von N nichtlinearen Integro-Differential-Gleichungen zur Bestimmung der u_i . Es ist nur numerisch iterativ lösbar! Man geht von plausiblen "Test"-Funktionen $u_j^{(0)}$ aus, berechnet daraus $\tilde{V}_i^{(0)}$, bekommt Lösungen ${}^1E_i^{(1)}$, $u_i^{(1)}$ der Schrödinger-Gleichung, berechnet mit diesen $u_i^{(1)}$ ein entsprechendes $\tilde{V}_i^{(1)}$ etc. etc.: Sogenanntes "selbstkonsistentes" Verfahren.

Als Erwartungswert $(u, \mathbf{H}u)$ für den Gesamt-Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i - \frac{e_0^2 Z}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{x}_i\|}\right) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{x}_i - \vec{x}_j\|}$$

erhält man

$$(u, \mathbf{H}u) = \sum_{i=1}^N {}^1E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3\vec{x} d^3\vec{y} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{x} - \vec{y}\|} |u_i(\vec{x})|^2 |u_j(\vec{y})|^2.$$

Mittelt man $\tilde{V}_i(\vec{x})$ noch über die Winkel von \vec{x} , so erhält man ein **rotationssymmetrisches Potential** $\tilde{V}_i \rightarrow \hat{V}_i(\|\vec{x}\|)$ und man kann auch hier die 1-Teilchen-Zustände durch Quantenzahlen n, l, m, m_s charakterisieren, wobei jetzt allerdings die Energiewerte 1E_i von der Hauptquantenzahl n **und** dem Bahndrehimpuls l abhängen.

9.4.2 Hartree–Fock–Verfahren

Hier ist die N -Elektronen–Wellenfunktion $u(1, \dots, N)$ wiederum aus 1-Elektronen–Wellenfunktionen aufgebaut, aber vollständig antisymmetrisiert:

$$u(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & \cdots & u_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ u_N(1) & \cdots & u_N(N) \end{vmatrix}$$

(„Slater“-Determinante), wobei die $u_i(j)$ orthonormal sein sollen. Rechnet man jetzt den Erwartungswert von \mathbf{H} bezüglich dieser $u(1, \dots, N)$ aus, so erhält man

$$\begin{aligned} (u, \mathbf{H}u) &= \sum_i \int d^3\vec{x} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} |\text{grad} u_i(\vec{x})|^2 - \frac{Z e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x}\|} |u_i(\vec{x})|^2 \right. \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3\vec{y} d^3\vec{x} \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x} - \vec{y}\|} |u_i(\vec{x})|^2 |u_j(\vec{y})|^2 \\ &\left. - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta_{\epsilon_i, \epsilon_j} \int d^3\vec{y} d^3\vec{x} \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x} - \vec{y}\|} u_i^*(\vec{x}) u_i(\vec{y}) u_j^*(\vec{y}) u_j(\vec{x})}_{\text{„Austausch“-Term}} \right). \end{aligned}$$

Die Integro–Differential–Gleichung für die $u_i(\vec{x})$ erhält man aus der Forderung, daß $(u, \mathbf{H}u)$ minimal werden soll: Man „variiert“ u_i : $u_i \rightarrow u_i + \delta u_i$ und verlangt, daß $\delta(u, \mathbf{H}u) = (\delta u, \mathbf{H}u) + (u, \mathbf{H}\delta u) = 0$ für „kleine“, aber beliebige δu_i , wobei jedoch die Orthonormierung erhalten bleiben soll! Resultat:

$$\begin{aligned} &\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Z e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x}\|} \right) u_i(\vec{x}) \\ &+ \underbrace{\int d^3\vec{y} \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x} - \vec{y}\|} \sum_j u_j^*(\vec{y}) [u_j(\vec{y}) u_i(\vec{x}) - u_j(\vec{x}) u_i(\vec{y}) \delta_{\epsilon_i, \epsilon_j}]}_{\hat{V}_i^{HF}(\vec{x})} \\ &= {}^1E_i \hat{u}_i(\vec{x}) . \end{aligned}$$

Bis auf den Austauschterm sind dies dieselben Gleichungen wie bei Hartree. Im Austauschterm wird nur über die u_i, u_j summiert, die denselben Spin S_i und S_j haben (daher die Antisymmetrie in den Ortskoordinaten).

Lösungen der Hartree–Fock–Gleichungen erhält man iterativ wie oben! Mittelt man $\tilde{V}_i^{HF}(\vec{x})$ noch über die Winkel, so spürt das i -te Elektron ein rotationssymmetrisches Potential $\hat{V}_i^{HF}(\|\vec{x}\|)$. Die 1-Elektronen–Wellenfunktionen haben dann die

Form

$$u_i(\vec{x}, S) = R_{nl}(r)Y_{l,m}\chi_\varepsilon \quad ; \quad n \geq l + 1 .$$

Zu gegebenem (n, l) gehören dann noch $2(2l+1) = 4l+2$ Zustände, deren Gesamtheit man als "Schalen" bezeichnet: $1s$ -Schale ($n = 1, l = 0$); $2s$ -Schale ($n = 2, l = 0$); $2p$ -Schale ($n = 2, l = 1$) etc.

Die Hartree-Fock-Lösungen $u^{HF}(1, \dots, N = Z)$ können dann für ein Atom mit Z Elektronen dadurch charakterisiert werden, daß die Elektronen-Konfigurationen in den Schalen angegeben werden.

Beispiel: Stickstoff: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$: 2 Elektronen in der $1s$ -Schale, 2 in der $2s$ -Schale und 3 in der $2p$ -Schale.

Die folgende Tabelle (aus Baym, Lectures on Quantum Mechanics) zeigt die Elektronenkonfigurationen der Elemente in den nicht abgeschlossenen Schalen der Grundzustände sowie deren Gesamt-Spin, -Bahndrehimpuls und -Drehimpuls.

9.5 Moleküle und chemische Bindung

Die Quantenmechanik der Moleküle und der im allgemeinen notwendigen Näherungen ist qualitativ stark dadurch bestimmt, daß die Kernmassen M um mehrere Größenordnungen größer als die Elektronenmasse m_e sind:

$$\frac{m_e}{M} \approx 10^{-3} - 10^{-5} .$$

Dieses Verhältnis bestimmt die Größenordnungen der verschiedenen Energieanregungsarten:

Bei einem Molekül von der "Ausdehnung" $\approx a$ sind die Elektronenimpulse von der Größenordnung \hbar/a und die elektronischen Anregungsenergien von der Größenordnung

$$E_{El} \approx \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \quad (\approx \text{einige eV}) .$$

Die Kerne bewegen sich relativ langsam in der sie umgebenden Elektronenwolke, verändern deren Wellenfunktion und bewegen sich dorthin, wo die Elektronenenergie zusammen mit der die Abstoßung bewirkenden Coulomb-Energie zwischen den Kernen minimal wird.

Die Kerne schwingen um dieses Minimum mit einer Kreisfrequenz ω , deren Größenordnung so abgeschätzt werden kann (Faktoren $\frac{1}{2}$ werden vernachlässigt):

Im Abstand R vom Minimum hat ein Kern die potentielle Energie $M\omega^2 R^2$. Die vom Kern bei der Bewegung von $R = 0$ bis $R = a$ gewonnene potentielle Energie $M\omega^2 a^2$ ist von der Größenordnung der elektronischen Energie E_{El} , d.h.

$$M\omega^2 a^2 \approx \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \quad , \quad \text{also } \omega \approx \left(\frac{m_e}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\hbar}{m_e a^2} \quad ,$$

die Schwingungsenergie $\hbar\omega$ der Kerne sind demnach von der Größenordnung

$$E_{Schw} \approx \left(\frac{m_e}{M}\right)^{\frac{1}{2}} E_{El} .$$

Die Moleküle rotieren ferner im allgemeinen um ihren Schwerpunkt, mit der Energie

$$E_{Rot} \approx \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\Theta} \quad , \quad \Theta \approx Ma^2 \quad ,$$

d.h. wir haben

$$E_{Rot} \approx \frac{m_e}{M} E_{El} \quad ,$$

also

$$E_{El} : E_{Schw} : E_{Rot} \approx 1 : \left(\frac{m_e}{M}\right)^{\frac{1}{2}} : \frac{m_e}{M} .$$

Dies gibt einen Eindruck von den relativen Größenordnungen der verschiedenen Energieanregungs-Stufen.

Bei den Rechnungen bedient man sich der **Born–Oppenheimer–Approximation**:

Der Hamilton–Operator eines Moleküls, das aus N_K Kernen der Massen M_1, M_2, \dots, M_{N_K} mit den Kernladungszahlen Z_1, \dots, Z_{N_K} , Kernimpulsen $\vec{P}_1, \dots, \vec{P}_\nu, \dots, \vec{P}_{N_K}$, und aus N_e Elektronen mit Impulsen \vec{p}_i besteht, enthält bei Vernachlässigung der Spins im wesentlichen 5 Anteile:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= T_e + T_K + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad , \\ \text{wobei} & \\ T_e &= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2m_e} \vec{p}_i^2 \quad , \\ T_K &= \sum_{\nu=1}^{N_K} \frac{1}{2M_\nu} \vec{P}_\nu^2 \quad , \\ V_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{x}_i - \vec{x}_j\|} \quad , \\ V_{eK} &= \sum_{\nu=1}^{N_K} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-e_0^2 Z_\nu}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R}_\nu - \vec{x}_i\|} \quad , \\ V_{KK} &= \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \frac{e_0^2 Z_\nu Z_\mu}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu\|} \quad . \end{aligned}$$

Wegen der Kleinheit von m_e/M vernachlässigt man nach Born und Oppenheimer zunächst die kinetische Energie T_K der Kerne. Im Rest–Hamiltonoperator $\widehat{\mathbf{H}} = \mathbf{H} - T_K$ treten die Positionen $R \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K})$ der Kerne nur noch als Parameter auf. Aus $\widehat{\mathbf{H}}\varphi_n(r, R) = \widehat{\varepsilon}_n(R)\varphi_n(r, R)$ folgt dann:

$$[T_e + V_{ee}(r) + V_{eK}(r, R)]\varphi_n(r, R) = (\widehat{\varepsilon}_n(R) - V_{KK}(R))\varphi_n(r, R) \quad ,$$

wobei $r \equiv (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_e})$, $\widehat{\varepsilon}_n(R)$: elektronische Energie, die von R abhängt.

Da $\widehat{\mathbf{H}}$ selbstadjungiert ist, bilden die $\varphi_n(r, R)$ ein vollständiges System und man kann daher die Lösung $\phi(r, R)$ von $\mathbf{H}\phi = E\phi$ nach den φ_n entwickeln:

$$\phi(r, R) = \sum_n u_n(R)\varphi_n(r, R) \quad ,$$

so daß

$$\sum_m (\widehat{\varepsilon}_m(R) + T_K)u_m(R)\varphi_m(r, R) = E \sum_m u_m(R)\varphi_m(r, R) \quad .$$

Multiplikation der letzten Gleichung mit $\varphi_n^*(r, R)$ und Integration über alle $d^3\vec{x}_i$ gibt wegen der Orthonormalität der φ_n :

$$\sum_m \int d^{3N_e} r \varphi_n^*(r, R) T_K u_m(R) \varphi_m(r, R) + \hat{\varepsilon}_n(R) u_n(R) = E u_n(R).$$

Da

$$\begin{aligned} \Delta_{R_\nu}(u_m \varphi_m) &= (\Delta_{R_\nu} u_m) \varphi_m + u_m \Delta_{R_\nu} \varphi_m \\ &+ 2(\text{grad}_{R_\nu} u_m)(\text{grad}_{R_\nu} \varphi_m), \end{aligned}$$

so bekommt man für die $u_n(R)$ die Gleichung

$$\begin{aligned} (T_K + \hat{\varepsilon}(R)) u_n(R) &= E u_n(R) - \sum_m B_{nm} u_m(R), \quad \text{wobei} \\ B_{nm} u_m(R) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\nu=1}^{N_K} \frac{1}{M_\nu} \int d^{3N_e} r \varphi_n^*(r, R) \\ &\cdot [2(\text{grad}_{R_\nu} u_m)(\text{grad}_{R_\nu} \varphi_m) + u_m \Delta_{R_\nu} \varphi_m(r, R)]. \end{aligned}$$

Der B_{nm} -Term "mischt" elektronische Wellenfunktionen φ_n , die zu verschiedenen n gehören. Er ist von der Größenordnung $(m_e/M)^{\frac{1}{2}}$ und kann als Störung behandelt werden:

$$\frac{1}{2M_\nu} \Delta_{R_\nu} \varphi_m = \frac{m_e}{M_\nu} \left(\frac{1}{2m_e} \Delta_{R_\nu} \varphi_m \right) \approx \frac{m_e}{M_\nu} E_{El}^{kin}, \quad \text{da i.a. } \varphi_m = \varphi_m(\vec{R}_\nu - \vec{x}_n).$$

Die $u_m(R)$ werden in etwa die Form von Oszillator-Wellenfunktionen haben und Faktoren $e^{-\frac{1}{2\hbar}\omega M_\nu(\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu,0})^2}$ enthalten, d.h.

$$\text{grad}_{R_\nu} u_m \approx \|\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu,0}\| \frac{M_\nu \omega}{\hbar} u_m.$$

Da $\|\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu,0}\| \text{grad}_{R_\nu} \varphi_n \approx \varphi_n$, so ist der zugehörige Term in B_{nm} von der Größenordnung $\hbar\omega \approx (\frac{m_e}{M})^{\frac{1}{2}} E_{El}$.

In 1. Näherung kann man daher den B_{nm} -Term vernachlässigen, d.h.

$$(T_K + \hat{\varepsilon}(R)) u_n(R) = E u_n(R).$$

Dies ist die – genäherte – Schrödinger-Gleichung für die Kern-Wellenfunktionen $u(R)$. In ihr tritt die Energie $\hat{\varepsilon}(R) = E_{El}(R) + V_{KK}$ als effektives Potential auf, um dessen lokale Minima die Kerne Schwingungen ausführen.

Beispiele:

1. Das H_2^+ -Ion

Dieses System besteht aus zwei Protonen mit Ortsvektoren \vec{R}_a, \vec{R}_b und einem Elektron mit Ortsvektor \vec{x} . $\widehat{\mathbf{H}}$ hat hier die Form

$$\widehat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\|\vec{R}_a - \vec{x}\|} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\|\vec{R}_b - \vec{x}\|} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\|\vec{R}_a - \vec{R}_b\|}.$$

Die Gleichung $\widehat{\mathbf{H}}\varphi_n(\vec{x}, \vec{R}_a, \vec{R}_b) = \varepsilon_n\varphi_n(\vec{x}, \vec{R}_a, \vec{R}_b)$ ist exakt lösbar; wir werden jedoch folgende typische Näherung betrachten: Dabei ist **wichtig, daß $\widehat{\mathbf{H}}$ mit dem Permutationsoperator \mathbf{P}_{ab} kommutiert, der die beiden Protonen vertauscht!**

Führt man noch $\vec{R} = \vec{R}_a - \vec{R}_b$, $R = \|\vec{R}\|$, ein, so bekommt $\widehat{\mathbf{H}}$ die Form

$$\widehat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\|\vec{x} - \vec{R}/2\|} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\|\vec{x} + \vec{R}/2\|} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R},$$

wobei

$$\vec{R}_s = \frac{1}{2}(\vec{R}_a + \vec{R}_b) = 0.$$

Man hat für die elektronische Grundzustandsenergie $\widehat{\varepsilon}_0(R) = E_{El,0}(R) + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R}$, wobei

$$\widehat{\mathbf{H}}\varphi_0(\vec{x}, \vec{R}) = \widehat{\varepsilon}_0(R)\varphi_0(\vec{x}, \vec{R}).$$

Betrachtet man $e_0^2/(4\pi\epsilon_0 R)$ als Störung, so hat man **qualitativ** folgende Situation: Für große R ist das Elektron nur an ein Proton gebunden und man hat die (negative) Wasserstoff-Atom-Bindungsenergie $E_1^H = -13,6 \text{ eV}$. Für $R \rightarrow 0$ ist das Elektron bei Vernachlässigung der Coulomb-Abstoßung zwischen den Protonen an zwei positive Ladungen gebunden, mit der Bindungsenergie $4E_1^H$.

