Kapitel 1

Quantenphänomene

Gegen Ende des neunzehnten und am Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts wurde eine Reihe von experimentellen Ergebnissen bekannt, für deren Erklärung die Konzepte der klassischen Physik nicht ausreichten. Man sah sich gezwungen, neue Konzepte einzuführen. Dazu gehören die *Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Strahlung*, die *Welleneigenschaften mikroskopischer Teilchen*, und die *Quantisierung physikalischer Grössen*. Wir wollen uns zunächst auf einer phänomenologischen Basis mit diesen Konzepten vertraut machen, um so den Zugang zur Quantentheorie zu finden.

1.1 Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen

1.1.1 Die Strahlung des Schwarzen Körpers

Als Geburtstag der Quantenphysik betrachtet man allgemein den 14.12.1900. An diesem Tag präsentierte Max Planck seine Arbeit über das Frequenzspektrum der Hohlraumstrahlung (des schwarzen Körpers) vor der Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berliner. Klassisch gilt dafür das *Rayleigh-Jeans Gesetz* für die Energiedichte (Energie pro Volumseinheit) im Frequenzintervall $[\omega, \omega+\mathrm{d}\omega]$

$$n(\omega) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3}\,\omega^2 \quad . \tag{1.1}$$

Diese Beziehung erhält man leicht, wenn man stehende Wellen in einem Hohlraum mit reflektierenden Wänden (Volumen $V = L^3$) betrachtet. Die Komponenten des elektrischen Feldes sind dann gegeben durch

$$E_i(\vec{x}) \propto \sin(k_1 x_1)\sin(k_2 x_2)\sin(k_3 x_3) \tag{1.2}$$

$$\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) \qquad n_i = 1, 2, 3, \ldots \quad ,$$

d.h. die mit den Randbedingungen verträglichen Werte des Wellenzahlvektors $\vec{k}$bilden ein diskretes Gitter im $\vec{k}$-Raum. Für den Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenzahl gilt die Vakuumdispersionsrelation $\omega = c|\vec{k}|$. Damit ist die Anzahl der Wellen

im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ gleich der Anzahl dN der Wellenvektor-Punkte in $\frac{1}{8}$der Kugelschale $[k, k + dk]$, dividiert durch das Volumen pro $\vec{k}$ -Punkt

$$dN = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{(\frac{\pi}{L})^3} = \frac{L^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad . \tag{1.3}$$

(Der Faktor $\frac{1}{8}$ folgt aus der Einschränkung auf positive n_i in (1.2), d.h. auf einen Oktanten des $\vec{k}$-Raumes). Da im thermischen Gleichgewicht die Energie für jeden Freiheitsgrad gerade $k_B T$ beträgt (Gleichverteilungssatz) erhält man unter Berücksichtigung der beiden möglichen Polarisationsrichtungen

$$n(\omega) d\omega = 2 \frac{L^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \frac{k_B T}{L^3} = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad . \tag{1.4}$$

Dieses klassische Resultat kann jedoch nicht für alle Frequenzen gelten. Wegen $\int_0^\infty n(\omega)\, d\omega = \infty$ würde der Hohlraum einen unendlichen Energieinhalt besitzen ("Ultraviolett-Katastrophe"). Das Rayleigh-Jeans Gesetz stimmt bei niedrigen Frequenzen recht gut, bei hohen Frequenzen gilt dagegen nach dem empirischen Befund das *Wien'sche Gesetz*

$$\begin{aligned} n(\omega) &= A\omega^3 e^{-g\omega/k_B T} \\ A, g &= const. \quad . \end{aligned} \tag{1.5}$$

Planck entdeckte 1900 eine über den gesamten Frequenzbereich gültige Interpolationsformel, das *Planck'sche Strahlungsgesetz*

$$n(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \tag{1.6}$$

$$\hbar = 1.0545 \cdot 10^{-34}\, Joule \cdot s \quad . \tag{1.7}$$

Planck stellte auch fest, daß man das Strahlungsgesetz (1.6) aus der statistischen Thermodynamik ableiten kann. Er nahm an, daß die Energie einer harmonischen Schwingung ein ganzzahliges Vielfaches eines zur Frequenz der Schwingung proportionalen Energiequantums $\hbar\omega$ ist, d.h.

$$\epsilon_n = n\hbar\omega \quad , \quad n = 1, 2, 3, \ldots \quad . \tag{1.8}$$

Die Konstante $\hbar = h/2\pi$ ist das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Schwingung gerade im n-ten Energiezustand befindet, ist durch den Boltzmann-Faktor $\exp(-\epsilon_n/k_B T)$ bestimmt. Die Berechnung der mittleren Energie im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt dann

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum\limits_n \epsilon_n \exp\left(-\epsilon_n/k_B T\right)}{\sum\limits_n \exp\left(-\epsilon_n/k_B T\right)} \quad . \tag{1.9}$$

Abbildung 1.1: Qualitatives Verhalten des Frequenzspektrums der von einem schwarzen Körper emittierten Strahlung nach dem Rayleigh-Jeans (1.4), dem Wien'schen (1.5) und dem Planck'schen Strahlungsgesetz (1.6)

Der Term im Nenner ist dabei die Zustandssumme $Z \quad (\beta = 1/k_B T)$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n / k_B T} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n(\hbar\omega/k_B T)} = \\ = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \quad . \tag{1.10}$$

Mit

$$\bar{\epsilon} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = \frac{1}{Z} \sum_n \epsilon_n e^{-\epsilon_n \beta} \tag{1.11}$$

folgt

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\hbar\omega}{1 - e^{\hbar\omega/k_B T}} \quad . \tag{1.12}$$

Damit erhalten wir aus (1.4) durch die Substitution $(k_B T) \rightarrow \bar{\epsilon}$ im Zähler gerade

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

d.h. das Planck'sche Strahlungsgesetz (1.6) .

1.1.2 Photoelektrischer Effekt

Das "Wirkungsquantum" Plancks blieb zunächst mysteriös, und die Tragweite dieses Ergebnisses wurde nicht gleich erkannt. Fünf Jahre später legte Einstein seine berühmte

Arbeit "Über einen heuristischen Gesichtspunkt betreffend die Enstehung und Absorption des Lichts" vor. Einstein beschäftigte sich mit dem *lichtelektrischen Effekt*, der 1887 von Hertz entdeckt worden war. Strahlt man Licht mit der Kreisfrequenz ω auf eine Metalloberfläche, so beobachtet man die Emission von Elektronen mit einer maximalen kinetischen Energie von (W_e ... Austrittsarbeit der Elektronen)

$$E_e = \frac{m{v_e}^2}{2} = \hbar\omega - W_e \quad . \tag{1.13}$$

In der klassischen Elektrodynamik ist die Energiestromdichte des Lichts im Vakuum gegeben durch den Poynting-Vektor $\vec{S}$,

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi}(\vec{E} \times \vec{H}) \quad . \tag{1.14}$$

Man würde also klassisch erwarten, daß die Elektronenemission erst nach einiger Zeit einsetzt (sobald genügend Energie übertragen wurde um die Austrittsarbeit zu leisten), aber bei beliebig niedriger Frequenz auftritt. Beobachtet wird aber ein sofortiges Einsetzen der Elektronenemission, aber nur wenn ω größer als die Grenzfrequenz $\omega_0 = W_e/\hbar$ ist. Bei Erniedrigung der Lichtfrequenz unter die Grenzfrequenz tritt keine Elektronenemission mehr auf. Einstein führte zur Erklärung des lichtelektrischen Effektes das Konzept des *"Strahlungsquantums"* (heute nennen wir es *Photon*) ein. Licht besteht aus Quanten mit der Energie $E = \hbar\omega = h\nu$, der Geschwindigkeit c und dem Impuls

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \qquad , \qquad |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad , \tag{1.15}$$

wobei $\vec{k}$ der Wellenvektor der elektromagnetischen Welle ist. Ein auf einer metallischen Oberfläche auftreffendes Photon kann also nur dann ein Elektron aus dem Metall herauslösen, wenn seine Energie $\hbar\omega$ größer als die Austrittsarbeit ist. Die Elektronenemission tritt sofort auf, da die Energieübertragung in einem Elementarakt (Kollision Photon-Elektron) erfolgt.

1.1.3 Compton-Effekt

Durch den 1923 entdeckten Compton-Effekt wird bestätigt, daß ein Lichtquantum auch einen Impuls besitzt. Ein Photon trifft auf ein freies, ruhendes Elektron: Mit der relativistischen Energie-Impulsbeziehung $E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$ lassen sich die Bedingungen für Energie- und Impulserhaltung formulieren als

Energie:

$$\begin{aligned} \hbar\omega + mc^2 &= \hbar\omega' + \sqrt{p'^2c^2 + m^2c^4} \\ \hbar k + mc &= \hbar k' + \sqrt{p'^2 + m^2c^2} \end{aligned} \tag{1.16a}$$

Impuls:

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' + \vec{p}' \tag{1.16b}$$

Abbildung 1.2: Kinematik beim Compton-Effekt

Damit gilt

$$\begin{aligned} mc + \hbar(k - k') &= \sqrt{p'^2 + m^2c^2} \\ \hbar(\vec{k} - \vec{k}') &= \vec{p}' \quad . \end{aligned}$$

Durch Quadrieren beider Beziehungen und Elimination von p' folgt (θ ist der Streuwinkel des Photons, $\vec{k}\vec{k}' = kk' \cos\theta$)

$$k - k' = \frac{\hbar}{mc} kk'(1 - \cos\theta) \tag{1.17}$$

oder wegen $k = 2\pi/\lambda$ für die Änderung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$$\lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{mc} \sin^2\frac{\theta}{2} = 4\pi\lambda_c \sin^2\frac{\theta}{2} \quad . \tag{1.18}$$