Rechnerisch kann man die Coulomb-Abstoßung näherungsweise folgendermaßen berücksichtigen:

Ausgehend von den Wasserstoffeigenfunktionen

$$v_a(\vec{x}, \vec{R}) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\|\vec{x} - \frac{\vec{R}}{2}\|}{a}},$$

$$v_b(\vec{x}, \vec{R}) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\|\vec{x} + \frac{\vec{R}}{2}\|}{a}},$$

sind wegen der erwähnten Permutationssymmetrie von $\widehat{\mathbf{H}}$ symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen von v_a und v_b die richtigen Ausgangsfunktionen für die Störungstheorie:

$$v_{\pm} = c_{\pm}(v_a \pm v_b),$$

c_{\pm} sind Normierungskonstanten, die wegen $(v_{\pm}, v_{\pm}) = 1$ aus den v_a, v_b berechnet werden können:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_{\pm}^2} &= (v_a \pm v_b, v_a \pm v_b) \\ &= 2 \pm 2 \int d^3 \vec{x} v_a(\vec{x}, \vec{R}) v_b(\vec{x}, \vec{R}). \end{aligned}$$

Das Integral $S(R) = \int d^3 \vec{x} v_a(\vec{x}, \vec{R}) v_b(\vec{x}, \vec{R})$ läßt sich explizit berechnen:

$$S(R) = \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{R^2}{3a^2} \right) e^{-R/a}.$$

Für die Erwartungswerte von $\widehat{\mathbf{H}}$ bezüglich der Wellenfunktionen v_+, v_- erhält man dann

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_{\pm}(R) &= (v_{\pm}, \widehat{\mathbf{H}} v_{\pm}) \\ &= \frac{1}{2(1 \pm S(R))} (v_a \pm v_b, \widehat{\mathbf{H}} v_a \pm v_b) \\ &= \frac{1}{2(1 \pm S(R))} [(v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_a) + (v_b, \widehat{\mathbf{H}} v_b) \pm (v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_b) \pm (v_b, \widehat{\mathbf{H}} v_a)] \\ &= \frac{(v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_a) \pm (v_b, \widehat{\mathbf{H}} v_b)}{1 \pm S(R)}, \end{aligned}$$

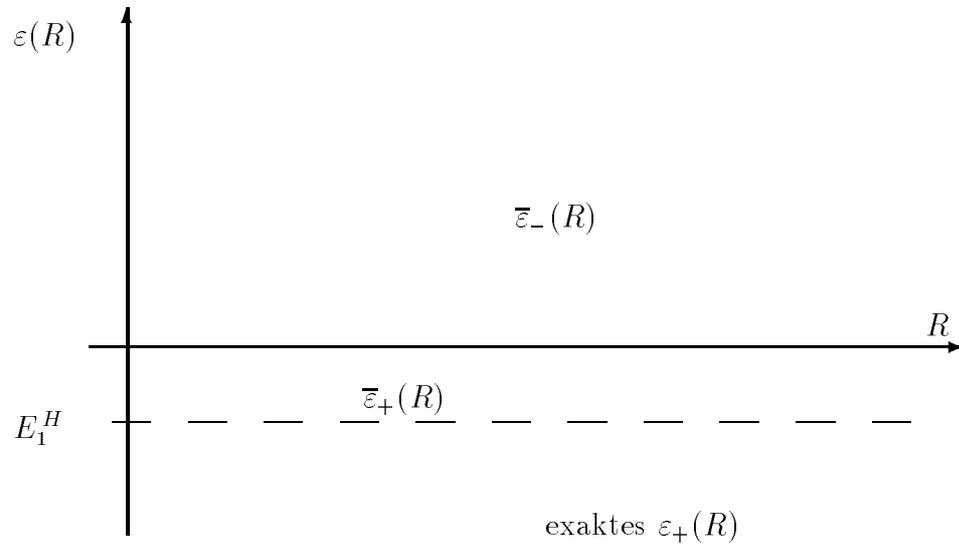
da $(v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_a) = (v_b, \widehat{\mathbf{H}} v_b)$, $(v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_b) = (v_b, \widehat{\mathbf{H}} v_a)$, also

$$\bar{\varepsilon}_{\pm}(R) = \frac{(v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_a) \pm (v_b, \widehat{\mathbf{H}} v_b)}{1 \pm S(R)}.$$

Die Integrale $(v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_a)$, $(v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_b)$ kann man berechnen:

$$\begin{aligned} (v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_a) &= E_1^H + \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 R} - \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0} \int d^3 \vec{x} \frac{|v_a(\vec{x}, \vec{R})|^2}{\|\vec{x} + \vec{R}/2\|} \\ &= E_1^H + \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 R} + \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0} \frac{e^{-2R/a}}{a}, \\ (v_a, \widehat{\mathbf{H}} v_b) &= \int d^3 \vec{x} v_a \left(E_1^H + \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 R} - \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 \|\vec{x} + \vec{R}/2\|} \right) v_b \\ &= \left(E_1^H + \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 R} \right) S(R) - \frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon_0 a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) e^{-R/a}. \end{aligned}$$

Für $\bar{\varepsilon}_{\pm}(R)$ erhält man (graphisch):

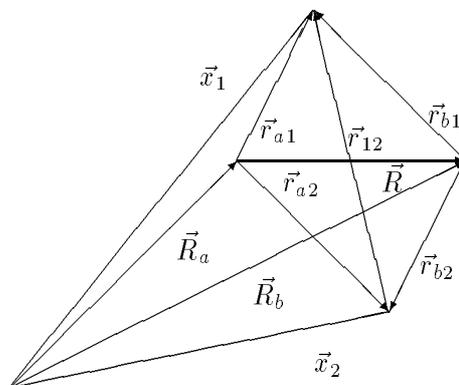


$\bar{\varepsilon}_+(R)$ hat ein Minimum, d. h. führt zu einem stabilen Grundzustand des Moleküls.

Qualitativer Grund für den Unterschied zwischen $\bar{\varepsilon}_+(R)$ und $\bar{\varepsilon}_-(R)$:
 Bei der symmetrischen Wellenfunktion ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Kernen groß, bei der antisymmetrischen dagegen klein, d.h. das Elektron zwischen den Kernen führt zu deren Anziehung, das dort fehlende Elektron dagegen zur Abstoßung!

2. Das H_2 -Molekül

Hier hat man 2 Protonen und 2 Elektronen:



$$\begin{aligned}
 r_{12} &= \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\| \\
 r_{a1} &= \|\vec{x}_1 - \vec{R}_a\| \\
 r_{b1} &= \|\vec{x}_1 - \vec{R}_b\| \\
 r_{a2} &= \|\vec{x}_2 - \vec{R}_a\| \\
 r_{b2} &= \|\vec{x}_2 - \vec{R}_b\| \\
 R &= \|\vec{R}_a - \vec{R}_b\|
 \end{aligned}$$

Der Gesamt-Hamiltonoperator ist, ohne Spinwechselwirkungen,

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2M}(\vec{P}_a^2 + \vec{P}_b^2) + \frac{1}{2m_e}(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right),$$

$$\widehat{\mathbf{H}} = \mathbf{H} - \frac{1}{2M}(\vec{P}_a^2 + \vec{P}_b^2).$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung genügen die Elektron-Wellenfunktionen der Gleichung

$$\left(\widehat{\mathbf{H}} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \varphi_n(r, R) = E_{El,n}(R) \varphi_n(r, R)$$

und die Kern-Wellenfunktion der Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_a + \Delta_b)u(\vec{R}_a, \vec{R}_b) + (E_{El,n}(R) + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R})u(\vec{R}_a, \vec{R}_b) = Eu(\vec{R}_a, \vec{R}_b).$$

Die Translationsbewegung des Schwerpunkts $\vec{R}_s = \frac{1}{2}(\vec{R}_a + \vec{R}_b)$ und die Rotation um den Schwerpunkt kann man abspalten:

$$u(\vec{R}_a, \vec{R}_b) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_s} Y_{lm}(\Theta, \varphi) \frac{\hat{u}(R)}{R}, \quad \Theta, \varphi : \text{Polarwinkel von } \vec{R},$$

wobei dann

$$-\frac{\hbar^2}{M}\hat{u}''(R) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{MR^2} + \underbrace{E_{El,n}(R) + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{V_{eff}(R)} \right] \hat{u}(R) = \left(E - \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{4M} \right) \hat{u}(R).$$

Falls $V_{eff}(R)$ bei R_0 ein Minimum hat, so werden die Kerne gebunden. Für kleine Schwingungen kann man $V_{eff}(R)$ um $R = R_0$ entwickeln.

Wichtig für die Existenz von Kernbindungszuständen ist daher offensichtlich das Verhalten von $E_{El}(R)$. Dies kann man störungstheoretisch untersuchen,

indem man in nullter Näherung von zwei unabhängigen Wasserstoffatomen ausgeht:

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}}.$$

Die beiden Grundzustandseigenfunktionen sind:

$$\begin{aligned} v_a(r_{a1}) &\equiv v_a(1) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r_{a1}/a}, \\ v_b(r_{b2}) &\equiv v_b(2) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r_{b2}/a}. \end{aligned}$$

Aus diesen 1-Teilchenfunktionen kann man vier 2-Teilchenfunktionen bilden:

$$v_a(1)v_a(2), v_a(1)v_b(2), v_b(1)v_a(2), v_b(1)v_b(2).$$

Entscheidend ist nun, daß der Hamiltonoperator \mathbf{H} invariant ist, sowohl gegenüber der Vertauschung \mathbf{P}_{ab} der Kernkoordinaten einerseits, sowie auch gegenüber der Vertauschung \mathbf{P}_{12} der Elektronen andererseits. Die Ausgangsfunktionen für die Störungstheorie sollten daher solche Linearkombinationen der obigen 4 Produkte sein, die Eigenfunktionen zu \mathbf{P}_{ab} und auch \mathbf{P}_{12} sind:

$$\begin{aligned} v_{--} &= c_- [v_a(1)v_b(2) - v_a(2)v_b(1)] , \\ \mathbf{P}_{ab}v_{--} &= -v_{--} , \quad \mathbf{P}_{12}v_{--} = -v_{--} , \\ v_{++} &= c_+^{(1)} [v_a(1)v_b(2) + v_a(2)v_b(1)] + c_+^{(2)} [v_a(1)v_a(2) + v_b(1)v_b(2)], \\ \mathbf{P}_{ab}v_{++} &= v_{++} , \quad \mathbf{P}_{12}v_{++} = v_{++} , \\ v_{-+} &= c [v_a(1)v_a(2) - v_b(1)v_b(2)] , \\ \mathbf{P}_{ab}v_{-+} &= -v_{-+} , \quad \mathbf{P}_{12}v_{-+} = v_{-+} , \end{aligned}$$

Eine entsprechende Funktion v_{+-} läßt sich nicht bilden.

Bei dem zweiten Term in v_{++} sowie bei v_{-+} befinden sich jeweils zwei Elektronen an einem Kern a bzw. b . Aufgrund der Diskussion beim H_2^+ -Ion wird man vermuten, daß vor allem die Zustände, bei denen die Elektronen zwischen den Kernen sind, zur Bindung beitragen. Man versucht daher (**Heitler-London**), Störungstheorie mit den beiden Zuständen

$$\begin{aligned} v_{--} &= c_- [v_a(1)v_b(2) - v_a(2)v_b(1)] , \\ \hat{v}_{++} &= c_+ [v_a(1)v_b(2) + v_a(2)v_b(1)] \end{aligned}$$

zu machen.

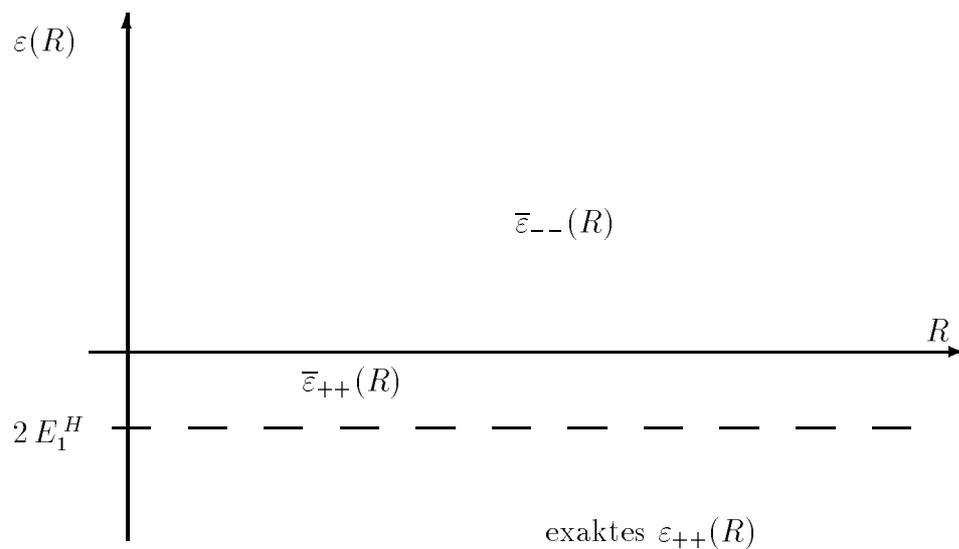
Die Normierungskonstanten c_- , c_+ bestimmen sich aus $(v_{--}, v_{--}) = 1$, $(\hat{v}_{++}, \hat{v}_{++}) = 1$ zu

$$\frac{1}{c_{\pm}^2} = 2 \pm 2S^2, \\ S = \int d^3\vec{x}_1 v_a(1)v_b(1) = S(R).$$

Bildet man den Erwartungswert von $\hat{\mathbf{H}} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ bezüglich v_{--} und \hat{v}_{++} , so erhält man

$$\begin{aligned} \bar{E}_{--}(R) &= 2E_1^H + \frac{C - A}{1 - S^2}, \\ \bar{E}_{++}(R) &= 2E_1^H + \frac{C + A}{1 + S^2}, \quad \text{wobei} \\ C(R) &= \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} \right) |v_a(1)|^2 |v_b(2)|^2 \\ A(R) &= \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} \right) v_a(1)v_b(1)v_a(2)v_b(2). \end{aligned}$$

Rechnerisch ist das Austauschintegral A negativ und die symmetrischen Elektron-Wellenfunktionen \hat{v}_{++} führen zur Bindung der Kerne:



Diskussion:

Bei genaueren Rechnungen muß man auch die "polaren" Zustände $v_a(1)v_a(2)$, $v_b(1)v_b(2)$ berücksichtigen. Es ist dann $c_+^{(2)} \approx 0,26 c_+^{(1)}$.

Spin und Pauli-Prinzip:

Für die Gesamtwellenfunktion gilt:

$$\psi(a, b; 1, 2) = \varphi(\vec{R}_a, \vec{R}_b; \vec{x}_1, \vec{x}_2) u(\vec{R}_a, \vec{R}_b) \eta(s_a, s_b) \chi(s_1, s_2),$$

$\eta(s_a, s_b)$: Kern-Spinwellenfunktion,

$\chi(s_1, s_2)$: Elektron-Spinwellenfunktion.

Wegen des Pauli-Prinzips muß $\psi(a, b; 1, 2)$ antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung von a und b und — unabhängig davon — bezüglich der Vertauschung von 1 und 2 sein.

Bezüglich der Vertauschung von a und b hat man folgende Situation:

$$u(\vec{R}_a, \vec{R}_b) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_s} Y_{lm}(\Theta, \varphi) \frac{u(R)}{R};$$

\vec{R}_s ist symmetrisch bezüglich der Vertauschung von a und b , \vec{R} aber antisymmetrisch und R symmetrisch.

Da $Y_{lm}(\Theta, \varphi) \rightarrow (-1)^l Y_{lm}(\Theta, \varphi)$, falls $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$, so gilt

$$\mathbf{P}_{ab} u(\vec{R}_a, \vec{R}_b) = (-1)^l u(\vec{R}_a, \vec{R}_b).$$

Der Bindungszustand der Kerne tritt für

$$\varphi(\vec{R}_a, \vec{R}_b; \vec{x}_1, \vec{x}_2) \approx \hat{v}_{++}$$

auf, d. h. für $l = 0$ muß $\eta(s_a, s_b)$ antisymmetrisch sein (Singulett): **Parawasserstoff**; und für $l = 1$ ist $\eta(s_a, s_b)$ symmetrisch (Triplet): **Orthowasserstoff**.

Kapitel 10

Zur Struktur der Quantenmechanik

Vorbemerkung: Viele der folgenden Überlegungen sind **unvollständig** sowie **mathematisch heuristisch bzw. formal**. Für ausführlichere Begründungen sei auf die Literatur am Anfang des Skriptums verwiesen.

10.1 Zeitliche Entwicklung von Zuständen und Operatoren

Wir betrachten zunächst wieder einzelne Teilchen in einem Potential $V(\vec{x})$, das nicht explizit von der Zeit abhängen soll. Die Schrödingersche Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ genügt der Gleichung

$$i\hbar \partial_t \psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H} \psi(\vec{x}, t) \quad , \quad \mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\vec{x}) \quad .$$

Die Operatoren $\mathbf{Q}_j =$ Multiplikation mit x_j sowie $\mathbf{P}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}$ sind **zeitunabhängig**, die Zeitabhängigkeit steht in $\psi(\vec{x}, t)$. (Es sei denn, man betrachtet solche explizit zeitabhängigen Größen wie $\vec{\mathbf{Q}}_0 + \frac{1}{m} \vec{\mathbf{P}} \cdot t$.)

Es sei $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}, t)$ ein Operator, der von $\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}$ und **explizit** von t abhängen kann. Für die Zeitabhängigkeit seines Erwartungswertes $\langle \mathbf{A} \rangle_\psi(t) \equiv (\psi(t), \mathbf{A} \psi(t))$ bekommt man:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle_\psi(t) &= (\partial_t \psi, \mathbf{A} \psi) + (\psi, \partial_t \mathbf{A} \psi) + (\psi, \mathbf{A} \partial_t \psi) \\ &= -\frac{1}{i\hbar} (\mathbf{H} \psi, \mathbf{A} \psi) + \frac{1}{i\hbar} (\psi, \mathbf{A} \mathbf{H} \psi) + \langle \partial_t \mathbf{A} \rangle_\psi \quad , \end{aligned}$$

und da \mathbf{H} selbstadjungiert sein soll, gilt:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle_\psi(t) = \frac{i}{\hbar} (\psi, [\mathbf{H}, \mathbf{A}] \psi) + \langle \partial_t \mathbf{A} \rangle_\psi \quad .$$

Beispiel: es sei $\mathbf{A} = \vec{\mathbf{P}} = \frac{\hbar}{i} \text{grad}$, dann hat man: $\partial_t \vec{\mathbf{P}} = 0$ und

$$\begin{aligned} [\mathbf{H}, \vec{\mathbf{P}}] \psi(\vec{x}, t) &= [V(\vec{x}), \vec{\mathbf{P}}] \psi(\vec{x}, t) = V(\vec{x}) \vec{\mathbf{P}} \psi(\vec{x}, t) - \vec{\mathbf{P}} (V(\vec{x}) \psi(\vec{x}, t)) \\ &= -\frac{\hbar}{i} (\text{grad} V(\vec{x})) \psi(\vec{x}, t) \quad , \quad \text{d. h.} \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \vec{\mathbf{P}} \rangle_\psi = - \langle \text{grad} V \rangle_\psi ,}$$

das Analogon zum klassischen $\frac{d}{dt} \vec{p} = -\text{grad} V$.

Eine andere Beschreibung der zeitlichen Entwicklung bekommt man so: es sei $u_0(\vec{x})$ beliebig oft stetig differenzierbar und $\mathbf{H}^n u_0(\vec{x})$, $n = 0, 1, \dots$, existiere, wobei $\partial_t \mathbf{H} = 0$.