Dabei ist $\lambda_c = \hbar/mc = 3.86 \times 10^{-11}$cm die Compton-Wellenlänge des Elektrons.
Hohlraumstrahlung, photoelektrischer Effekt und Compton-Streuung zeigen also deutlich die *Teilcheneigenschaften* der elektromagnetischen Strahlung. Daneben zeigen aber Interferenz- und Beugungsphänomene sehr deutlich ihre *Welleneigenschaften*. Eine entsprechende *Dualität* gilt aber auch für die Teilchen der mikroskopischen Physik, etwa für die Elektronen.

1.2 Welleneigenschaften von Teilchen

1.2.1 Die de Broglie'schen Materiewellen

Im Jahre 1923 stellte Louis *de Broglie*, angeregt durch die Arbeiten von Planck und Einstein und durch Arbeiten seines Bruders Maurice de Broglie über radioaktive Strahlung (Elektronen$\hat{=}\beta$-Strahlung) erstmals die Hypothese auf, daß jedem Teilchen mit der

Geschwindigkeit v und dem Impuls $p = mv$ eine Welle mit der Wellenlänge λ und Kreisfrequenz ω

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad , \quad \omega = \frac{E}{\hbar} \tag{1.19}$$

zugeordnet ist. Diese Beziehungen gelten für das Photon (bzw . das elektromagnetische Feld). Sie werden jetzt als für alle Teilchen gültig angenommen.Wegen der geringen Größe des Wirkungsquantums muß die Teilchenmasse hinreichend klein sein, damit sich eine meßbare Wellenlänge ergibt. Die Phase der Welle

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \exp[\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\,\vec{r} - Et)] \tag{1.20}$$

bewegt sich mit der Phasengeschwindigkeit

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} \quad , \tag{1.21}$$

wobei $k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl der Materiewelle ist. Materiewellen zeigen allerdings im Gegensatz zu elektromagnetischen Wellen bereits im Vakuum Dispersion. Für ein kräftefreies Teilchen gilt

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{1.22}$$

und daher

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad . \tag{1.23}$$

Die Phasengeschwindigkeit einer Materiewelle ist daher auch im Vakuum eine Funktion von k

$$v_{ph} = \frac{\omega(k)}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \quad , \tag{1.24}$$

d.h. Wellen mit verschiedener Wellenzahl haben verschiedene Phasengeschwindigkeiten. Die Energieänderung dE eines durch die Kraft $\vec{F}$ längs des Weges d$\vec{s}$ bewegten Teilchens ist

$$dE = \vec{F} d\vec{s} = \frac{d\vec{p}}{dt} d\vec{s} = d\vec{p} \frac{d\vec{s}}{dt} = \vec{v}\, d\vec{p} \quad . \tag{1.25}$$

Damit gilt

$$v = \frac{dE}{dp} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{d\omega(k)}{dk} = v_g \quad . \tag{1.26}$$

Die Teilchengeschwindigkeit ist daher durch die Gruppengeschwindigkeit der Materiewellen gegeben.
Die Hypothese de Broglie's wurde bereits wenige Jahre später durch Experimente von *Davisson und Germer* (Beugung von Elektronen an einem Kristall) bestätigt.

1.2.2 Beugung von Materiewellen

Die ersten Beugungsexperimente an Kristallen wurden 1912 auf Anregung von Max von Laue durch Friedrich und Knipping mit monochromatischen Röntgenstrahlen ausgeführt, die theoretische Interpretation wurde im Jahre darauf durch Max von Laue gegeben. Davisson und Germer wandten das Laue'sche Verfahren zur Röntgenbeugung auf die Beugung von Elektronenstrahlen an. Dabei werden die Gitterebenen eines Einkristalls als ebene Beugungsgitter verwendet. Betrachten wir einen Kristall, in dem die Atomlagen durch

$$\vec{R}_l \;=\; l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \quad , \quad l_j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{1.27}$$

gegeben sind. Die einfallenden Röntgenstrahlen werden durch eine ebene Welle gemäß (1.19) und (1.20) mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ beschrieben

$$\Psi \propto e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \quad . \tag{1.28}$$

Diese Welle wird von den einzelnen Atomen elastisch und sphärisch gestreut, d.h. jedes Atom wird zum Ausgangspunkt von Kugelwellen mit der Wellenzahl $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$. Die in einem Punkt $P(\vec{r})$ eintreffende Strahlung ergibt sich aus der Summe der von den einzelnen Atomen elastisch gestreuten Partialwellen mit $\vec{k}' \,||\, \vec{r}$. Die Phasendifferenz zwischen den von verschiedenen Atomen gestreuten Partialwellen kann aus der Weglängendifferenz berechnet werden (siehe Abb .1 .3). Es folgt mit $k = k'$, $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$ für die von $\vec{R}_l$ ausgehende Partialwelle

$$\Psi_l \;\propto\; e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\Delta\vec{k}\vec{R}_l} e^{-i\omega t} \tag{1.29}$$

und die in die Richtung $\vec{r}/r$ gestreute Gesamtintensität ist gegeben durch

$$I \;=\; |A|^2 \;=\; |\sum_l \Psi_l|^2 \quad \propto \quad |\sum_l \exp(i\Delta\vec{k}\vec{R}_l)|^2 \quad . \tag{1.30}$$

Schreiben wir die Wellenvektoren in einem neuen Koordinatensystem $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$, das so definiert ist, daß $\vec{a}_i\vec{b}_j = \delta_{ij}$ gilt. Mit $\Delta\vec{k} = \Delta k_1\vec{b}_1 + \Delta k_2\vec{b}_2 + \Delta k_3\vec{b}_3$ wird die Summe in (1.30) zu einem Produkt dreier geometrischer Reihen

$$\begin{aligned} \Delta\vec{k}\vec{R}_l = (\Delta k_1\vec{b}_1 + \Delta k_2\vec{b}_2 + \Delta k_3\vec{b}_3)(l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3) \\ = \Delta k_1 l_1 + \Delta k_2 l_2 + \Delta k_3 l_3 \end{aligned} \tag{1.31}$$

$$A \;=\; A_1 A_2 A_3 \tag{1.32a}$$

$$A_j \;\propto\; \sum_{l_j=0}^{N_j-1} e^{i\Delta k_j l_j} \;=\; \frac{1 - e^{iN_j\Delta k_j}}{1 - e^{i\Delta k_j}} \tag{1.32b}$$

und für die Streuintensität folgt

$$I \;=\; I_1 I_2 I_3 \tag{1.33a}$$

mit

$$I_j \;=\; A_j A_j^* \;\propto\; \frac{\sin^2(\frac{N_j\Delta k_j}{2})}{\sin^2(\frac{\Delta k_j}{2})} \quad . \tag{1.33b}$$

Abbildung 1.3: Streuung einer Materiewelle an einem Kristallgitter

Die Intensität I_j ist in Abb. 1. 4 schematisch dargestellt. Die Δk_j sind die Koordinaten der Änderung $\Delta\vec{k}$ des Wellenzahlvektors und damit der Streurichtung $\vec{r}$. Wir finden also, daß die Streuintensität in bestimmten, durch die Bedingung $\Delta k_j = 2\pi p_j$ (p_j ganze Zahlen) definierten Raumrichtungen konzentriert ist. Die Schnittpunkte dieser Richtungen mit einer photographischen Platte definieren eine Serie von Beugungsflecken. Es folgt aus (1.33a) und (1.33b) daß diese Beugungsflecken umso diffuser sind, je kleiner der Kristall ist. (Anmerkung: Die Δk_j müssen noch die Bedingung $k = k'$ und damit $\Delta\vec{k}(\Delta\vec{k} - 2\vec{k})$=0 erfüllen.)

Die Experimente von Davisson und Germer haben gezeigt, daß die Beugung von Elektronen an einem Kristall der Laue'schen Theorie genügt, wenn man den Wellenvektor $\vec{k}$ und die Wellenlänge λ der Elektronen über die de-Broglie Beziehung $p = h/\lambda$, $p = \hbar k$ bestimmt. Ändert man die Geschwindigkeit der Elektronen, dann ändern sich nur die Abmessungen der Beugungsbildes.

Das Elektron hat also *Wellencharakter*. Die Teilchen-Welle Dualität äußert sich darin, daß auch im mikroskopischen Bereich der Teilchenbegriff qualitativ gültig ist. Man denke etwa an den Millikan-Versuch (Quantisierung der Elektronenladung) sowie Streu- und Stoßexperimente zwischen mikroskopischen Teilchen.

Abbildung 1.4: Intensitätsverteilung der an einem Kristall gebeugten Elektronen

1.3 Quantisierung physikalischer Größen

1.3.1 Diskrete Energie-Niveaus

Das von Rutherford 1911 auf Grund der damals vorliegenden Information formulierte Atommodell sah Elektronen vor, die planetenartig um einen positiv geladenen Kern kreisen. Der Elektronenumlauf auf gekrümmten Bahnen ist eine beschleunigte Bewegung, so daß nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik die Elektronen wie ein Hertz'scher Dipol Energie abstrahlen und spiralenförmig in den Kern fallen müssen. Dies würde zu einem kontinuierlichen Emissionsspektrum der Atome führen. Tatsächlich zeigten spektroskopische Experimente dagegen diskrete Emissionslinien, die beim Wasserstoff-Atom etwa der verallgemeinerten *Balmer-Formel*

$$\hbar\omega_{nm} = Ry(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}) \tag{1.34}$$