Das Anfangswertproblem

$$i\hbar \partial_t \psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H} \psi(\vec{x}, t) \quad , \quad \psi(\vec{x}, t = 0) \equiv \psi_0(\vec{x}) = u_0(\vec{x})$$

hat dann die (formale) Lösung

$$\boxed{\psi(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t} u_0(\vec{x}) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{\mathbf{H}^n}{n!} u_0 t^n \quad ;}$$

denn

$$\begin{aligned} \partial_t \psi(\vec{x}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{\mathbf{H}^n}{n!} u_0 n t^{n-1} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{\mathbf{H}^{n+1}}{n!} u_0 t^n \\ &= -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} \psi(\vec{x}, t) \quad . \end{aligned}$$

Die Transformation

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_0 = u_0(\vec{x}) \rightarrow \psi(\vec{x}, t) &= U(-t) u_0(\vec{x}) \quad , \\ U(t) &= e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t} \quad , \end{aligned}}$$

ist eine **unitäre** Transformation, denn von S. 26 wissen wir, daß

$$\boxed{\begin{aligned} \int d^3 \vec{x} u_0^*(\vec{x}) u_0(\vec{x}) &= \int d^3 \vec{x} \psi^*(\vec{x}, t = 0) \psi(\vec{x}, t = 0) \\ &= \int d^3 \vec{x} \psi^*(\vec{x}, t = \pm \tau) \psi(\vec{x}, t = \pm \tau) \quad \tau \text{ reell.} \end{aligned}}$$

Dies ist gleichbedeutend mit

$$(U(-t)\psi_0, U(-t)\psi_0) = (U(t)\psi_0, U(t)\psi_0) = (\psi_0, \psi_0) ,$$

ψ_0 beliebig, d. h. $U^+(-t)U(-t) = 1$, $U^+(t)U(t) = 1$, und da $U^+(t) = U(-t)$, so hat man

$$\boxed{U^+(t)U(t) = U(t)U^+(t) = 1 .}$$

Setzt man $\psi(\vec{x}, t) = U(-t)\psi_0(\vec{x})$ in den Erwartungswert $\langle \mathbf{A} \rangle_\psi$ ein, so bekommt man

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A} \rangle_\psi (t) &= (\psi(t), \mathbf{A} \psi(t)) \\ &= (e^{-\frac{i}{\hbar}t\mathbf{H}} \psi_0, \mathbf{A} e^{-\frac{i}{\hbar}t\mathbf{H}} \psi_0) \\ &= (\psi_0, e^{\frac{i}{\hbar}t\mathbf{H}} \mathbf{A} e^{-\frac{i}{\hbar}t\mathbf{H}} \psi_0) . \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck legt es nahe, **zeitabhängige** Operatoren

$$\boxed{\tilde{\mathbf{A}}(t) = U(t) \mathbf{A} U^+(t) , \quad U(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} ,}$$

zu definieren. Da $\frac{d}{dt}U(t) = \frac{i}{\hbar}\mathbf{H}U(t)$, so gilt

$$\frac{d}{dt}\tilde{\mathbf{A}}(t) = \frac{i}{\hbar}\mathbf{H}\tilde{\mathbf{A}}(t) - \frac{i}{\hbar}\tilde{\mathbf{A}}(t)\mathbf{H} + \underbrace{U(t)\partial_t\mathbf{A}U^+(t)}_{\equiv \partial_t\tilde{\mathbf{A}}}$$

Im folgenden sei $\partial_t\mathbf{A} = 0$. Wir haben demnach die folgende Situation:

Entweder: die Operatoren sind zeitunabhängig und alle Zeitabhängigkeit steckt in den Zuständen $\psi(\vec{x}, t)$, deren zeitliche Entwicklung durch $i\hbar\partial_t\psi = \mathbf{H}\psi$ gegeben ist.

Dies ist das sogenannte **”Schrödinger-Bild”**.

Oder: Die Zustände $\psi_0(\vec{x})$ sind zeitunabhängig und die Operatoren $\tilde{\mathbf{A}}(t)$ hängen von der Zeit ab.

Die ”Bewegungs”-Gleichung für die Operatoren ist

$$\frac{d}{dt}\tilde{\mathbf{A}}(t) = \frac{i}{\hbar}[\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{A}}(t)].$$

Dies ist das sogen. **”Heisenberg-Bild”**.

Da $(\psi(t), \mathbf{A}\psi(t)) = (\psi_0, \tilde{\mathbf{A}}(t)\psi_0)$, so ergeben beide "Bilder" dieselben Erwartungswerte und sind damit **physikalisch** äquivalent.

Zur Zeit $t = 0$ stimmen Zustände und Operatoren im Heisenberg- und Schrödinger-Bild überein.

Beispiel: harmonischer Oszillator:

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

Wir haben

$$\mathbf{H} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} \mathbf{H} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} = \hbar\omega \left(e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} \mathbf{a}^+ e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} \mathbf{a} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} + \frac{1}{2} \right) \quad ,$$

$\mathbf{H} = \hbar\omega(\tilde{\mathbf{a}}^+(t)\tilde{\mathbf{a}}(t) + \frac{1}{2}) \quad ;$ <p style="text-align: center;">mit $[\tilde{\mathbf{a}}(t), \tilde{\mathbf{a}}^+(t)] = 1 \quad ,$</p> <p>Da $[\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{a}}(t)] = -\hbar\omega\tilde{\mathbf{a}}(t) \quad , \quad [\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{a}}^+(t)] = \hbar\omega\tilde{\mathbf{a}}^+(t)$</p>

ist, so gilt

$\frac{d\tilde{\mathbf{a}}(t)}{dt} = -i\omega\tilde{\mathbf{a}}(t) \quad , \quad \frac{d\tilde{\mathbf{a}}^+(t)}{dt} = i\omega\tilde{\mathbf{a}}^+(t) \quad .$
--

Diese Operator-Differentialgleichungen haben die Lösungen:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{a}}(t) &= e^{-i\omega t} \tilde{\mathbf{a}}(0) \quad , \quad \tilde{\mathbf{a}}^+(t) = e^{i\omega t} \tilde{\mathbf{a}}^+(0) \quad , \\ \tilde{\mathbf{a}}(0) &= \mathbf{a} \quad , \quad \tilde{\mathbf{a}}^+(0) = \mathbf{a}^+ \quad . \end{aligned}$$

Für $\tilde{\mathbf{Q}}(t)$ und $\tilde{\mathbf{P}}(t)$ bekommt man daraus

$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{Q}}(t) &= \mathbf{Q}(0) \cos \omega t + \frac{1}{m\omega} \mathbf{P}(0) \sin \omega t \\ \tilde{\mathbf{P}}(t) &= \mathbf{P}(0) \cos \omega t - m\omega \mathbf{Q}(0) \sin \omega t \end{aligned}$
--

Es sei $\partial_t \mathbf{A} = 0$, dann folgt aus $[\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{A}}(t)] = 0$, daß $\frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{A}}(t) = 0$, d.h.

<p>Jeder Operator $\tilde{\mathbf{A}}(t)$, (bzw. \mathbf{A}), der mit \mathbf{H} vertauscht, ist eine Konstante der Bewegung, liefert also einen Erhaltungssatz !!</p>

Da $e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t}$ mit \mathbf{H} vertauscht, so genügt es, daß $[\mathbf{H}, \mathbf{A}] = 0$ für $t = 0$, denn $U(t)[\mathbf{H}, \mathbf{A}]U^{-1}(t) = [\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{A}}(t)] = 0$.

Im Heisenberg-Bild genügen die Operatoren $\tilde{\mathbf{Q}}_j(t)$ und $\tilde{\mathbf{P}}_j(t)$ den "kanonischen" Operator-Gleichungen

$$\boxed{\frac{d}{dt}\tilde{\mathbf{Q}}_j(t) = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \tilde{\mathbf{P}}_j(t)} \quad , \quad \frac{d}{dt}\tilde{\mathbf{P}}_j(t) = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \tilde{\mathbf{Q}}_j(t)} .}$$

Dies folgt aus den fundamentalen Vertauschungsrelationen

$$\boxed{\frac{d}{dt}\tilde{\mathbf{A}}(t) = \frac{i}{\hbar}[\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{A}}(t)] \quad , \quad [\tilde{\mathbf{P}}_j(t), \tilde{\mathbf{Q}}_k(t)] = \frac{\hbar}{i}\delta_{jk} .}$$

Im folgenden wird $\tilde{\mathbf{P}}_j(t) \equiv \mathbf{P}_j$, $\tilde{\mathbf{Q}}_k(t) \equiv \mathbf{Q}_k$ gesetzt.

Beweisskizze: Multipliziert man $\mathbf{P}\mathbf{Q} - \mathbf{Q}\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i}$ jeweils von links und rechts mit \mathbf{P} und addiert das Resultat, so erhält man

$$\mathbf{P}^2\mathbf{Q} - \mathbf{Q}\mathbf{P}^2 = 2\frac{\hbar}{i}\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}}\mathbf{P}^2 .$$

("Formale" Differentiation)

Fortsetzung des Verfahrens gibt

$$\boxed{\mathbf{P}^n\mathbf{Q} - \mathbf{Q}\mathbf{P}^n = \frac{\hbar}{i}n\mathbf{P}^{n-1} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \mathbf{P}^n}{\partial \mathbf{P}} .}$$

Analog

$$\boxed{\mathbf{Q}^n\mathbf{P} - \mathbf{P}\mathbf{Q}^n = -\frac{\hbar}{i}n\mathbf{Q}^{n-1} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \mathbf{Q}^n}{\partial \mathbf{Q}} .}$$

Ist nun $\mathbf{F}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ in einer Potenzreihe in \mathbf{Q} bzw. \mathbf{P} entwickelbar, so hat man

$$\boxed{[\mathbf{F}, \mathbf{Q}] = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{P}} \quad , \quad [\mathbf{F}, \mathbf{P}] = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{Q}} .}$$

Mit $\mathbf{F} = \mathbf{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ folgt dann

$$\frac{d}{dt}\mathbf{Q} = \frac{i}{\hbar}[\mathbf{H}, \mathbf{Q}] = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{P}} \quad , \quad \frac{d}{dt}\mathbf{P} = \frac{i}{\hbar}[\mathbf{H}, \mathbf{P}] = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{Q}} .$$

Die Verallgemeinerung für mehrere Freiheitsgrade folgt unmittelbar.

Bei Größen, in denen Produkte von \mathbf{P} und \mathbf{Q} – z.B. $\mathbf{P}\mathbf{Q}$ oder $\mathbf{Q}^2\mathbf{P}$ etc. – vorkommen, ist die Reihenfolge der Operatoren wichtig, da \mathbf{P} und \mathbf{Q} nicht miteinander vertauschen!

Das Heisenberg-Bild ist besonders geeignet für relativistische Verallgemeinerungen — Quantenfeldtheorien — . Da das Schrödinger-Bild die Zeit besonders auszeichnet, ist dieses Bild für die relativistische Quantenfeldtheorie i.a. weniger vorteilhaft!

Heisenberg-Bild:

$$\tilde{\mathbf{Q}}_j(t) = \tilde{\mathbf{Q}}(t; j) \rightarrow \tilde{F}(t; \vec{x}) : \text{"Feldoperator" im Heisenberg-Bild}$$

(Der "Index" \vec{x} charakterisiert die unendlich vielen Freiheitsgrade eines Quantenfeldes).

Außer dem Schrödinger-Bild und dem Heisenberg-Bild benutzt man noch oft, vor allem in der **Streutheorie**, das sogenannte "**Wechselwirkungs-**" bzw. **Dirac-Bild**". Bei ihm sind sowohl Zustände wie Operatoren zeitabhängig. Es sei $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}$, wobei \mathbf{H}_0 das System ohne Wechselwirkung \mathbf{W} beschreibt. Die Zustände im Schrödinger-Bild sind dann

$$\psi(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} \psi_0(\vec{x}) \quad .$$

Verfolgt man nun die zeitliche Entwicklung von $\psi(\vec{x}, t)$ **relativ zu \mathbf{H}_0** "rückwärts", so bekommt man

$$\chi(\vec{x}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_0 t} \psi(\vec{x}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t} \psi_0(\vec{x}) \quad .$$

Falls sich nun die Operatoren zeitlich wie

$$\widehat{\mathbf{A}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_0 t} \mathbf{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_0 t}$$

entwickeln, so ergibt sich für die Erwartungswerte:

$$(\chi(t), \widehat{\mathbf{A}}(t)\chi(t)) = (\psi(t), \mathbf{A}\psi(t)) = (\psi_0, \tilde{\mathbf{A}}(t)\psi_0) \quad .$$

Die Bewegungsgleichungen ($\partial_t \mathbf{A} = 0$) sind jetzt:

$$\begin{aligned} \frac{d\widehat{\mathbf{A}}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_0, \widehat{\mathbf{A}}(t)] \quad , \quad \text{und} \\ i\hbar \partial_t \chi(\vec{x}, t) &= \widehat{\mathbf{W}}(t)\chi(\vec{x}, t) \quad . \end{aligned}$$

Das Wechselwirkungsbild spielt eine wichtige Rolle bei der zeitabhängigen Störungstheorie (s. Kap. 11).

10.2 Translationen, Drehungen und Galilei-Invarianz

10.2.1 Räumliche Translationen

Analog zu den gerade diskutierten **zeitlichen** Translationen

$$\psi \rightarrow \psi(\vec{x}, t + \tau) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}\tau} \psi(\vec{x}, t)$$

kann man die räumlichen Translationen $\vec{x} \rightarrow \vec{x} + \vec{a}$ behandeln: $u(\vec{x})$ sei beliebig oft stetig differenzierbar und falle für große $\|\vec{x}\|$ genügend stark ab. Dann gilt für $\vec{\mathbf{P}} = \frac{\hbar}{i} \text{grad}$

$$\begin{aligned} U(\vec{a}) u(\vec{x}) &= e^{+\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}} u(\vec{x}) = e^{\vec{a} \cdot \text{grad}} u(\vec{x}) \\ &= \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{a_1^{n_1} a_2^{n_2} a_3^{n_3}}{n_1! n_2! n_3!} \partial_1^{n_1} \partial_2^{n_2} \partial_3^{n_3} u(\vec{x}) \\ &= u(\vec{x} + \vec{a}). \end{aligned}$$

Da

$$\begin{aligned} \int d^3 \vec{x} u^*(\vec{x} - \vec{a}) u(\vec{x} - \vec{a}) &= \int d^3 \vec{x} u^*(\vec{x} + \vec{a}) u(\vec{x} + \vec{a}) \\ &= \int d^3 \vec{x} u^*(\vec{x}) u(\vec{x}), \end{aligned}$$

so ist

$$u(\vec{x}) \rightarrow U(\vec{a}) u(\vec{x}) = e^{+\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}} u(\vec{x}),$$

eine unitäre Transformation.

Bei N Teilchen hat man analog mit

$$\vec{\mathbf{P}} \equiv \frac{\hbar}{i} \sum_{n=1}^N \text{grad}_n \quad \text{für } u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) :$$

$$U(\vec{a}) u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = e^{+\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}} u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = u(\vec{x}_1 + \vec{a}, \dots, \vec{x}_N + \vec{a}).$$

Es sei nun

$$\mathbf{H} = \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_n + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N V_{jk}(\vec{x}_j - \vec{x}_k),$$

dann folgt wegen der Translations-Invarianz von \mathbf{H} aus

$$\begin{aligned} \mathbf{H} u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) &= E u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), \quad \text{daß} \\ \mathbf{H} u(\vec{x}_1 + \vec{a}, \dots, \vec{x}_N + \vec{a}) &= E u(\vec{x}_1 + \vec{a}, \dots, \vec{x}_N + \vec{a}), \end{aligned}$$

oder

$$\boxed{\mathbf{H} U(-\vec{a}) u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E U(-\vec{a}) u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)}.$$

Multiplikation von links mit $U(\vec{a})$ ergibt

$$\begin{aligned} U(\vec{a}) \mathbf{H} U(-\vec{a}) u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) &= E u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \\ &= \mathbf{H} u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N). \end{aligned}$$

Da diese Beziehung für alle Eigenfunktionen des selbstadjungierten Operators \mathbf{H} gelten soll, so hat man $\boxed{U(\vec{a})\mathbf{H}U(-\vec{a}) = \mathbf{H}}$. Entwickelt man $u(\vec{x}_1 + \vec{a}, \dots, \vec{x}_N + \vec{a})$ nach Potenzen von \vec{a} bis zur Ordnung \vec{a} , so sieht man, daß aus

$$u(\vec{x}_1 + \vec{a}, \dots, \vec{x}_N + \vec{a}) = u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) + \vec{a} \cdot \sum_{n=1}^N \text{grad}_n u + \dots$$

$$\vec{a} \cdot \mathbf{H} \sum_{n=1}^N \text{grad}_n u = \vec{a} \cdot E \sum_{n=1}^N \text{grad}_n u = \vec{a} \sum_{n=1}^N \text{grad}_n \mathbf{H} u ,$$

also

$$\boxed{[\mathbf{H}\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_j\mathbf{H}]u = 0 \quad , \quad j = 1, 2, 3}$$

folgt. Der Gesamt-Impuls $\vec{\mathbf{P}}$ kommutiert also mit \mathbf{H} und ist demnach eine Konstante der Bewegung (Erhaltungssatz!)

10.2.2 Drehungen

(s. auch Kap. 5) Hier sind die **Drehimpuls-Operatoren** $\mathbf{L}_j = \frac{\hbar}{i}\epsilon_{jkl}x_k\partial_l$ die "Erzeugenden" von endlichen Drehungen:

φ ist der Drehwinkel einer Drehung $R_{\vec{n}}(\varphi)$ um die Richtung \vec{n} , $\vec{n}^2 = 1$. Ist $\psi(\vec{x}, t)$ die Wellenfunktion von einem spinlosen Teilchen, so gilt

$$\boxed{U(\vec{n}, \varphi)\psi(\vec{x}, t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{n} \varphi} \psi(\vec{x}, t) = \psi(R_{\vec{n}}(\varphi)\vec{x}, t) .}$$

Da

$$\begin{aligned} & \int d^3\vec{x} \psi^*(R_{\vec{n}}(\varphi)\vec{x}, t) \psi(R_{\vec{n}}(\varphi)\vec{x}, t) \\ &= \int d^3(R_{\vec{n}}^{-1}(\varphi)\vec{x}) \psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) \\ &= \int d^3\vec{x} \psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) , \end{aligned}$$

so ist $U(\vec{n}, \varphi)$ ein unitärer Operator. Falls $V(\vec{x}) = V(\|\vec{x}\|)$, so folgt

$$\boxed{e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{n} \varphi} \mathbf{H} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{n} \varphi} = \mathbf{H} , \quad \text{oder} \\ [\mathbf{H}, \vec{n} \cdot \vec{\mathbf{L}}] = 0 \quad , \quad \text{d.h.} \quad [\mathbf{H}, \mathbf{L}_j] = 0 ,}$$

d.h. die \mathbf{L}_j sind Konstanten der Bewegung.

Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}\hbar$:

Ersetzt man $\vec{n} \cdot \vec{\mathbf{L}}$ in $U(\vec{n}, \varphi)$ durch $\vec{n} \cdot \vec{\mathbf{S}}$, $\vec{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$, so erhält man

$$U_S(\vec{n}, \varphi) = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{n} \cdot \vec{\mathbf{S}} \varphi} = \cos \frac{\varphi}{2} + i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \frac{\varphi}{2} ,$$

denn es gilt

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{n} \cdot \vec{\mathbf{S}} \varphi} &= e^{\frac{i}{2} \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \varphi} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{i\varphi}{2}\right)^j (\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^j \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{(2j)!} \left(\frac{\varphi}{2}\right)^{2j} + i(\vec{n} \cdot \vec{\sigma}) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{(2j+1)!} \left(\frac{\varphi}{2}\right)^{2j+1} , \end{aligned}$$

wegen $(\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^{2j} = 1 \Rightarrow (\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^{2j+1} = \vec{n} \cdot \vec{\sigma}$.

Aus

$$\cos \frac{\varphi}{2} + i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi}{2} + i n_3 \sin \frac{\varphi}{2} & (n_2 + i n_1) \sin \frac{\varphi}{2} \\ -(n_2 - i n_1) \sin \frac{\varphi}{2} & \cos \frac{\varphi}{2} - i n_3 \sin \frac{\varphi}{2} \end{pmatrix}$$

folgt

$$\begin{aligned} \det(U_S(\vec{n}, \varphi)) &= \cos^2 \frac{\varphi}{2} + n_3^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + (n_1^2 + n_2^2) \sin^2 \frac{\varphi}{2} \\ &= 1 , \end{aligned}$$

also

$$\det(U_S(\vec{n}, \varphi)) = 1 .$$

Da außerdem

$$\begin{aligned} U_S(\vec{n}, \varphi) U_S^\dagger(\vec{n}, \varphi) &= (\cos \frac{\varphi}{2} + i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \frac{\varphi}{2})(\cos \frac{\varphi}{2} - i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \frac{\varphi}{2}) \\ &= \cos^2 \frac{\varphi}{2} + (\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \\ &= 1 , \end{aligned}$$

so ist $U_S(\vec{n}, \varphi)$ ein Element der **Gruppe von unitären 2×2 -Matrizen mit Determinante = 1: $\mathbf{SU}(2)$.**

Zusammenhang mit den Drehungen:

Die Matrix

$$\underline{x} = \vec{x} \cdot \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} x_3 & x_1 - i x_2 \\ x_1 + i x_2 & -x_3 \end{pmatrix}$$

ist eine hermitesche Matrix, mit

$$\det \underline{x} = -\vec{x}^2 , \quad \text{Sp } \underline{x} = 0 .$$

Die Matrix

$$U_S(\vec{n}, \varphi) \underline{x} U_S^\dagger(\vec{n}, \varphi)$$

ist wiederum hermitesch und hat die Spur 0, da

$$\begin{aligned} (U_S \underline{x} U_S^\dagger)^\dagger &= U_S^{\dagger\dagger} \underline{x}^\dagger U_S^\dagger = U_S \underline{x} U_S^\dagger, \\ \text{Sp} (U_S \underline{x} U_S^\dagger) &= \text{Sp} (U_S^\dagger U_S \underline{x}) = \text{Sp} (\underline{x}), \end{aligned}$$

d. h. man kann

$$U_S(\vec{n}, \varphi) \underline{x} U_S^\dagger(\vec{n}, \varphi) = \widehat{\underline{x}} = \widehat{\vec{x}} \cdot \vec{\sigma}$$

setzen, wobei $\widehat{\vec{x}} = \mathbf{A}(\vec{n}, \varphi) \vec{x}$ eine lineare Transformation der x_j ist. Da

$$\begin{aligned} -\widehat{\vec{x}}^2 &= \det(\widehat{\underline{x}}) = \det(U_S(\vec{n}, \varphi) \underline{x} U_S^\dagger(\vec{n}, \varphi)) \\ &= \det U_S \det U_S^\dagger \det \underline{x} = \det \underline{x} \\ &= -\vec{x}^2 \end{aligned}$$

gilt, so ist $\mathbf{A}(\vec{n}, \varphi)$ eine Drehmatrix: $\mathbf{A}(\vec{n}, \varphi) = R_{\vec{n}}(\varphi)$

Jeder unitären 2×2 -Matrix $U_S(\vec{n}, \varphi)$ mit Determinante 1 ist eine 3-dim. Drehmatrix $R_{\vec{n}}(\varphi)$ zugeordnet!

Beispiel:

$$\vec{n} = (0, 0, 1),$$

$$U_S = \cos \frac{\varphi}{2} + i\sigma_3 \sin \frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix}$$

$$U_S \underline{x} U_S^\dagger = \begin{pmatrix} x_3 & (x_1 - ix_2)e^{i\varphi} \\ (x_1 + ix_2)e^{-i\varphi} & -x_3 \end{pmatrix}, \quad \text{so daß}$$

$$\widehat{x}_1 = x_1 \cos \varphi + x_2 \sin \varphi$$

$$\widehat{x}_2 = -x_1 \sin \varphi + x_2 \cos \varphi,$$

$$\widehat{x}_3 = x_3.$$

Aber: den Matrizen U_S und $-U_S$ ist dieselbe Drehmatrix $R_{\vec{n}}(\varphi)$ zugeordnet, wie man unmittelbar aus $U_S(\vec{n}, \varphi) \underline{x} U_S^\dagger(\vec{n}, \varphi) = \widehat{\underline{x}}$ sieht. Man kann umgekehrt zeigen, daß jeder Drehmatrix zwei unitäre Matrizen U_S und $-U_S$ entsprechen, z.B. hat man für $\varphi = 2\pi$ $R_{\vec{n}}(2\pi) = \mathbf{1}_3$, aber $U_S(\vec{n}, 2\pi) = -\mathbf{1}_2$ und $U_S(\vec{n}, 4\pi) = \mathbf{1}_2$.

Topologisch bildet die Gruppe $SU(2)$ eine zweifache Überlagerung der Drehgruppe!

Aus den Eigenschaften der Pauli-Matrizen folgt, daß

$$\begin{aligned} U_S(\vec{n}, \varphi) \vec{\sigma} U_S^\dagger(\vec{n}, \varphi) &= \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{\sigma}) - \vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{\sigma}) \cos \varphi \\ &+ \vec{n} \times \vec{\sigma} \sin \varphi. \end{aligned}$$

Ist $\tilde{\psi}(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}$ ein zweikomponentiger Spinor, so transformiert er sich bei einer Drehung $\vec{x} \rightarrow \tilde{\vec{x}} = R_{\vec{n}}(\varphi)\vec{x}$ folgendermaßen

$$\boxed{\tilde{\psi}(\vec{x}, t) \rightarrow \widehat{\tilde{\psi}}(\tilde{\vec{x}}) = U_S(\vec{n}, \varphi)\tilde{\psi} .}$$

10.2.3 Galilei-Transformationen

Hier transformieren sich die Koordinaten so: $\vec{x} \rightarrow \vec{x} + \vec{u}t$, $t \rightarrow t$. Ist nun $\psi(\vec{x}, t)$ eine Lösung der freien Schrödinger-Gleichung $-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi = i\hbar\partial_t\psi$, so ist $\psi(\vec{x} - \vec{u}t, t)$ keine Lösung, da

$$\boxed{i\hbar\frac{d}{dt}\psi(\vec{x} - \vec{u}t, t) = i\hbar(\partial_t\psi - \vec{u} \cdot \text{grad}\psi) .}$$

Man kann die Galilei-Invarianz jedoch retten, in dem man die Phase von ψ — wie bei den Eichtransformationen — mittransformiert:

$$\boxed{\psi(\vec{x}, t) \rightarrow e^{\frac{i}{\hbar}m(\vec{u} \cdot \vec{x} - \frac{1}{2}\vec{u}^2t)}\psi(\vec{x} - \vec{u}t, t) .}$$

Diese Transformationen lassen ebenfalls das Skalarprodukt (ψ_1, ψ_2) invariant. Bei mehreren Teilchen mit wechselseitigen Potentialen transformiert sich die (freie) Schwerpunkts-Wellenfunktion in der obigen Weise, die Relativ-Koordinaten $\vec{x}_j - \vec{x}_k$ sind invariant.

10.3 Invarianz gegenüber Bewegungs- (Zeit-) Umkehr

In der klassischen Mechanik ist die "Zeit"- oder "Bewegungs"-Umkehr definiert durch

$$\boxed{\begin{aligned} \Theta : \vec{x}(t) &\rightarrow \vec{x}^\ominus(t) = \vec{x}(-t) , & t &\rightarrow -t , \\ \vec{p}(t) &\rightarrow \vec{p}^\ominus(t) = m\frac{d}{dt}\vec{x}^\ominus(t) = -\vec{p}(-t) , \end{aligned}}$$

d. h. die durch \vec{x}^\ominus , \vec{p}^\ominus beschriebene Bahn ist geometrisch dieselbe wie die durch \vec{x} , \vec{p} beschriebene, sie wird nur in umgekehrter Richtung durchlaufen.

Die Newtonschen (Lagrangeschen) Bewegungsgleichungen sind i. a. invariant gegenüber der Transformation Θ .

Quantenmechanisch sollte gelten:

$$\mathbf{Q}_j^\ominus = \mathbf{Q}_j , \quad \mathbf{P}_j^\ominus = -\mathbf{P}_j \quad (\text{Schrödinger-Bild!})$$

Wäre Θ quantenmechanisch eine lineare Transformation, d.h. würde gelten

$$(\lambda_1 \mathbf{A} + \lambda_2 \mathbf{B})^\ominus = \lambda_1 \mathbf{A}^\ominus + \lambda_2 \mathbf{B}^\ominus, \quad (\mathbf{AB})^\ominus = \mathbf{A}^\ominus \mathbf{B}^\ominus,$$

so würde folgen:

1. $[\mathbf{P}_j^\ominus, \mathbf{Q}_k^\ominus] = [\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k]^\ominus = (\frac{\hbar}{i} \delta_{jk})^\ominus = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk},$
2. $[\mathbf{P}_j^\ominus, \mathbf{Q}_k^\ominus] = [-\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] = -\frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \quad : \quad \text{Widerspruch!}$

Der Widerspruch wird beseitigt, falls Θ eine **antilineare** Transformation ist:

$$\boxed{(\lambda_1 \mathbf{A} + \lambda_2 \mathbf{B})^\ominus = \lambda_1^* \mathbf{A}^\ominus + \lambda_2^* \mathbf{B}^\ominus, \quad (\mathbf{AB})^\ominus = \mathbf{A}^\ominus \mathbf{B}^\ominus,}$$

da dann $(\frac{\hbar}{i} \delta_{jk})^\ominus = -\frac{\hbar}{i} \delta_{jk}$ ist! Es sei $\mathbf{H}^\ominus(\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}) = \mathbf{H}(-\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}) = \mathbf{H}(\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}})$, z.B. bei $\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \vec{\mathbf{P}}^2 + V(\vec{\mathbf{Q}})$, dann gilt

$$\boxed{U(t)^\ominus \equiv (e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t})^\ominus = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}^\ominus t} = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t} = U(-t).}$$

Der Operation Θ entspricht ein **antiunitärer** Operator $\hat{U}(\Theta)$, mit folgenden Eigenschaften:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{U}(\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) &= \lambda_1^* \hat{U} \psi_1 + \lambda_2^* \hat{U} \psi_2, \\ (\hat{U} \psi_1, \hat{U} \psi_2) &= (\psi_2, \psi_1) = (\psi_1, \psi_2)^*. \end{aligned}}$$

Für ein **Teilchen ohne Spin** definiert man

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{U}(\Theta) \psi(\vec{x}, t) &\equiv \psi^\ominus(\vec{x}, t) = \psi^*(\vec{x}, -t), \\ \text{also: } \hat{U}^2(\Theta) &= 1, \quad \hat{U}(\Theta) = \hat{U}(\Theta)^{-1}. \end{aligned}}$$

Ist $\mathbf{H}^\ominus = \mathbf{H}$, so ist mit $\psi(\vec{x}, t)$ auch $\psi^\ominus(\vec{x}, t)$ eine Lösung von $i\hbar \partial_t \psi = \mathbf{H} \psi$. Dies bedeutet, daß sowohl $\Re e \psi$ und $\Im m \psi$ separat Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind.

Ferner gilt

$$\begin{aligned} (\hat{U}(\Theta) \mathbf{Q}_j \hat{U}(\Theta)^{-1}) \psi(\vec{x}, t) &= \hat{U}(\Theta) x_j \psi^*(\vec{x}, -t) \\ &= x_j \hat{U}(\Theta) \psi^*(\vec{x}, -t) \\ &= x_j \psi(\vec{x}, t); \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 (\hat{U}(\Theta)\mathbf{P}_j\hat{U}(\Theta)^{-1})\psi(\vec{x}, t) &= (\hat{U}(\Theta)\frac{\hbar}{i}\partial_j)\psi^*(\vec{x}, -t) \\
 &= -\frac{\hbar}{i}\hat{U}(\Theta)\partial_j\psi^*(\vec{x}, -t) \\
 &= -\frac{\hbar}{i}\partial_j\psi(\vec{x}, t) \ ,
 \end{aligned}$$

d.h.

$$\begin{aligned}
 \hat{U}(\Theta)\mathbf{Q}_j\hat{U}(\Theta)^{-1} &= \mathbf{Q}_j \ , \quad \hat{U}(\Theta)\mathbf{P}_j\hat{U}(\Theta)^{-1} = -\mathbf{P}_j \ , \\
 \text{aus beiden folgt} \\
 \hat{U}(\Theta)\mathbf{L}_j\hat{U}(\Theta)^{-1} &= -\mathbf{L}_j \ .
 \end{aligned}$$

\mathbf{H} heißt reell, falls $\hat{U}(\Theta)\mathbf{H}\hat{U}(\Theta)^{-1} = \mathbf{H}$, z.B. $\mathbf{H} = \frac{1}{2m}\vec{\mathbf{P}}^2 + q\varphi(\vec{x})$.

In einem magnetischen Feld mit Vektor-Potential \vec{A} gilt dagegen, wegen

$$\mathbf{H}(\vec{A}) = \frac{1}{2m}(\vec{\mathbf{P}} - \frac{q}{c}\vec{A})^2 + q\varphi(\vec{x}) \ ,$$

daß

$$\hat{U}(\Theta)\mathbf{H}(\vec{A})\hat{U}(\Theta)^{-1} = \mathbf{H}(-\vec{A}) \neq \mathbf{H}(\vec{A}) \ .$$

Im Gegensatz zu einem äußeren elektrischen Feld bricht ein äußeres magnetisches Feld die Invarianz gegenüber Zeitumkehr!

Mit Spin der Elektronen:

Sind $\mathbf{1}_B$ und $\mathbf{1}_S$ die Einheits-Operatoren im Orts- bzw. Spinraum, so hat man jetzt

auf die $\tilde{\psi}(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}$ wirkenden "Produkt"-Operatoren :

$$(\mathbf{Q}_j \otimes \mathbf{1}_S) \ , \ (\mathbf{P}_j \otimes \mathbf{1}_S) \ , \ (\mathbf{1}_B \otimes S_j) \ , \ \text{wobei}$$

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{Q}_j \otimes \mathbf{1}_S)^\ominus &= \mathbf{Q}_j \otimes \mathbf{1}_S \ , \quad (\mathbf{P}_j \otimes \mathbf{1}_S)^\ominus = -\mathbf{P}_j \otimes \mathbf{1}_S \quad \text{und} \\
 (\mathbf{1}_B \otimes S_j)^\ominus &= -\mathbf{1}_B \otimes S_j
 \end{aligned}$$

gelten sollen.

Bezeichnen wir die **komplexe Konjugation** von oben mit \mathbf{K} , $\mathbf{K}^2 = 1$, so gilt

$$\mathbf{K}(\mathbf{Q}_j \otimes \mathbf{1}_S)\mathbf{K} = \mathbf{Q}_j \otimes \mathbf{1}_S \ ; \quad \mathbf{K}(\mathbf{P}_j \otimes \mathbf{1}_S)\mathbf{K} = -\mathbf{P}_j \otimes \mathbf{1}_S \ ;$$

und

$$\begin{aligned}\mathbf{K}(\mathbf{1}_B \otimes \mathbf{S}_1)\mathbf{K} &= \mathbf{1}_B \otimes \mathbf{S}_1, \\ \mathbf{K}(\mathbf{1}_B \otimes \mathbf{S}_2)\mathbf{K} &= -\mathbf{1}_B \otimes \mathbf{S}_2, \\ \mathbf{K}(\mathbf{1}_B \otimes \mathbf{S}_3)\mathbf{K} &= \mathbf{1}_B \otimes \mathbf{S}_3,\end{aligned}$$

da σ_1 und σ_3 reell sind, σ_2 rein imaginär ist!