Ry...Rydberg-Konstante
n, m ...natürliche Zahlen

genügen. Auch das *Frank-Hertz-Experiment* von 1913 zeigt deutlich die Existenz diskreter Energieniveaus in Atomen: in einer mit Quecksilberdampf gefüllten Röhre werden die aus der Kathode emittierten Elektronen zunächst durch die Spannung zwischen Kathode und Gitter beschleunigt und müssen dann eine kleine Gegenspannung durchlaufen, bevor sie die Anode erreichen. Trägt man den Elektronenstrom I als Funktion der Beschleunigungsspannung V auf (Abb. 1.5), so findet man, daß etwa alle 4.9V der Strom zusammenbricht: bei 4.9V ist die kinetische Energie der Elektronen am Gitter so groß, daß die Hg-Atome

Abbildung 1.5: Versuchsaufbau und Strom- Spannungscharakteristik beim Frank-Hertz-Versuch

in einen angeregten Zustand übergeführt werden können; bei 9.8V erfolgt die Anregung bereits auf halbem Wege, usw. . Das Experiment zeigt deutlich die Existenz diskreter Energieniveaus in Atomen.
Zur Erklärung dieses Sachverhalts führte *Bohr* 1913 seine *Quantisierungsbedingung* ein:
(a) Es gibt Elektronenbahnen, in denen keine Energie abgestrahlt wird.
(b) Diese strahlungsfreien Bahnen sind jene klassischen Bahnen, die die Quantisierungsbedingung

$$\oint p\,dr \;=\; 2\pi\hbar n \tag{1.35}$$

erfüllen. Mit $p = 2\pi\hbar/\lambda$ folgt aus (1.35) $\oint dr = n\lambda$; der Umfang der stationären Bahnen ist also gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Elektronenwellenlänge.
(c) Beim Übergang von einem strahlungsfreien Zustand mit der Energie E_1 in einen anderen mit der Energie E_2 ist die Frequenz der emittierten Strahlung $\omega = (E_1 - E_2)/\hbar$.
Mit Hilfe der Bohr'schen Quantenbedingung läßt sich zwar die Balmer-Formel ableiten, die Bedingung ist jedoch nur ein ad-hoc Postulat.

1.3.2 Drehimpuls-Quantisierung, Richtungsquantisierung, Spektralzerlegung

Stern und Gerlach beobachteten 1922 den Durchgang eines Strahles paramagnetischer Atome durch ein stark inhomogenes Magnetfeld (siehe Abb . 1.6). Die auf das magnetische Moment der Atome wirkende Kraft ist dann ($B_z \gg B_x, B_y$; $\frac{\partial B_z}{\partial z} \gg \frac{\partial B_z}{\partial x}$, $\frac{\partial B_z}{\partial y}$)

$$\vec{F} \;=\; \nabla(\vec{\mu}\vec{B}) \;\simeq\; \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}\,\vec{e}_z \quad . \tag{1.36}$$

Diese Kraft lenkt die Atome in z-Richtung ab. Da die Richtungen der magnetischen Momente im Strahl zunächst isotrop verteilt sind, würde man eine breite, kontinuierliche

Abbildung 1.6: Versuchsaufbau beim Stern-Gerlach Effekt und Intensitätsverteilung der Ag-Atome nach Durchlaufen eines inhomogenen Magnetfeldes

Auffächerung des Atomstrahls im Feld erwarten. Tatsächlich findet man eine Aufspaltung in eine diskrete Anzahl von Strahlen, bei Wasserstoff- oder Silber-Atomen in zwei Teilchenstrahlen. Es sind also nur wenige *diskrete Orientierungen* des magnetischen Moments gegenüber der Feldrichtung erlaubt. Die beim Stern-Gerlach Versuch beobachtete *Richtungsquantisierung* ist nicht auf das magnetische Moment beschränkt. Statt Elektronenstrahlen in einem inhomogenen Magnetfeld können wir etwa den Durchgang von Photonen durch einen Analysator diskutieren.
Wir betrachten folgendes Experiment: eine monochromatische, zirkular polarisierte Lichtwelle trifft auf einen Analysator, der nur in x-Richtung polarisiertes Licht durchläßt. Nach der klassischen Beschreibung ist die linear polarisierte Welle von der Form (Polarisationsvektor $\vec{e}_p$)

$$\vec{E}(\vec{r},t) \;=\; E_0 \vec{e}_p e^{i(kz-\omega t)} \quad , \tag{1.37}$$

nach dem Durchgang durch den Analysator gilt

$$\vec{E}'(\vec{r},t) \;=\; E_0' \vec{e}_x e^{i(kz-\omega t)} \tag{1.38}$$

mit $E_0' = E_0 \;\cos\Theta, \cos\Theta = \vec{e}_p \vec{e}_x$. Für die Intensität gilt $I' = I\cos^2\Theta$.
Wie liegen die Verhältnisse, wenn die Intensität so schwach ist, daß die Photonen einzeln registriert werden? Der Fall, daß ein "Teil eines Photons" den Analysator passiert, ist ausgeschlossen. Entweder das Photon passiert den Analysator, oder es wird vollständig absorbiert. Für eine große Anzahl N von Photonen entspricht das Resultat dem klassischen Ergebnis: $N\cos^2\Theta$ Photonen werden nach dem Analysator registriert. Wir folgern daraus

(1) Eine quantenmechanische Messung kann nur bestimmte Ergebnisse liefern, die den "Eigenzuständen" des Meßgerätes entsprechen. In unserem Experiment sind die möglichen Meßergebnisse "Durchgang des Photons" oder "Absorption im Analysator".

(2) In diesem Experiment sind die "Eigenzustände" gegeben durch $\vec{e}_p = \vec{e}_x$ oder $\vec{e}_p = \vec{e}_y$. Wenn sich das Teilchen vor der Messung in einem dieser "Eigenzustände" befindet, dann ist das Ergebnis der Messung gewiß.

(3) Wenn der Zustand vor der Messung beliebig ist kann nur die Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden, einen der Eigenzustände zu messen. Für einen beliebigen Polarisationsvektor $\vec{e}_p$ gilt offenbar

$$\vec{e}_p \;=\; \vec{e}_x \cos\Theta \;+\; \vec{e}_y \sin\Theta \quad . \tag{1.39}$$

Die Wahrscheinlichkeit, bei der Messung als Ergebnis einen der Eigenzustände zu erhalten, ist durch das Quadrat des Koeffizienten des entsprechenden Zustands in der obigen Zerlegung gegeben. Für jedes Photon ist die Wahrscheinlichkeit, den Analysator zu passieren $\cos^2\Theta$, die Wahrscheinlichkeit für die Absorption ist $\sin^2\Theta$. Die Summe dieser Wahrscheinlichkeiten ist $\cos^2\Theta + \sin^2\Theta = 1$. Das ist das *Prinzip der Spektralzerlegung eines Zustandes* nach den Eigenzuständen der Meßapparatur.

(4) Nach dem Durchgang durch den Analysator ist das Photon sicherlich parallel $\vec{e}_x$ polarisiert, das Photon befindet sich somit in einem Eigenzustand des Meßapparats. Die Messung bewirkt also einen abrupten Wechsel im Zustand des Teilchens. Die Messung stört also das untersuchte System in einer fundamentalen Weise.

(5) Die klassischen Meßergebnisse ergeben sich als Mittelwerte einer Vielzahl von quantenmechanischen Messungen.

Diese Überlegungen zeigen also deutlich einen Zusammenhang zwischen Welleneigenschaften und einem statistischen Charakter des quantenmechanischen Meßprozesses auf.

1.4 Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Nach der Hypothese von de Broglie kommen Teilchen auch Welleneigenschaften zu. Zur Beschreibung der Beugung von Elektronen (Photonen) an einem Gitter kann man diese als freie ebene Welle gemäß

$$\Psi(\vec{r},t) = C e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \qquad , \quad \omega = \frac{E}{\hbar} \quad , \qquad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \tag{1.40}$$

ansetzen. Wir wollen uns nun der physikalischen Bedeutung der Wellenfunktion zuwenden. Dazu betrachten wir ein vereinfachtes Beugungsexperiment: ein monochromatischer Elektronenstrahl fällt auf eine Blende mit einem Doppelspalt. Öffnet man zunächst nur jeweils einen Spalt, dann registriert man die Verteilungen $\varrho_1(\vec{r})$ bzw. $\varrho_2(\vec{r})$ auf dem Schirm. Öffnet man dagegen beide Spalte, dann erhält man ein Interferenzbild das der Gl. (1.33a) und (1.33b) genügt, die Interferenzmaxima liegen dort, wo die Weglängendifferenz der Elektronenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Elektronenwellenlänge ist.