Definiert man nun (wegen $\sigma_2\sigma_1\sigma_2 = -\sigma_1$, $\sigma_2\sigma_3\sigma_2 = -\sigma_3$, $\sigma_2\sigma_2\sigma_2 = \sigma_2$!)

$$\hat{U}(\Theta) = \mathbf{K}(\mathbf{1}_B \otimes \sigma_2),$$

so gilt

$$\begin{aligned}\hat{U}(\Theta)(\mathbf{Q}_j \otimes \mathbf{1}_S)\hat{U}(\Theta)^{-1} &= \mathbf{Q}_j \otimes \mathbf{1}_S, \\ \hat{U}(\Theta)(\mathbf{P}_j \otimes \mathbf{1}_S)\hat{U}(\Theta)^{-1} &= -\mathbf{P}_j \otimes \mathbf{1}_S, \\ \hat{U}(\Theta)(\mathbf{1}_B \otimes \mathbf{S}_j)\hat{U}(\Theta)^{-1} &= -\mathbf{1}_B \otimes \mathbf{S}_j,\end{aligned}$$

wobei jetzt

$$\hat{U}^2(\Theta) = \mathbf{K}(\mathbf{1}_B \otimes \sigma_2) \cdot \mathbf{K}(\mathbf{1}_B \otimes \sigma_2) = -(\mathbf{1}_B \otimes \sigma_2)^2 = -\mathbf{1}_B \otimes \mathbf{1}_S.$$

Für N Elektronen bekommt man analog

$$\hat{U}(\Theta) = \mathbf{K} \prod_{n=1}^N (\mathbf{1}_B^{(n)} \otimes \sigma_2^{(n)}), \quad \hat{U}(\Theta)^2 = (-1)^N.$$

Diese Relation hat folgende wichtige Anwendung:

Der Hamilton-Operator \mathbf{H} habe die Eigenschaft

$$\hat{U}(\Theta)\mathbf{H}\hat{U}(\Theta)^{-1} = \mathbf{H}$$

sowie den Eigenwert E , $\mathbf{H}\tilde{\psi}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E\tilde{\psi}$. Dann sind $\tilde{\psi}$ und $\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}$ für ungerades N linear unabhängig und E ist mindestens 2-fach entartet.

Beweis:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}) &= \hat{U}(\Theta)(\mathbf{H}\tilde{\psi}) = E\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}, \\ \text{sowie } (\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}, \hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}) &= (\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) = 1, \\ (\hat{U}\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) &= (\hat{U}^2\tilde{\psi}, \hat{U}\tilde{\psi})^* = (-1)^N(\tilde{\psi}, \hat{U}\tilde{\psi})^* \\ &= (-1)^N(\hat{U}\tilde{\psi}, \tilde{\psi}).\end{aligned}$$

Das bedeutet $\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}$ ist zu $\tilde{\psi}$ orthogonal, falls N ungerade, gehört aber zum selben Eigenwert E .

In einem äußeren elektrischen Feld sind die Energie-Niveaus einer ungeraden Anzahl von Elektronen also immer mindestens 2-fach entartet. Die Entartung kann durch Anlegen eines Magnetfeldes aufgehoben werden!

10.4 Zusammenfassung der wichtigsten Elemente bei der Forminvarianz der Schrödinger-Gleichung gegenüber Transformationsgruppen

Es sei $\psi(\vec{x}_1, s_1, \dots, \vec{x}_N, s_N, t) \equiv \psi(\vec{x}, s, t)$ die Wellenfunktion eines N -Teilchen-Systems und genüge der Gleichung

$$i\hbar\partial_t\psi(t, \vec{x}, s) = \mathbf{H}\psi(t, \vec{x}, s)$$

wobei

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}((\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1 = \frac{\hbar}{i}\text{grad}_1, \dots, \vec{p}_N = \frac{\hbar}{i}\text{grad}_N, \vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N))$$

Funktion der Orts-, Impuls- und Spin-Operatoren, $\vec{x} \equiv (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$, $\vec{p} \equiv (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$, $\vec{s} \equiv (\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N)$ ist. Es sei nun $G = \{g\}$ eine Transformationsgruppe, deren Elemente g die Größen \vec{x}_j , $\vec{p}_j = \frac{\hbar}{i}\text{grad}_j$, \vec{s}_j und t in neue transformieren:

$$T(g) : \begin{array}{l} \vec{\tilde{x}}_i = f_i(g; \vec{x}, \vec{p}, t) \quad , \quad \vec{\tilde{p}}_i = \vec{g}_i(g; \vec{x}, \vec{p}, t) \quad , \\ \vec{\tilde{s}}_i = \vec{h}_i(g; \vec{s}) \quad , \quad \hat{t} = k(g; t) \quad , \end{array}$$

wobei für $g = e$ (Gruppen-Eins) die identischen Transformationen gelten sollen:

$$\begin{array}{l} \vec{f}_i(g = e; \vec{x}, \vec{p}, t) = \vec{x}_i \quad , \quad \vec{g}_i(g = e; \vec{x}, \vec{p}, t) = \vec{p}_i \quad , \\ \vec{h}_i(g = e; \vec{s}) = \vec{s}_i \quad , \quad k(g = e; t) = t \quad . \end{array}$$

$T(g)$ bezeichnet die Gesamtheit aller Transformationen

$$\vec{x}_i \rightarrow \vec{\tilde{x}}_i \quad , \quad \vec{p}_i \rightarrow \vec{\tilde{p}}_i \quad , \quad \vec{s}_i \rightarrow \vec{\tilde{s}}_i \quad , \quad t \rightarrow \hat{t} \quad .$$

$T(g^{-1}) \equiv T^{-1}(g)$ sei die Umkehrtransformation.

Ferner werde die $(2s_1 + 1) \cdots (2s_N + 1)$ -komponentige Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, s, t)$ so transformiert:

$$\begin{aligned} \widehat{\psi}(T(g)[\vec{x}, s, t]) &\equiv \widehat{\psi}(\vec{\hat{x}}, \hat{s}, \hat{t}) \\ &= A(g) \psi(\vec{x}, s, t) \quad , \end{aligned}$$

wobei $A(g)$ eine $(2s_1 + 1) \cdots (2s_N + 1)$ mal $(2s_1 + 1) \cdots (2s_N + 1)$ -Matrix ist !

Durch die Transformation $T(g)$ der $\vec{x}_i, \vec{p}_i, \vec{s}_i, t$ wird der Hamilton-Operator $\mathbf{H}(\vec{x}, \vec{p}, \vec{s}, t)$ in einen anderen Operator $\widehat{\mathbf{H}}(\vec{\hat{x}}, \vec{\hat{p}}, \vec{\hat{s}}, \hat{t})$ transformiert. Bei beliebigen Transformationen wird $\widehat{\mathbf{H}}(\vec{\hat{x}}, \vec{\hat{p}}, \vec{\hat{s}}, \hat{t})$ im allg. eine andere Funktion der $\vec{\hat{x}}, \vec{\hat{p}}, \vec{\hat{s}}, \hat{t}$ sein als $\mathbf{H}(\vec{x}, \vec{p}, \vec{s}, t)$ Funktion der $\vec{x}, \vec{p}, \vec{s}, t$ ist.

Entscheidend sind jedoch die Transformationen, bei denen $\widehat{\mathbf{H}}$ als Funktion der $\vec{\hat{x}}, \vec{\hat{p}}, \vec{\hat{s}}, \hat{t}$ dieselbe Form hat wie $\mathbf{H}(\vec{x}, \vec{p}, \vec{s}, t)$, d. h. für die gilt:

$$\widehat{\mathbf{H}}(\vec{\hat{x}}, \vec{\hat{p}}, \vec{\hat{s}}, \hat{t}) = \mathbf{H}(\vec{x}, \vec{p}, \vec{s}, t) \quad ,$$

Man sagt dann, daß \mathbf{H} "forminvariant" gegenüber den Transformationen $T(g)$ ist und die Gruppe G heißt "Symmetriegruppe" von \mathbf{H} .

$$\widehat{\psi}(\vec{\hat{x}}, \hat{s}, \hat{t}) = A(g) \psi(T^{-1}(g)[\vec{x}, \vec{s}, \vec{t}])$$

ist dann eine Lösung von

$$i\hbar \partial_{\hat{t}} \widehat{\psi}(\vec{\hat{x}}, \hat{s}, \hat{t}) = \widehat{\mathbf{H}}(\vec{\hat{x}}, \vec{\hat{p}}, \vec{\hat{s}}, \hat{t}) \widehat{\psi}(\vec{\hat{x}}, \hat{s}, \hat{t}) \quad .$$

In dieser Gleichung kann man die " ^ " -Zeichen über den unabhängigen Variablen auch weglassen — wegen der Forminvarianz von \mathbf{H} — , so daß

$$i\hbar \partial_t \widehat{\psi}(\vec{x}, s, t) = \mathbf{H}(\vec{x}, \vec{p}, \vec{s}, t) \widehat{\psi}(\vec{x}, s, t) \quad .$$

Da

$$\widehat{\psi}(\vec{x}, s, t) = A(g) \psi(T^{-1}(g)[\vec{x}, s, t]) \quad ,$$

so ist bei Forminvarianz von \mathbf{H} mit $\psi(\vec{x}, s, t)$ auch $A(g) \psi(T^{-1}(g)[\vec{x}, s, t])$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung $i\hbar \partial_t \psi = \mathbf{H} \psi$, d. h. $T(g)$ erzeugt neue Lösungen! Falls auch noch $(\widehat{\psi}_1, \widehat{\psi}_2) = (\psi_1, \psi_2)$ oder $(\widehat{\psi}_1, \widehat{\psi}_2) = (\psi_2, \psi_1)$, so handelt es sich bei $T(g)$ um eine **unitäre** oder **antiunitäre** Transformation.

Beide lassen die Übergangswahrscheinlichkeiten $\omega_{1 \rightarrow 2} = |(\psi_2, \psi_1)|^2$ invariant.

Bei den Gruppen G kann es sich um "kontinuierliche" oder "diskrete" handeln. Bei den kontinuierlichen hängen die Gruppenelemente g von einem oder mehreren kontinuierlichen Parametern a_1, \dots, a_r ab: $g = g(a_1, \dots, a_r)$.

Beispiele: Translationen, Drehungen, Galilei-Transformationen.

Beispiele für diskrete Gruppen: Permutationen, Spiegelungen.

Die unitären (antiunitären) Transformationen im Hilbertraum, die mit \mathbf{H} vertauschen, lassen die Struktur der Bewegungsgleichungen ungeändert. Sie entsprechen kanonischen Transformationen in der Mechanik, welche die Lagrange-Funktion forminvariant lassen.

10.5 Der quantenmechanische Hilbert-Raum

Die folgenden Bemerkungen sind **unvollständig**. Eine zusammenhängende Diskussion findet sich in den unten angegebenen Büchern!

1. Die quantenmechanischen Zustände (z.B. $\psi(\vec{x}, t)$ für 1 Teilchen) **bilden einen linearen Raum**, d. h. sind ψ_1 und ψ_2 physikalisch realisierbare Zustände, so sind es auch $\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2$, wobei λ_1, λ_2 komplex sein können (**Superpositionsprinzip**). Das Superpositionsprinzip gilt nicht völlig uneingeschränkt: Zustände mit verschiedenen elektrischen Ladungen (z. B. Proton und Neutron) und von Teilchen mit ganzzahligem und halbzahligem Spin sind **nicht** superponierbar.
2. Im Raum der Zustände ist durch

$$(\psi_2, \psi_1) = \int d^3\vec{x} \psi_2^*(\vec{x}, t)\psi_1(\vec{x}, t)$$

ein **Skalarprodukt** definiert, mit dessen Hilfe die **physikalischen Aussagen** formuliert werden können: War das System im Zustand ψ_1 (z.B. Eigenzustand zu \mathbf{L}_1), so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, bei einer unmittelbar folgenden Messung das System im Zustande ψ_2 (z.B. Eigenzustand zu \mathbf{L}_2) zu finden, durch

$$w_{1 \rightarrow 2} = |(\psi_2, \psi_1)|^2$$

gegeben. **Mathematisch** wird der Raum der Zustände durch das Skalarprodukt (ψ_1, ψ_2) zu einem normierten Raum, wobei die "Norm" $\|\psi\|$ von ψ durch $\|\psi\| \equiv +(\psi, \psi)^{\frac{1}{2}}$ definiert ist! Ähnlich wie im Euklidischen kann man mittels der Norm "Konvergenz" etc. definieren: die Folge $\{\psi_n, n = 1, \dots\}$ konvergiert gegen ψ , falls $\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_n - \psi\| = 0$. Die Folge $\{\psi_n\}$ heißt "Cauchy-Folge", falls für beliebiges $\epsilon > 0$ ein $N(\epsilon)$ existiert, so daß

$$\|\psi_{n_1} - \psi_{n_2}\| < \epsilon, \quad \text{für } n_1, n_2 > N(\epsilon) .$$

Falls zu jeder Cauchy-Folge im Raum ein Grenzelement gehört (wie im \mathbb{R}^n !), so heißt der Raum **vollständig**. Der Raum der stetigen Funktionen ist **nicht** vollständig (s. Literatur)! Jedoch kann man zeigen (Riesz-Fischer), daß der Raum der quadratintegrablen Funktionen vollständig ist.

Definition: ein Vektorraum mit Skalarprodukt, der **vollständig** ist, heißt **Hilbert-Raum** \mathcal{H} .

Eine Untermenge des Hilbert-Raumes heißt **dicht** in \mathcal{H} , falls die Menge aller Grenzelemente \mathcal{H} selbst ist. Gibt es **abzählbare** Untermengen, die dicht sind, so heißt \mathcal{H} **separabel**.

Die quantenmechanischen Hilbert-Räume sind separabel.

10.5.1 Operatoren

: Den physikalischen Größen wie Ort, Impuls, Drehimpuls, Energie etc. entsprechen **selbstadjungierte** Operatoren (s. Literatur) im Hilbertraum, und die möglichen Meßwerte bilden das "Spektrum" der Operatoren. Bei endlich-dimensionalen Matrizen (wie z.B. beim Drehimpuls) ist das Spektrum "diskret", d.h. es gibt nur endlich viele verschiedene Eigenwerte und die zugehörigen Eigenvektoren liegen im Hilbertraum. Anders dagegen die Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum, wie z.B. die Impulsoperatoren, $\mathbf{P}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx_j}$, $j = 1, 2, 3$; Die zugehörigen "Eigenfunktionen", die ebenen Wellen $e_p(\vec{x}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}}$, sind **nicht** quadratintegrabel und gehören damit nicht zum Hilbertraum. Die mathematische Theorie wird hier aufwendiger (s. Literatur).

Wichtige Konzepte im Zusammenhang mit selbstadjungierten Operatoren und den ihnen zugeordneten Observablen sind die folgenden:

1. Vollständiger Satz von kommutierenden "Observablen".

Es sei \mathbf{A}_1 ein selbstadjungierter Operator mit **Eigenwerten** $a_j(1)$. Sind die Eigenwerte nicht entartet, d. h. gehört zu jedem $a_{j_1}(1)$, $j_1 = 1, 2, \dots$, genau ein **ein**-dimensionaler Eigenvektorraum mit **Eigenfunktion** u_{j_1} , so ist man fertig. Im allgemeinen werden **die Eigenwerte jedoch entartet** sein. Dann sucht man einen zweiten Operator \mathbf{A}_2 , der mit \mathbf{A}_1 kommutiert: $\mathbf{A}_2 \mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2$.

Man kann dann die Eigenvektoren von \mathbf{A}_2 so wählen, daß sie gleichzeitig Eigenvektoren von \mathbf{A}_1 sind:

$$\mathbf{A}_2 u_{j_1} = a_{j_2}(2) u_{j_1} .$$

Im allgemeinen werden zu einem j_1 verschiedene $a_{j_2}(2)$ gehören, mit Eigenvektoren $u_{j_1 j_2}$, d. h. die ursprüngliche Entartung wird reduziert.

Man setzt das Verfahren so lang fort, bis man einen **Satz** $(\mathbf{A}_1, \dots, \mathbf{A}_g)$ von **selbstadjungierten Operatoren** \mathbf{A}_γ , $\gamma = 1, \dots, g$, mit folgenden Eigenschaften hat:

Je zwei der \mathbf{A}_γ kommutieren miteinander. Die \mathbf{A}_γ haben die Eigenwerte $a_{j_\gamma}(\gamma)$ und die gemeinsamen Eigenvektoren u_j , $j = (j_1, \dots, j_\gamma, \dots, j_g)$, wobei die u_j jeweils für festes j **einen 1-dimensionalen Vektorraum** aufspannen.

Verschiedene u_j sind zueinander orthogonal und die u_j bilden ein **vollständiges System**, d. h. jedes $\psi \in \mathcal{H}$ läßt sich entwickeln

$$\psi = \sum_j c_j u_j \quad , \quad c_j = (u_j, \psi) .$$

(Man beachte, daß $j = (j_1, \dots, j_g)$ ein Multi-Index ist!)

Man nennt die \mathbf{A}_γ einen vollständigen Satz von kommutierenden Observablen!

Beispiel: Wasserstoff-Atom:

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{H} , \quad \mathbf{A}_2 = \vec{\mathbf{L}}^2 , \quad \mathbf{A}_3 = \mathbf{L}_3 , \quad \mathbf{A}_4 = \mathbf{S}_3$$

2. Projektionsoperatoren

Sei $M \subset \mathcal{H}$ ein Unterraum des Hilbertraumes \mathcal{H} und M_\perp das orthogonale Komplement von M , d. h. M_\perp besteht aus der Gesamtheit aller Vektoren, die auf allen Elementen von M senkrecht stehen. Wie M ist auch M_\perp ein Unterraum von \mathcal{H} , d. h. ein separabler Hilbertraum, d.h. abgeschlossen und vollständig.

Jeder Vektor $\psi \in \mathcal{H}$ läßt sich eindeutig in zwei Komponenten ψ_M und ψ_{M_\perp} zerlegen:

$$\psi = \psi_M + \psi_{M_\perp} , \quad \psi_M \in M , \quad \psi_{M_\perp} \in M_\perp .$$

Der Projektionsoperator \mathbf{P}_M auf den Unterraum M ist so definiert:

$$\mathbf{P}_M \psi = \psi_M \quad \text{für alle } \psi \in \mathcal{H} .$$

Falls $\psi \in M$, dann ist $\mathbf{P}_M \psi = \psi$, und falls $\psi \in M_\perp$, dann ist $\mathbf{P}_M \psi = 0$.

Umgekehrt projiziert $\mathbf{1} - \mathbf{P}_M$ auf M_\perp !

Projektionsoperatoren \mathbf{P} haben die Eigenschaften:

$$\boxed{\mathbf{P}^+ = \mathbf{P}, \mathbf{P}^2 = \mathbf{P} .}$$

\mathbf{P} hat die Eigenwerte 1 und 0.

Beweis: Seien ψ_1, ψ_2 beliebig, dann gilt

$$\begin{aligned} (\psi_2, \mathbf{P}_M \psi_1) &= (\psi_{2M} + \psi_{2M_\perp}, \psi_{1M}) = (\psi_{2M}, \psi_{1M}) \\ &= (\mathbf{P}_M \psi_2, \psi_1) . \end{aligned}$$

$\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$ folgt unmittelbar aus der Definition.

Sei $\mathbf{P}\psi = \lambda\psi$, dann ist $\mathbf{P}^2\psi = \lambda^2\psi = \mathbf{P}\psi = \lambda\psi$, da $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$, d. h. $\lambda^2 = \lambda$, also $\lambda = 1$ oder 0 . Die Eigenvektoren zu $\lambda = 1$ sind die Elemente von M , die zu $\lambda = 0$ die in M_\perp .

\mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 seien Projektionsoperatoren auf die Unterräume M_1 und M_2 , dann gilt:

Falls M_1 orthogonal zu M_2 ist, dann hat man

$$\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_1 = 0 .$$

Falls $M_1 \subset M_2$, so schreibt man $\mathbf{P}_1 \leq \mathbf{P}_2$, oder $\mathbf{P}_2 \geq \mathbf{P}_1$; in diesem Fall gilt $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_1$, $\mathbf{P}_2 \mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_1$. Falls $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_1$, dann ist auch $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2$ Projektionsoperator; er projiziert auf $M_1 \cap M_2$. Falls \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 orthogonal sind, d. h. $\mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2 = 0$, dann projiziert $\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$ auf $M_1 \oplus M_2$.

Falls $\mathbf{P}_1 \leq \mathbf{P}_2$, dann projiziert $\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1$ auf das orthogonale Komplement von M_1 in M_2 .

Anwendungen von Projektionsoperatoren

1. Es sei \mathbf{A} ein selbstadjungierter Operator mit den Eigenwerten a_j — diese können entartet sein — und zugehörigen Eigenvektoren u_j , die einen Unterraum M_j aufspannen.

Es seien \mathbf{P}_j die Projektionsoperatoren auf die Unterräume M_j . Dann gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_j \mathbf{P}_k &= \mathbf{P}_k \mathbf{P}_j = \delta_{jk} \mathbf{P}_j \quad ; \quad \sum \mathbf{P}_j = \mathbf{1} \\ \mathbf{A} &= \sum_j a_j \mathbf{P}_j \quad : \quad \text{Spektraldarstellung von } \mathbf{A}. \\ \mathbf{A} u_j &= a_j u_j \end{aligned}$$

Eine **Funktion des Operators \mathbf{A}** wird definiert durch

$$f(\mathbf{A}) = \sum_j f(a_j) \mathbf{P}_j .$$

Es sei \mathcal{H} ein n -dimensionaler Vektorraum, A eine hermitesche Matrix mit nicht entarteten Eigenwerten a_j und Eigenvektoren

$$u_j = \begin{pmatrix} c_1(j) \\ \vdots \\ c_n(j) \end{pmatrix}, \quad c_i(j) : \text{komplex.}$$

Das Skalarprodukt sei wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} u_j^\dagger u_k &= (c_1^*(j), \dots, c_n^*(j)) \begin{pmatrix} c_1(k) \\ \vdots \\ c_n(k) \end{pmatrix} \\ &= \sum_j c_i^*(j) c_i(k) = \delta_{jk} . \end{aligned}$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_j &= u_j u_j^\dagger \\ \text{(keine Summation über } j) &= \begin{pmatrix} c_1(j) \\ \vdots \\ c_n(j) \end{pmatrix} (c_1^*(j), \dots, c_n^*(j)) \\ &\equiv \begin{pmatrix} c_1(j)c_1^*(j) & \cdots & c_1(j)c_n^*(j) \\ \vdots & & \vdots \\ c_n(j)c_1^*(j) & \cdots & c_n(j)c_n^*(j) \end{pmatrix} , \\ \text{da } \mathbf{P}_j u_k &= (u_j u_j^\dagger) u_k = u_j (u_j^\dagger u_k) = \delta_{jk} u_j . \end{aligned}$$

Ferner

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_j \mathbf{P}_k &= u_j u_j^\dagger \cdot u_k u_k^\dagger = u_k \delta_{jk} u_k^\dagger = \delta_{jk} u_j u_j^\dagger \\ &= \delta_{jk} \mathbf{P}_j .\end{aligned}$$

Ist a_j entartet, mit zugehörigen orthonormalen Eigenvektoren $u_{j,s}$, $s = 1, \dots, m_j$, dann lautet der Projektionsoperator auf den Eigenvektorraum

$$\mathbf{P}_j = \sum_{s=1}^{m_j} u_{j,s} \cdot u_{j,s}^\dagger .$$

2. Ist ein System im Zustand ψ , so hat man für den Erwartungswert $\langle \mathbf{A} \rangle_\psi$ der Observablen \mathbf{A} :

$$\langle \mathbf{A} \rangle_\psi = (\psi, \mathbf{A} \psi) .$$

Die Wahrscheinlichkeit $w(a_j, \psi)$ dafür, bei einer Messung der Observablen \mathbf{A} am System im Zustand ψ den Eigenwert a_j zu messen, ist (s.S. 52):

$$w(a_j, \psi) = \sum_{s=1}^{m_j} |(u_{j,s}, \psi)|^2 ,$$

wobei $u_{j,s}$, $s = 1, \dots, m_j$, die orthonormierten Eigenvektoren von \mathbf{A} zum Eigenwert a_j sind. Die obige Formel für die Übergangswahrscheinlichkeit folgt aus der Entwicklung von ψ nach Eigenfunktionen von \mathbf{A} :

$$\begin{aligned}\psi &= \sum_{j,s} c_{j,s} u_{j,s} , \quad c_{j,s} = (u_{j,s}, \psi) , \\ \mathbf{P}_k \psi &= \sum_s c_{k,s} u_{k,s} , \\ \mathbf{A} \psi &= \sum_k a_k \mathbf{P}_k \psi = \sum_k a_k \sum_s c_{k,s} u_{k,s} .\end{aligned}$$

$$(\psi, \mathbf{A} \psi) = \sum_j a_j (\psi, \mathbf{P}_j \psi) = \sum_j a_j w(a_j, \psi) ,$$

d. h. wir haben

$$w(a_j, \psi) = (\psi, \mathbf{P}_j \psi) .$$

Ist ψ selbst wieder Eigenzustand eines selbstadjungierten Operators \mathbf{B} , mit dem vollständigen System von Eigenfunktionen $\psi_1, \dots, \psi_l = \psi, \dots$ dann gilt

$$\psi = \mathbf{P}_\psi \psi = \sum_j \mathbf{P}_\psi \psi_j ,$$

d. h.

$$\begin{aligned}(\psi, \mathbf{A} \psi) &= (\mathbf{P}_\psi \psi, \mathbf{A} \mathbf{P}_\psi \psi) \\ &= \sum_j (\mathbf{P}_\psi \psi_j, \mathbf{A} \mathbf{P}_\psi \psi_j) \\ &= \sum_j (\psi_j, \mathbf{P}_\psi \mathbf{A} \mathbf{P}_\psi \psi_j) \\ &\equiv \text{Sp} (\mathbf{P}_\psi, \mathbf{A} \mathbf{P}_\psi) .\end{aligned}$$

Da allgemein $\text{Sp}(\mathbf{A}\mathbf{B}) = \text{Sp}(\mathbf{B}\mathbf{A})$ ist, vorausgesetzt sie existieren, so folgt wegen $\mathbf{P}_\psi^2 = \mathbf{P}_\psi$ schließlich:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A} \rangle_\psi &= \text{Sp}(\mathbf{A}\mathbf{P}_\psi) \\ w(a_j, \psi) &= \text{Sp}(\mathbf{P}_j\mathbf{P}_\psi) \end{aligned}$$

Vorteil: Wegen der Invarianz der Spur gegenüber unitären Basis-Transformationen $\psi_j \rightarrow U\psi_j = \sum a_{jk}\psi_k$, hat man nun eine völlig invariante Darstellung von $\langle \mathbf{A} \rangle_\psi$ und $w(a_j, \psi)$.

10.5.2 Diracsche Notation für Zustandsvektoren, Skalarprodukt und Projektions-Operatoren

Eine Spektraldarstellung gilt für **alle selbstadjungierten** Operatoren (s. Literatur), auch für solche mit kontinuierlichem Spektrum.

Dirac hat in diesem Zusammenhang eine **formale** Schreibweise entwickelt, die diesem nichttrivialen Sachverhalt Rechnung tragen soll: Oben, unter 1) hatten wir am Beispiel des n -dimensionalen Vektorraumes gesehen, daß

$$\begin{aligned} \mathbf{A}u_j &= a_j u_j, \quad u_j^\dagger u_k = \delta_{jk}, \quad u_j u_j^\dagger = \mathbf{P}_j, \\ \mathbf{A} &= \sum a_j \mathbf{P}_j, \quad \sum \mathbf{P}_j = \mathbf{1}. \end{aligned}$$

Dirac:

$$\begin{aligned} u_j &\equiv |a_j\rangle, \quad u_j^\dagger \equiv \langle a_j| \\ u_j^\dagger u_k &\equiv \langle a_j|a_k\rangle, \quad u_j \cdot u_j^\dagger = |a_j\rangle \langle a_j| \\ \mathbf{A} &= \sum a_j |a_j\rangle \langle a_j|, \quad \sum |a_j\rangle \langle a_j| = \mathbf{1} \\ (\psi, \mathbf{A}\psi) &= \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle \end{aligned}$$

$\langle a_j|$ ist der zu $|a_j\rangle$ "duale" Vektor!

Diese Notation wird nun auf alle Elemente eines quantenmechanischen Hilbert-Raumes übertragen:

Bei kontinuierlichen Eigenwerten a, a' von \mathbf{A} normiert man so:

$$\langle a'|a\rangle = \delta(a' - a),$$

$$\mathbf{A} = \int da \, a |a\rangle \langle a| + \sum_j a_j |a_j\rangle \langle a_j|.$$

kontinuierliches diskretes
Spektrum Spektrum

Beispiel: Ortsoperator (1-dimensional)

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}|x\rangle &= x|x\rangle, \quad \mathbf{Q} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x |x\rangle \langle x|, \\ \langle x'|x\rangle &= \delta(x' - x), \\ \langle x'|\mathbf{Q}|x\rangle &= x\delta(x' - x). \end{aligned}$$

Die Entwicklung eines Zustandes $|\psi\rangle$ sieht dann so aus:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int dx \psi(x) |x\rangle, \\ \langle x'|\psi\rangle &= \int dx \psi(x) \langle x'|x\rangle = \psi(x'), \end{aligned}$$

d.h. $\psi(x) = \langle x|\psi \rangle$: **Orts-„Darstellung“** von ψ bzw. **„Schrödinger-Darstellung“** des Zustandes $|\psi \rangle$!

Sei $|p \rangle$ „Eigenvektor“ von \mathbf{P} : $\mathbf{P}|p \rangle = p|p \rangle$; da $\mathbf{P}\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}\psi(x)$, so folgt aus

$$\begin{aligned} |p \rangle &= \int dx' \langle x'|p \rangle |x' \rangle , \\ p \langle x|p \rangle &= \int dx' \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \langle x'|p \rangle \right) \delta(x-x') = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \langle x|p \rangle , \end{aligned}$$

also

$$\langle x|p \rangle = c e^{\frac{i}{\hbar}xp} .$$

Da

$$\begin{aligned} \delta(x-x') = \langle x|x' \rangle &= \int dp \langle x|p \rangle \langle p|x' \rangle , \\ (\text{wegen } \int dp |p \rangle \langle p| &= \mathbf{1} \text{ (formal)}) , \end{aligned}$$

so gilt wegen

$$\begin{aligned} \delta(x-x') &= |c|^2 \int dp e^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} \\ &= |c|^2 2\pi\hbar \delta(x-x') , \end{aligned}$$

daß $c = (2\pi\hbar)^{-\frac{1}{2}}$. Somit haben wir

$$\boxed{\langle x|p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}x \cdot p} .}$$

Formale Interpretation:

Entwickelt man die Basisvektoren $|p \rangle$ nach den Basisvektoren $|x \rangle$, so sind die ebenen Wellen $\langle x|p \rangle$ die Entwicklungskoeffizienten!

Die „Matrix-Elemente“ $\langle x'|\mathbf{P}|x \rangle$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle x'|\mathbf{P}|x \rangle &= \int dp \langle x'|\mathbf{P}|p \rangle \langle p|x \rangle \\ &= \int dp p \frac{1}{2\pi} e^{\frac{i}{\hbar}p(x'-x)} \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx'} \int dp \frac{1}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}p(x'-x)} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx'} \delta(x'-x) , \end{aligned}$$

also:

$$\boxed{\langle x'|\mathbf{P}|x \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx'} \delta(x'-x) .}$$

Seien $|E\rangle$ die Eigenvektoren von \mathbf{H} ,

$$\mathbf{H}|E\rangle = E|E\rangle .$$

”Einschieben” von $\mathbf{1} = \int dx |x\rangle\langle x|$ ergibt

$$\int dx' \mathbf{H}|x'\rangle\langle x'|E\rangle = E|E\rangle .$$

Mit $u_E(x) \equiv \langle x|E\rangle$ erhält man

$$\int dx' \langle x|\mathbf{H}|x'\rangle u_E(x') = E u_E(x) .$$

Für $\mathbf{H} = \frac{1}{2m}\mathbf{P}^2 + V(\mathbf{Q})$ folgt daraus

$$\langle x|V(\mathbf{Q})|x'\rangle = V(x')\delta(x-x')$$

sowie $\langle x|\mathbf{P}^2|x'\rangle = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}\delta(x-x')$, und damit

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

oder (nach zweimaliger partieller Integration des kinetischen Termes sowie wegen $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} u_E(x) = 0$)

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

d.h. die Schrödinger-Gleichung in der Ortsdarstellung!

Interpretation: Die Basisvektoren $|E\rangle$, die Eigenvektoren von \mathbf{H} , lassen sich als Linearkombination der $|x\rangle$ darstellen, mit $\langle x|E\rangle = u_E(x)$ als Entwicklungskoeffizienten:

$$|E\rangle = \int dx \langle x|E\rangle |x\rangle = \int dx u_E(x) |x\rangle$$

Die $u_E(x)$ sind die Matrix-Elemente einer (formal!) unitären Transformation von der Basis $\{|x\rangle\}$ zu der Basis $\{|E\rangle\}$, denn aus $\langle x'|x\rangle = \delta(x'-x)$ folgt

$$\begin{aligned} \langle E'|E\rangle &= \int dx' dx u_{E'}^*(x') \langle x'|u_E(x)|x\rangle \\ &= \int dx' dx u_{E'}^*(x') u_E(x) \delta(x'-x) \\ &= \int dx u_{E'}^*(x) u_E(x) \\ &= \delta(E' - E) . \end{aligned}$$

Die Darstellung der Größen in der Basis $\{|E\rangle\}$, ”Energie”-Darstellung auch ”Heisenberg-Darstellung”, sieht folgendermaßen aus:

$$\langle E'|\mathbf{H}|E\rangle = E \langle E'|E\rangle = E\delta(E' - E)$$

($\delta(E' - E)$ bedeutet δ_{jk} , falls E' und E zum Punktspektrum von \mathbf{H} gehören $E' = E_j$, $E = E_k$, $\delta(E' - E)$ meint die "δ-Funktion", falls E' und E zum kontinuierlichen Spektrum gehören)

$$\begin{aligned} \langle E' | \mathbf{Q} | E \rangle &= \int dx \langle E' | \mathbf{Q} | x \rangle \langle x | E \rangle \\ &= \int dx x \langle E' | x \rangle \langle x | E \rangle \\ &= \int dx u_{E'}^*(x) x u_E(x) . \end{aligned}$$

Analog:

$$\begin{aligned} \langle E' | \mathbf{P} | E \rangle &= \int dp \tilde{u}_{E'}^*(p) p \tilde{u}_E(p) \\ \tilde{u}_E(p) &= \langle p | E \rangle . \end{aligned}$$

10.6 Die Dichte-Matrix

Wir haben bisher nur solche quantenmechanischen Systeme diskutiert, die sich in einem ganz bestimmten Zustand $\psi(\vec{x}, t)$, $u(\vec{x})$ etc. befinden; dieser Zustand kann natürlich als Linearkombination einer beliebigen Basis beschrieben werden. Das System befindet sich jedoch in genau einem Zustand.

In vielen Fällen — z. B. bei atomaren Teilchen in einem Strahl, bzw. bei der Thermodynamik von quantenmechanischen Systemen — weiß man jedoch nicht, in genau welchem Zustand sich ein System befindet, sondern man kann nur gewisse Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, das System in einem bestimmten Zustand anzutreffen.

Quantitativ kann man eine solche Situation so beschreiben:

Es sei $\{u_j, j = (j_1, \dots, j_g)\}$ das vollständige System von Eigenvektoren eines vollständigen Satzes $\mathbf{A} = (\mathbf{A}_1, \dots, \mathbf{A}_g)$ von kommutierenden, selbstadjungierten Operatoren. Projektionsoperatoren auf die von den u_j aufgespannten, 1-dimensionalen Unterräume seien \mathbf{P}_j . Die Wahrscheinlichkeit dafür, das System im Zustand u_j zu finden, sei w_j , $\sum_j w_j = 1$.