Abbildung 1.7: Doppelspalt-Versuch

Es handelt sich dabei allerdings nicht ausschließlich um ein reines Beugungsphänomen. Jedes Elektron (Photon) hinterläßt auf dem Detektor eine genau lokalisierbare Spur; verschiedene (unabhängige) Elektronen werden an verschiedenen Punkten registriert. Eine große Anzahl von Elektronen verteilt sich auf dem Detektor so wie es nach dem Beugungsgesetz (1.33a) und (1.33b) zu erwarten ist. Wir haben es also mit einem *statistischen Problem* zu tun.
Es handelt sich aber *nicht* um einen *klassischen Zufallsprozeß*: verschließen wir einen Spalt (1 oder 2), dann erhalten wir Verteilungen $\varrho_1(\vec{r})$, $\varrho_2(\vec{r})$, die nicht das geringste Zeichen von Interferenz zeigen. Man könnte versuchen, das Interferenzphänomen durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen (Photonen, . . .) zu erklären. Eine derartige Interpretation würde zu folgender Voraussage führen: wenn die Intensität der Quelle (d.h. die Zahl der in der Zeiteinheit emittierten Teilchen) soweit reduziert wird, daß sie den Schirm einzeln passieren, dann verschwindet die Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Damit müßte aber auch das Interferenzbild verschwinden. Das Wellenbild sagt dagegen voraus, daß die Intensität der Interferenzstreifen abnimmt, diese aber nicht verschwinden. Dies wird auch beobachtet.
Aus diesen Überlegungen zum Doppelspalt-Versuch folgern wir:

- Die Existenz von Interferenzbildern schließt ein rein korpuskulares Bild aus.
- Die Elektronen (Photonen) können einzeln registriert werden; es handelt sich also um unabhängige Ereignisse. Ein reines Wellenbild ist daher nicht akzeptabel.
- Wir können messen, durch welchen Spalt ein Elektron gegangen ist, und die Elektronen in zwei Mengen teilen: in jene, die durch "1", und jene, die durch "2" gegangen sind.

- Für alle Elektronen, die durch "1" gegangen sind läuft alles ab, als ob "2" verschlossen wäre, ihre Verteilung ist $\varrho_1(\vec{r})$.
- Klassisch müßte das Resultat mit zwei offenen Spalten die Summe $\varrho_1(\vec{r}) + \varrho_2(\vec{r})$ ergeben. Das stimmt jedoch nicht, es zeigt sich sogar, daß Orte, die bei nur einem offenen Spalt von Elektronen erreicht werden, bei zwei offenen Spalten nicht mehr erreicht werden können.

Die Physik ist allerdings kohärent:

- Wenn man *mißt*, durch welchen Spalt ein jedes Elektron gegangen ist, dann erhält man tatsächlich die Verteilung $\varrho_1(\vec{r}) + \varrho_2(\vec{r})$, also keine Interferenzen. Das ist aber ein anderes Experiment!
- Umgekehrt: stellt man Interferenzen fest, dann läßt sich die Frage "Ging ein Elektron durch '1' oder '2' ?" nicht mehr entscheiden.

Man kann also nicht *gleichzeitig* Interferenzen beobachten und feststellen, durch welchen Spalt jedes Elektron gegangen ist.
Daraus ziehen wir also zwei wichtige Folgerungen:

(1) Wenn man *nicht* mißt durch welchen Spalt die Elektronen gehen, können die von den beiden Spalten ausgehenden Materiewellen der Elektronen miteinander interferieren; nach einer solchen Messung können sie es nicht mehr. Die Elektronen werden durch die Messung *"gestört". In der Quantentheorie muß die Beeinflussung des Systems durch den Meßprozeß berücksichtigt werden.*
Man kann insbesondere nicht gleichzeitig komplementäre Größen wie Ort und Impuls messen: Bestimmt man den Impuls der Elektronen aus dem Interferenzbild, dann geht die Information über den Ort (Durchgang durch 1 oder 2) verloren. Bestimmt man den Ort (1 oder 2) dann ist der Impuls unbestimmt (kein Interferenzbild).

(2) Angesichts dieser Experimente verliert der Begriff einer Trajektorie (Elektronenbahn) jeden Sinn.

Dies führt zum Konzept der *Teilchen-Welle Dualität:*

(1) Teilchen und Wellenaspekt sind untrennbar. Elektromagnetische Strahlung und materielle Teilchen verhalten sich einmal wie ein Strom von Teilchen, ein mal wie eine Welle. Das Wellenbild erlaubt, die Wahrscheinlichkeit der Manifestation eines Teilchens zu berechnen.

(2) Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte beträgt $|\Psi(\vec{r},t)|^2$

(3) Voraussagen über das Verhalten von Teilchen haben nur Wahrscheinlichkeitscharakter.

Kapitel 2

Wellenmechanik

Im Jahre 1925 wurde Schrödinger erstmals mit den Hypothesen de Broglie's konfrontiert. Gestützt auf seine mathematische Kompetenz auf dem Gebiet der partiellen Differentialgleichungen, entwickelte er in kurzer Zeit seine Theorie, die damals als 'Wellenmechanik' bekannt wurde. Gleichzeitig entwickelten Heisenberg, Born und Jordan in Göttingen und Dirac in Cambridge ihre 'Matrizenmechanik' - die Äquivalenz beider Formalismen wurde bereits ein Jahr später nachgewiesen. Wir werden hier Schrödingers Wellenmechanik zum Einstieg benützen und auf die Konzepte Heisenbergs und Diracs später zurückkommen. Die Etappen bei der Entwicklung der Theorie sind dabei folgende:

- Wir müssen zunächst eine mathematische Beschreibung des quantenmechanischen Systems finden (so wie in der Newton'schen Mechanik ein Massenpunkt zu jeder Zeit t durch seine Lage $\vec{r}(t)$ und seinen Impuls $\vec{p}(t)$ beschrieben wird).