Der Operator — **Dichte-Operator** —

$$\rho = \sum_j w_j \mathbf{P}_j ,$$

hat u.a. folgende Eigenschaften:

$$\rho^+ = \rho, \rho u_j = w_j u_j ;$$

d.h. die u_j sind Eigenfunktionen von ρ zum Eigenwert w_j , $(u_j, \rho u_k) = \delta_{jk} w_j$,

$$\sum_j (u_j, \rho u_j) \equiv \text{Sp } \rho = \sum_j w_j = 1 .$$

Falls das System sich mit Sicherheit in dem Zustand u_j befindet, d. h. falls $w_j = 1$, $w_k = 0$, $k \neq j$, so ist ρ **Projektionsoperator**:

$$\rho = \mathbf{P}_j \quad , \quad \rho^2 = \rho \quad .$$

Umgekehrt folgt aus $\rho^2 = \rho$, $\text{Sp } \rho = 1$, daß ρ Projektionsoperator auf einen 1-dimensionalen Unterraum ist. Man sagt dann, das System befinde sich in einem **”reinen” Zustand**, falls $\rho^2 = \rho$, und: es befinde sich in einem **”gemischten” Zustand** (in einem **”Gemisch”** oder **”Gemenge”**), falls $\rho^2 \neq \rho$.

Das System befinde sich in einem durch ρ beschriebenen Zustand.

Ferner sei $\tilde{\mathbf{A}}$ der einer Observablen zugeordnete selbstadjungierte Operator mit Eigenwerten \tilde{a}_k und Eigenfunktionen \tilde{u}_k , wobei die \tilde{a}_k entartet sein können. Die Wahrscheinlichkeit $w(\tilde{a}_k, \rho)$ dafür, bei einer Messung von $\tilde{\mathbf{A}}$ das System im Zustande \tilde{u}_k anzutreffen, ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} w(\tilde{a}_k, \rho) &= \sum_j w_j |\langle \tilde{u}_k, u_j \rangle|^2 = \sum_j w_j \langle \tilde{a}_k | a_j \rangle \langle a_j | \tilde{a}_k \rangle \\ &= \sum_j \langle \tilde{a}_k | w_j \mathbf{P}_j | \tilde{a}_k \rangle = \langle \tilde{a}_k | \rho | \tilde{a}_k \rangle \quad . \end{aligned}$$

Ist \mathbf{P}_k Projektionsoperator auf den Eigenvektor–Unterraum von \tilde{a}_k , so kann man auch schreiben:

$$w(\tilde{a}_k, \rho) = \text{Sp } (\mathbf{P}_k \rho) \quad .$$

Für den Erwartungswert von $\tilde{\mathbf{A}}$ im ”Zustand” ρ erhält man daraus

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{A}} \rangle_\rho &\equiv \sum_k \tilde{a}_k w(\tilde{a}_k, \rho) = \sum_k \tilde{a}_k \text{Sp } (\mathbf{P}_k \rho) \\ &= \sum_k \text{Sp } (\tilde{a}_k \mathbf{P}_k \rho) = \text{Sp } (\tilde{\mathbf{A}} \rho) \quad , \end{aligned}$$

also

$$\langle \tilde{\mathbf{A}} \rangle_\rho = \text{Sp } (\tilde{\mathbf{A}} \rho) = \text{Sp } (\rho \tilde{\mathbf{A}}) \quad .$$

Beispiele:

1. Strahl von Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}\hbar$. Solch ein System besteht in der Regel aus N unabhängig voneinander (”inkohärent”) erzeugten Teilchen, von denen für jedes einzelne der Spin wie in Kapitel 7 durch eine 2-komponentige Wellenfunktion $\chi = c_+ \chi_+ + c_- \chi_-$ beschrieben wird.

Die allgemeinste hermitesche 2×2 -Matrix mit der Spur 1 hat die Form

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2}(1 + \vec{P} \cdot \vec{\sigma}) \quad , \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & 1 - P_3 \end{pmatrix} \quad , \\ \vec{P} &= (P_1, P_2, P_3) : \quad \mathbf{Polarisationsvektor} \quad , \\ \sigma_j &: \quad \text{Pauli-Matrizen.} \end{aligned}$$

Da $\rho^2 = \frac{1}{4}(1 + \|\vec{P}\|^2 + 2\vec{P} \cdot \vec{\sigma})$ und damit

$$\text{Sp } \rho^2 = \frac{1}{2}(1 + \|\vec{P}\|^2) \leq 1 \quad ,$$

so muß

$$\|\vec{P}\|^2 \leq 1$$

gelten.

$$\text{Für } \|\vec{P}\|^2 = 1 \text{ gilt } \rho^2 = \rho \quad : \quad \text{reiner Zustand!}$$

Die Eigenwerte von ρ sind $\frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{\|\vec{P}\|^2})$.

Sei nun \vec{n} Einheitsvektor, $\vec{n}^2 = 1$. Dann ist

$$\mathbf{S}_n = \vec{n} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}\hbar \vec{n} \cdot \vec{\sigma}$$

Komponente von $\vec{\mathbf{S}}$ in Richtung \vec{n} . \mathbf{S}_n hat die Eigenwerte $\pm \frac{1}{2}\hbar$, da $\mathbf{S}_n^2 = \frac{1}{4}\hbar^2$.

Die Projektionsoperatoren auf die beiden zugehörigen Eigenzustände $\chi_+(\vec{n})$ und $\chi_-(\vec{n})$ sind

$$\mathbf{P}_+(\vec{n}) = \frac{1}{2}(1 + \vec{n} \cdot \vec{\sigma}) \quad , \quad \mathbf{P}_-(\vec{n}) = \frac{1}{2}(1 - \vec{n} \cdot \vec{\sigma}) ;$$

denn $\mathbf{P}_+^2(\vec{n}) = \mathbf{P}_+(\vec{n})$, $\mathbf{P}_-^2(\vec{n}) = \mathbf{P}_-(\vec{n})$, $\text{Sp } (\mathbf{P}_\pm(\vec{n})) = 1$,
 $\mathbf{P}_+(\vec{n}) \cdot \mathbf{P}_-(\vec{n}) = 0$. Es sei χ ein beliebiger Spinor (normiert). Dann

$$\begin{aligned} \chi_+(\vec{n}) &= \mathbf{P}_+(\vec{n})\chi \quad , \\ \chi_-(\vec{n}) &= \mathbf{P}_-(\vec{n})\chi \quad , \\ \mathbf{S}_n \chi_+(\vec{n}) &= \frac{1}{2}\hbar \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \frac{1}{2}(1 + \vec{n} \cdot \vec{\sigma}) = \frac{1}{2}\hbar \mathbf{P}_+(\vec{n})\chi \quad , \\ \mathbf{S}_n \chi_-(\vec{n}) &= \frac{1}{2}\hbar \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \frac{1}{2}(1 - \vec{n} \cdot \vec{\sigma}) = -\frac{1}{2}\hbar \mathbf{P}_-(\vec{n})\chi \quad , \end{aligned}$$

da $(\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^2 = 1$.

Wegen

$$(\vec{n} \cdot \vec{\sigma})(\vec{P} \cdot \vec{\sigma}) = \vec{n} \cdot \vec{P} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{n} \times \vec{P}) \quad ,$$

gilt $\text{Sp } (\vec{n} \cdot \vec{\sigma} \cdot \rho) = \vec{n} \cdot \vec{P}$, und daher

$$\begin{aligned} w_+(\vec{n}) &\equiv \text{Sp } (\mathbf{P}_+(\vec{n})\rho) = \frac{1}{2}(1 + \vec{n} \cdot \vec{P}) \quad , \\ w_-(\vec{n}) &\equiv \text{Sp } (\mathbf{P}_-(\vec{n})\rho) = \frac{1}{2}(1 - \vec{n} \cdot \vec{P}) \quad , \\ \langle \vec{n} \cdot \vec{\mathbf{S}} \rangle_\rho &= \frac{1}{2}\hbar \vec{n} \cdot \vec{P} \quad . \end{aligned}$$

$\vec{n} \cdot \vec{P}$ heißt der Polarisationsgrad des Strahles in Richtung \vec{n} .

Spezialfälle:

- (a) $\vec{P} = 0$: der Strahl ist bezüglich jeder Richtung unpolarisiert.
- (b) $\vec{P} = \vec{n}$: der Strahl befindet sich in einem reinen Zustand und ist vollständig in Richtung \vec{n} polarisiert.
- (c) $\vec{P} = (0, 0, P_3)$: Strahl ist nur in 3-Richtung polarisiert; falls $P_3 = 1$, dann handelt es sich um einen reinen Zustand, alle Spins zeigen nach oben.

Im allgemeinen hängt ρ von den 3 reellen Parametern P_i ab, d.h. man braucht 3 unabhängige Messungen, um ρ zu bestimmen!

2. Ein quantenmechanisches System befinde sich in einem Wärmebad der Temperatur T ; dann ist

$$\rho(\mathbf{H}, T) = \frac{e^{-\mathbf{H}/kT}}{\text{Sp}(e^{-\mathbf{H}/kT})};$$

Herleitung in der Quantenstatistik.

10.7 Unschärfe-Relationen

Bei gegebener Dichte-„Matrix“ ρ sind die mittleren Schwankungen ΔA und ΔB der selbstadjungierten Operatoren \mathbf{A} und \mathbf{B} definiert durch

$$\begin{aligned} \Delta A &= +[\langle (\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle)^2 \rangle]^{1/2} = +[\langle \mathbf{A}^2 \rangle - \langle \mathbf{A} \rangle^2]^{1/2}, \\ \Delta B &= +[\langle (\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle)^2 \rangle]^{1/2} = +[\langle \mathbf{B}^2 \rangle - \langle \mathbf{B} \rangle^2]^{1/2}. \end{aligned}$$

Es sei

$$\rho = \sum_j w_j |u_j\rangle \langle u_j|.$$

Mit \mathbf{A} und \mathbf{B} sind auch $\mathbf{AB} + \mathbf{BA}$ und $i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA})$ selbstadjungiert, d. h. $(u_j, (\mathbf{AB} + \mathbf{BA})u_j)$ und $(u_j, i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA})u_j)$ sind reell.

Aus der Schwarzischen Ungleichung $(\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2) \geq |(\psi_1, \psi_2)|^2$ folgt dann

$$\begin{aligned} (u_j, \mathbf{A}^2 u_j)(u_j, \mathbf{B}^2 u_j) &= (\mathbf{A} u_j, \mathbf{A} u_j)(\mathbf{B} u_j, \mathbf{B} u_j) \\ &\geq |(\mathbf{A} u_j, \mathbf{B} u_j)|^2 \\ &= \left| \frac{1}{2}(u_j, (\mathbf{AB} + \mathbf{BA})u_j) - \frac{i}{2}(u_j, i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA})u_j) \right|^2 \\ &\geq \left| \frac{1}{2}(u_j, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]u_j) \right|^2. \end{aligned}$$

Ersetzt man \mathbf{A} und \mathbf{B} durch

$$\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle, \quad \mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle,$$

so erhält man

$$(u_j, [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 u_j)(u_j, [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 u_j) \geq \left| \frac{1}{2} (u_j, [\mathbf{A}, \mathbf{B}] u_j) \right|^2.$$

Betrachtet man nun $w_j^{\frac{1}{2}}(u_j, [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle] u_j)^{\frac{1}{2}}$ und $w_j^{\frac{1}{2}}(u_j, [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle] u_j)^{\frac{1}{2}}$ als Komponenten von (unendlich dimensionalen) Vektoren, auf die man ebenfalls die Schwarzsche Ungleichung anwenden kann, so folgt:

$$\begin{aligned} & \sum_j w_j(u_j, [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 u_j) \sum_k w_k(u_k, [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 u_k) \\ & \geq \left| \sum_k w_k(u_k, [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 u_k)^{\frac{1}{2}} (u_k, [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 u_k)^{\frac{1}{2}} \right|^2 \\ & \geq \left| \frac{1}{2} \sum_k w_k(u_k, [\mathbf{A}, \mathbf{B}] u_k) \right|^2, \end{aligned}$$

so daß schließlich

$$(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} | \langle [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \rangle |.$$

Dies ist die allgemeine "Unschärfe"-Relation für zwei Operatoren im Zustand ρ .

Beispiel: $\mathbf{A} = \mathbf{P}$, $\mathbf{B} = \mathbf{Q}$, $[\mathbf{P}, \mathbf{Q}] = \frac{\hbar}{i}$, also

$$(\Delta P)(\Delta Q) \geq \frac{1}{2} \hbar.$$

Das Gleichheitszeichen gilt in der Schwarzschen Ungleichung $(\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2) \geq |(\psi_1, \psi_2)|^2$ genau dann, wenn $\psi_2 = \lambda \psi_1$. Angewandt auf $\psi_2 = (\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle) \tilde{u}$, $\psi_1 = (\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle) \tilde{u}$, bedeutet dies

$$(\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle) \tilde{u} = \lambda (\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle) \tilde{u}.$$

Damit ferner aus dem **2. Teil** der obigen Ungleichungen eine Gleichung wird, muß $(\tilde{u}, \mathbf{A} \mathbf{B} \tilde{u}) = -(\tilde{u}, \mathbf{B} \mathbf{A} \tilde{u})$ sein, d. h. λ ist rein imaginär: $\lambda = i\gamma$:

$$(\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle) \tilde{u} = i\gamma (\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle) \tilde{u}, \quad \gamma \text{ reell.}$$

Für gegebene \mathbf{A} und \mathbf{B} ist dies eine Bestimmungsgleichung für \tilde{u} .

Beispiel:

$$\mathbf{A} = \mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{Q} = x, \quad \langle \mathbf{P} \rangle = p_0, \quad \langle \mathbf{Q} \rangle = x_0,$$

Die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - p_0 \right) \tilde{u} = i\gamma(x - x_0) \tilde{u}(x) ,$$

hat die Lösung

$$\tilde{u}(x) = \text{const.} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x} e^{-\frac{\gamma}{2\hbar} (x - x_0)^2} ,$$

d. h. die Gaußschen Wellenpakete haben die Eigenschaft $(\Delta Q)(\Delta P) = \frac{1}{2}\hbar!$

10.8 Weitere Literatur zur Struktur und Interpretation der Quantenmechanik

Neben der schon am Anfang von Kapitel 1 der Vorlesung aufgeführten Literatur sei noch die folgende genannt, die vor allem die Diskussionen berücksichtigt, die es in den letzten Jahren zur Interpretation der Quantenmechanik gegeben hat, insbesondere auch im Zusammenhang mit der sogen. "Bell'schen Ungleichung".

1. Proceedings of the International Symposium "Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology" (1983), ed. by S. Kamefuchi et al., Physical Society of Japan, Tokyo 1984.
2. Fundamental Questions in Quantum Mechanics, ed. by L.M. Roth and A. Inomata, Gordon and Breach, New York etc. 1986.
3. Symposium on the Foundations of Modern Physics, ed. by P. Lahti and P. Mittelstaedt, World Scientific, Singapore 1985.
4. Quantum Concepts in Space and Time, ed. By R. Penrose and C.J. Isham, Clarendon Press, Oxford 1986.
5. Proceedings of the 2nd International Symposium "Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology" (1986) , ed. by M. Namiki et al., Physical Society of Japan, Tokyo 1987.
6. J.S. Bell, Speakable and unspeakable in quantum mechanics, Cambridge University Press, Cambridge etc. 1987.
7. Quantum Implications, Essays in Honour of David Bohm, ed. by B.J. Hiley and F.D. Peat, Routledge and Keagon-Paul, London etc. 1987.
8. D. Bohm, B.J. Hiley and P.N. Kaloyerou, Physics Reports 144(1987)321.
9. Quantum Mechanics Versus Local Realism, The Einstein-Podolsky-Rosen Paradox, ed. by F. Selleri, Plenum Press, New York and London 1988.

Kapitel 11

Störungstheorie zeitabhängiger Prozesse

Die meisten physikalischen Übergänge sind tatsächlich nicht "stationär" sondern laufen in einem endlichen Zeitintervall ab, d.h. man muß die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung bzw. zeitabhängige Operatoren zur Beschreibung des Systems benutzen. Wichtige Beispiele sind:

1. Emission und Absorption von Quanten (Licht etc.),
2. Zerfälle von Teilchen,
3. Streuprozesse.

In der Regel wird die für die betrachteten Vorgänge maßgebliche Wechselwirkung $V(t)$ erst zu einer Zeit $t > -T$, $T \gg 0$, wirksam und ist später für $t > T$ nicht mehr spürbar, d.h. wir haben:

$$V(t) = 0 \quad \text{für} \quad |t| > T \gg 0$$

oder

$$V(t) \equiv V_\varepsilon(t) = e^{-\varepsilon|t|} V \quad \text{mit} \quad \varepsilon > 0$$

wobei im letzten Ausdruck V höchstens polynomial für große $|t|$ anwächst.

11.1 Schrödinger-Bild

Es sei $H = H_0 + V(t)$. Die "infinitesimale" Zeitentwicklung eines Schrödinger-Zustandes $\psi_S(t)$ ist dann gegeben durch:

$$i\hbar \partial_t \psi_S(t) = H \psi_S(t) .$$

Falls H **nicht** von der Zeit t abhängt, so ist die Zeitentwicklung von $\psi_S(t_0)$ zur Zeit t_0 nach $\psi_S(t)$ zur Zeit $t > t_0$ nach Abschnitt 10.1 gegeben durch die unitäre

Transformation:

$$\begin{aligned}\psi_S(t) &= U(t, t_0) \psi_S(t_0) \\ U(t, t_0) &= e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} \\ U(t_0, t_0) &= 1.\end{aligned}$$

Frage: wie sieht $U(t, t_0)$ aus, falls H explizit von der Zeit abhängt: $H = H(t)$?
In diesem Fall läßt sich $U(t, t_0)$ **formal** so bestimmen: Aus $\psi_S(t) = U(t, t_0) \psi_S(t_0)$ folgt $i\hbar \partial_t \psi_S(t) = i\hbar \partial_t U(t, t_0) \psi_S(t_0)$. Der Vergleich mit

$$i\hbar \partial_t \psi_S(t) = H \psi_S(t) = H U(t, t_0) \psi_S(t_0)$$

ergibt für $U(t, t_0)$ die Differentialgleichung:

$$i\hbar \partial_t U(t, t_0) = H U(t, t_0)$$

mit der Anfangsbedingung $U(t_0, t_0) = 1$. Die Differentialgleichung läßt sich **formal** durch eine Reihe für $U(t, t_0)$ lösen: Zusammen mit der Anfangsbedingung ist sie der folgenden **Integralgleichung** für $U(t, t_0)$ äquivalent:

$$U(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0).$$

Die Lösung dieser Integralgleichung läßt sich in Form einer sogenannten "Neumannschen Reihe" angeben: Man setzt

$$\begin{aligned}U^{(0)}(t, t_0) &= 1, \\ U^{(1)}(t, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) U^{(0)}(t_1, t_0), \\ U^{(2)}(t, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_2 H(t_2) U^{(1)}(t_2, t_0), \\ &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_2 H(t_2) \int_{t_0}^{t_2} dt_1 H(t_1).\end{aligned}$$

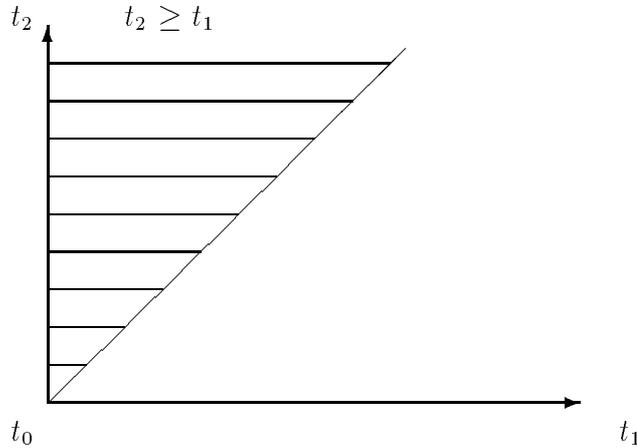
Entsprechend ergibt sich für $U^{(n)}(t, t_0)$:

$$U^{(n)}(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_n H(t_n) U^{(n-1)}(t_n, t_0),$$

so daß

$$U(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t \geq t_n \geq \dots \geq t_1 \geq t_0} dt_n \dots dt_1 H(t_n) \dots H(t_1).$$

Unter dem Integral ist die Reihenfolge der $H(t_i)$ wichtig, da i.a. $H(t_2)H(t_1) \neq H(t_1)H(t_2)$. Der Teilraum, über den integriert wird, sieht für $n = 2$ so aus:



Die Integration über t_1 und t_2 etc. läßt sich durch folgenden Trick symmetrisieren:

Definition:

$$T(H(t_1)H(t_2)) = \begin{cases} H(t_1)H(t_2) & \text{für } t_1 > t_2 \\ H(t_2)H(t_1) & \text{für } t_2 > t_1 \end{cases}$$

Da $T(H(t_1)H(t_2)) = T(H(t_2)H(t_1))$, so gilt:

$$\int_{t_0}^t dt_2 H(t_2) \int_{t_0}^{t_2} dt_1 H(t_1) = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t T(H(t_1)H(t_2)) .$$

Ist $\theta(t)$ die Stufenfunktion

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t > 0, \\ 0 & \text{für } t < 0, \end{cases}$$

so kann man auch schreiben

$$T(H(t_1)H(t_2)) = \theta(t_1 - t_2)H(t_1)H(t_2) + \theta(t_2 - t_1)H(t_2)H(t_1),$$

und allgemein:

$$T(H(t_1) \cdots H(t_n)) = \sum_{\text{Permut.}} \theta(t_{\alpha_1} - t_{\alpha_2}) \cdots \theta(t_{\alpha_{n-1}} - t_{\alpha_n}) H(t_{\alpha_1}) \cdots H(t_{\alpha_n}).$$

Damit erhalten wir für $U(t, t_0)$:

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t \cdots \int_{t_0}^t dt_1 \cdots dt_n T(H(t_1) \cdots H(t_n)) \\ &\equiv T\left(\exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')\right\}\right). \end{aligned}$$

$U(t, t_0)$ ist unitär:

$$U^+(t, t_0)U(t, t_0) = 1 = U(t, t_0)U^+(t, t_0)$$

falls H selbstadjungiert ist.

Plausibilitätsbetrachtung: Es sei $t - t_0 = n\Delta$, n groß, dann ist

$$\begin{aligned} U(t_0 + \Delta, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar}H(t_0)\Delta \approx e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_0)\Delta} && : \text{unitär} \\ U(t_0 + 2\Delta, t_0) &= U(t_0 + 2\Delta, t_0 + \Delta)U(t_0 + \Delta, t_0) \\ &\approx e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_0 + \Delta)\Delta} e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_0)\Delta} && : \text{unitär} \\ &\dots \\ U(t, t_0) &\approx e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_0 + (n-1)\Delta)\Delta} \dots e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_0)\Delta} && : \text{unitär} \end{aligned}$$

11.2 Dirac- oder Wechselwirkungsbild

Dieses, vor allem für die Störungstheorie wichtige "Bild" zur zeitlichen Entwicklung eines quantentheoretischen Systems, wurde von Dirac eingeführt (s. Kap. 10.1): Es sei

$$H(t) = H_0 + V(t),$$

wobei H_0 **nicht** explizit von der Zeit abhängt. Beim Wechselwirkungsbild separiert man den Anteil der Zeitentwicklung von $\psi_S(t)$ ab, der von dem Anteil H_0 des Hamiltonoperators herrührt:

$$\begin{aligned} \psi_I(t) &= e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} \psi_S(t), \\ A_I(t) &= e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} A_S e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}. \end{aligned}$$

Für $V = 0$ hat man

$$\psi_I(t) = \psi_S(t),$$

d.h., falls $V(t) \rightarrow 0$ für $|t| \rightarrow \infty$, so "folgt" (d.h. ohne mathematische Details)

$$\psi_I(t \rightarrow \pm\infty) = \varphi_{aus/ein}, \quad H_0 \varphi_{aus/ein} = E_0^{(aus/ein)} \varphi_{aus/ein}.$$

Es gilt

$$i\hbar \partial_t \psi_I = -H_0 e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} \psi_S(t) + e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} i\hbar \partial_t \psi_S(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} V(t) \psi_S(t) = V_I(t) \psi_I(t),$$

also

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \psi_I &= V_I(t) \psi_I(t) \quad \text{und} \\ \frac{d}{dt} A_I &= \frac{i}{\hbar} [H_0, A_I] + (\partial_t A)_I. \end{aligned}$$

Entsprechend dem Operator $U(t, t_0)$ im Schrödinger-Bild gibt es hier ein $U_I(t, t_0)$ mit der Eigenschaft

$$\psi_I(t) = U_I(t, t_0) \psi_I(t_0), \quad U_I(t_0, t_0) = 1.$$

Falls $V(t)$ nicht explizit von der Zeit abhängt, so hat man (s. Abschnitt 10.1)

$$U_I(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} e^{\frac{i}{\hbar} H t_0} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t_0}.$$

Ist $V(t)$ dagegen zeitabhängig, so verfährt man völlig analog wie im Schrödinger-Bild:

Aus der Differentialgleichung:

$$i\hbar \partial_t U_I(t, t_0) = V_I(t) U_I(t, t_0)$$

folgt die Integralgleichung

$$U_I(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') U_I(t', t_0),$$

und aus ihr die Reihe:

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots dt_n T(V_I(t_1) \cdots V_I(t_n)) \\ &= T \left(\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \right\} \right). \end{aligned}$$

Sie ist der maßgebliche Ausgangspunkt für sehr viele störungstheoretische Rechnungen, indem man sukzessive die Terme mit $n = 1, 2, 3$ etc. berücksichtigt.

11.3 Übergänge 1. Ordnung

Es seien $\varphi_n = \varphi_n(t = 0)$ die stationären Eigenzustände von H_0 : $H_0 \varphi_n = E_n \varphi_n$. Liegt zur Zeit $t = t_0$ der Zustand $\psi_I(t_0)$ vor, so entwickelt sich daraus aufgrund der

”Störung” $V_I(t)$ zur Zeit t der Zustand $\psi_I(t) = U_I(t, t_0)\psi_I(t_0)$. Nimmt man aus der Reihe für $U(t, t_0)$ nur die Terme mit $n = 0$ und 1 mit, so folgt:

$$\psi_I(t) = \psi_I(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t')\psi_I(t_0).$$

Zur Zeit $t_0 = -T$, $T \gg 0$, liege der Eigenzustand φ_n vor: $\psi_I(-T) = \varphi_n$. Dann ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß zur Zeit $t = +T$ der Zustand φ_m vorliegt, durch

$$(\varphi_m, \psi_I(T)) = \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-T}^{+T} dt' (\varphi_m, V_I(t')\varphi_n)$$

gegeben. Da $V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}$, so folgt

$$(\varphi_m, V_I(t)\varphi_n) = e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} (\varphi_m, V(t)\varphi_n)$$

und daher

$$(\varphi_m, \psi_I(T)) = \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-T}^{+T} dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t'} (\varphi_m, V(t')\varphi_n)$$

Dies ist die grundlegende Formel für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit

$$w_{n \rightarrow m}(2T) = |(\varphi_m, \psi_I(T))|^2$$

für die Störungstheorie der ersten Ordnung in $V(t)$. Um die Formel weiter auszuwerten, sind zusätzliche Annahmen zur Form von $V(t)$ notwendig. Zwei wichtige Beispiele seien beschrieben:

11.3.1 Zeitunabhängiges Potential

Falls V nicht explizit von der Zeit abhängt, so läßt sich das Zeitintegral unmittelbar ausführen:

$$\int_{-T}^{+T} dt' e^{i\omega_{nm}t'} = 2 \frac{\sin(\omega_{mn}T)}{\omega_{mn}}, \quad \omega_{mn} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_n).$$

Bei der Berechnung von $w_{n \rightarrow m}(2T)$ braucht man noch die Beziehung

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin^2(xT)}{\pi x^2 T} \right) = \delta(x),$$

die sich so begründen läßt: Es sei $f(x)$ eine Testfunktion. Dann gilt

$$\int_{-a}^{+a} dx \frac{\sin^2(xT)}{x^2 T} f(x) = \int_{-aT}^{+aT} dy \frac{\sin^2(y)}{y^2} f(y/T), \quad y = Tx.$$

Für große T folgt daraus:

$$\dots \approx f(0) \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{\sin^2(y)}{y^2} = f(0) \pi.$$

Daraus erhalten wir für $m \neq n$

$$w_{n \rightarrow m}(2T) = 4\pi \frac{1}{\hbar^2} T \delta(\omega_{mn}) |(\varphi_m, V \varphi_n)|^2$$

Wegen $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$ bekommen wir damit schließlich die Rate

$$?_{n \rightarrow m} = w_{n \rightarrow m}(2T)/(2T) :$$

$$?_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |(\varphi_m, V \varphi_n)|^2.$$

Im allgemeinen steht als Endzustand nicht nur ein einziger Zustand φ_m mit scharfer Energie experimentell zur Verfügung, sondern ein Energieintervall ΔE_m , in dem $\rho(E_m)\Delta(E_m)$ Zustände liegen. Dann beträgt die Gesamtrate

$$\bar{?}_n(E_n) = \int dE_m \rho(E_m) ?_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) |(\varphi_n, V \varphi_n)|^2.$$

Diese Formel wird – nach Fermi – als ”**Goldene Regel**” der 1. Ordnung für die zeitabhängige Störungstheorie bezeichnet. Es sei nochmals betont, daß die 1. Ordnung der Störungstheorie nur Sinn macht, falls die höheren Ordnungen entsprechend vernachlässigt werden können.

11.3.2 Zeitlich periodisches Potential

$V(t)$ habe die Gestalt

$$V(t) = A e^{-i\omega t} + A^+ e^{i\omega t}.$$

Für die Übergangsamplitude ergibt sich daraus ($m \neq n$)

$$(\varphi_n, \varphi_I(T)) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-T}^{+T} dt \left[e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} \langle m | A | n \rangle + e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} \langle m | A^+ | n \rangle \right].$$

Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit ist zu beachten, daß die gemischten Terme beim Quadrieren wegfallen: Für sehr große T gilt nämlich:

$$\int_{-T}^{+T} dt e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} \int_{-T}^{+T} dt' e^{i(\omega_{mn} + \omega)t'} \approx \delta(\omega_{mn} - \omega) \delta(\omega_{mn} + \omega) = 0.$$

Wir haben demnach für große T

$$w_{n \rightarrow m} = 4\pi T \frac{1}{\hbar^2} \left[\delta(\omega_{mn} - \omega) |\langle m | A | n \rangle|^2 + \delta(\omega_{mn} + \omega) |\langle m | A^+ | n \rangle|^2 \right].$$

Für die Rate $?_{n \rightarrow m} = w_{m \rightarrow n} / (2T)$ folgt daraus

$$?_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\delta(E_m - E_n - \hbar\omega) |\langle m | A | n \rangle|^2 + \delta(E_m - E_n + \hbar\omega) |\langle m | A^+ | n \rangle|^2 \right].$$

Wegen $E_m = E_n + \hbar\omega$ beschreibt der Operator A einen Absorptionsprozeß, während A^+ wegen $E_m = E_n - \hbar\omega$ einen Emissionsprozeß für ein Quant der Energie $\hbar\omega$ beschreibt. Die gerade skizzierten Überlegungen sind sehr wichtig für die Absorption und Emission von Strahlung (s. **Abschnitt 16.4 in Schwabl, Quantenmechanik, 4. Aufl.**).

11.4 Potentialstreuung: 1. Ordnung Störungstheorie

Es sei $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ und \tilde{V} ein Potential, an dem die im Anfangs- und Endzustand freien Teilchen gestreut werden, $H = H_0 + \tilde{V}$. Das System sei in einem Volumen $V = L^3$, und die freien Wellenfunktionen

$$\varphi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

genügen periodischen Randbedingungen: $e^{ik_j L} = 1$, d.h. wir haben

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \quad \vec{n} = (n_1, n_2, n_3), \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\begin{aligned} \text{Anfangszustand:} \quad \varphi_{\vec{k}_a} &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_a \cdot \vec{x}}, & E_a &= \frac{\hbar^2 k_a^2}{2m}, \\ \text{Endzustand:} \quad \varphi_{\vec{k}_e} &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{x}}, & E_e &= \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m}. \end{aligned}$$

Für die Übergangsrates $?_{\vec{k}_a \rightarrow \vec{k}_e}$ erhält man:

$$\begin{aligned} ?_{\vec{k}_a \rightarrow \vec{k}_e} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_e - E_a) \left| \langle \vec{k}_e | \tilde{V} | \vec{k}_a \rangle \right|^2 \\ \langle \vec{k}_e | \tilde{V} | \vec{k}_a \rangle &= \frac{1}{V} \int d^3x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}). \end{aligned}$$

Die Anzahl der Zustände im Endzustandsintervall $\Delta k_{1e} \Delta k_{2e} \Delta k_{3e} = \Delta^3 k_e$ ist gegeben durch

$$\Delta^3 n_e = \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta^3 k_e,$$

und die zugehörige Rate durch

$$?_{\vec{k}_a \rightarrow \vec{k}_e} \Delta^3 n_e = \frac{1}{(2\pi)^2 \hbar V} \delta(E_a - E_e) \Delta^3 k_e \left| \int d^3 x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}) \right|^2.$$

Die Teilchenstromdichte \vec{j}_a der einfallenden Teilchen ist hier

$$\vec{j}_a = \frac{1}{V} \frac{\hbar \vec{k}_a}{m},$$

und damit erhalten wir für den 3fach differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\Delta^3 \sigma = \frac{?_{\vec{k}_a \rightarrow \vec{k}_e} \Delta^3 n_e}{|\vec{j}_a|} = \frac{m}{(2\pi \hbar)^2} \frac{1}{|\vec{k}_a|} \delta(E_a - E_e) \Delta^3 k_e \left| \int d^3 x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}) \right|^2.$$

Wegen $d^3 k_e = k_e^2 dk_e d\Omega_e = \frac{m}{\hbar^2} k_e dE_e d\Omega_e$ bekommen wir schließlich ($k_e = k_a$):

$$d^3 \sigma = \frac{m}{(2\pi \hbar)^2} \left| \int d^3 x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}) \right|^2 \delta(E_a - E_e) dE_e d\Omega_e.$$

Die Integration über die Endzustandsenergie E_e ergibt die wichtige Formel

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega_e} = \frac{m}{(2\pi \hbar)^2} \left| \int d^3 x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}) \right|^2.$$

(Der Index (1) soll andeuten, daß es sich lediglich um die 1. Näherung handelt!)

Man sieht, daß $d\sigma^{(1)}/d\Omega_e$ nur vom Impulsübertrag $\vec{q} = \vec{k}_a - \vec{k}_e$ abhängt.

Falls $\tilde{V}(\vec{x}) = \tilde{V}(r)$, so läßt sich das Integral noch weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned} \int d^3 x e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \tilde{V}(r) &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \tilde{V}(r) \int_0^\pi d\theta e^{iqr \cos \theta} \sin \theta \\ &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \tilde{V}(r) \int_{-1}^{+1} dz e^{iqrz} \\ &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty dr r \tilde{V}(r) \sin(qr), \end{aligned}$$

so daß

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega_e} = \left(\frac{4m^2}{q^2 \hbar^4} \right) \left| \int_0^\infty dr r \tilde{V}(r) \sin(qr) \right|^2.$$

Beispiel: Yukawa–Potential:

$$\tilde{V}(r) = g \frac{e^{-\mu r}}{r} .$$

Da $\int_0^\infty dr e^{-\mu r} \sin(rq) = \frac{q}{q^2 + \mu^2}$, so folgt

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega_e} = \left(\frac{2mg}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{(q^2 + \mu^2)^2} .$$

Da

$$\vec{q}^2 = (\vec{k}_a - \vec{k}_e)^2 = 2k_a^2(1 - \cos[\angle(\vec{k}_a, \vec{k}_e)]) ,$$

$$\angle(\vec{k}_a, \vec{k}_e) = \vartheta : \text{ Streuwinkel ,}$$

und $(1 - \cos \vartheta) = 2 \sin^2(\vartheta/2)$, so folgt

$$q^2 = 4k_a^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{8mE_a}{\hbar^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} .$$

Für $\mu = 0$ ergibt sich daher:

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = \frac{g^2}{16E_a^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} .$$

Dies ist die **exakte Rutherford'sche Formel für die Coulomb–Streuung**. Sie ergibt sich also schon in 1. Ordnung Störungstheorie.