- Wir müssen die Gleichung finden, die die zeitliche Entwicklung des Systems bestimmt - analog zur Newton'schen Bewegungsgleichung.

- Wir müssen Gesetzmäßigkeiten definieren, die es uns erlauben, von der mathematischen Beschreibung des Systems zu physikalisch meßbaren Größen überzugehen.

2.1 Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger'sche Wellenmechanik beruht auf folgenden Prinzipien:

- Der Zustand eines quantenmechnischen Systems ist durch seine komplexe Wellenfunktion $\psi(\vec{r},t)$ beschrieben. Die physikalische Interpretation der Wellenfunktion ist, daß die Wahrscheinlichkeit, das durch die Wellenfunktion beschriebene Teilchen zur Zeit t im Volumselement d^3r um $\vec{r}$ zu finden, durch

$$P(\vec{r},t)d^3r = |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r \tag{2.1}$$

  gegeben ist. Man sagt auch, das Absolutquadrat der Wellenfunktion $|\psi(\vec{r},t)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\vec{r},t)$ an. Die Wellenfunktion $\psi(\vec{r},t)$ selbst bestimmt die
  Wahrscheinlichkeitsamplitude am Ort $\vec{r}$.

- Für ein freies Teilchen (d.h. für ein Teilchen, auf das keinerlei Kräfte wirken) ist die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi(\vec{r},t) \tag{2.2}$$

  bestimmt. Dabei ist $\triangle$ der Laplace-Operator, in kartesischen Koordinaten $\triangle = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Die Schrödinger-Gleichung hat folgende Eigenschaften:

  - Sie ist eine Differentialgleichung 1.Ordnung in der Zeit. Damit ist $\psi(\vec{r},t)$ durch die Anfangsbedingung $\psi(\vec{r},0)$ vollständig bestimmt.
  - Sie ist linear in ψ. Damit stellen beliebige Linearkombinationen von Lösungen wieder Lösungen der Schrödinger-Gleichung dar. Das ist das Superpositionsprinzip.
  - Sie ist homogen. Damit ist die Bedingung erfüllt, daß die Normierung der Wellenfunktion, d.h.

$$\int |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = 1 \qquad , \tag{2.3}$$

    erhalten bleibt. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, ist eins und muß erhalten bleiben. Gleichung (2.3) drückt auch eine wesentliche Bedingung an die Lösung der Schrödinger-Gleichung aus: die Wellenfunktion muß quadratisch integrierbar sein. Wir bilden die zeitliche Ableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\vec{r},t)$ und berücksichtigen die Schrödinger-Gleichung:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r},t) &= \frac{\partial\psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}\psi(\vec{r},t) + \psi^*(\vec{r},t)\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} \\
&= \frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\left[(\triangle\psi^*)\psi - \psi^*\triangle\psi\right] \qquad (2.4) \\
&= -\vec{\nabla}\left[\frac{\hbar}{2im}(\psi^*\vec{\nabla}\psi - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi)\right] \qquad .
\end{aligned}$$

Der Ausdruck

$$\vec{j}(\vec{r},t) = \frac{\hbar}{2im}(\psi^* \vec{\nabla}\psi - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi) \tag{2.5}$$

muß als Wahrscheinlichkeitsstromdichte interpretiert werden, denn wir sehen, daß für die Wahrscheinlichkeitsdichte eine Kontinuitätsgleichung wie für eine inkompressible Flüssigkeit gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r},t) + \vec{\nabla}\vec{j}(\vec{r},t) = 0 \qquad . \tag{2.6}$$

Für jedes endliche Volumen entspricht die Änderung der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in diesem Bereich zu finden, dem Fluß der Wahrscheinlichkeitsstromdichte durch die Oberfläche dieses Bereichs (Gauß'scher Integralsatz)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\int\limits_V P(\vec{r},t)d^3r &= -\int\limits_V \vec{\nabla}\vec{j}(\vec{r},t)d^3r \\ &= -\oint\limits_{\partial V} \vec{j}(\vec{r},t)d\vec{f} \qquad , \end{aligned} \tag{2.7}$$

wobei ∂V der Rand des Volumens V ist. Erstreckt man das Integral über den gesamten Raum dann gilt, da für quadratisch integrierbare Wellenfunktionen die Wahrscheinlichkeitsstromdichte auf der unendlich fernen Oberfläche verschwindet,

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_{R^3} P(\vec{r},t)d^3r = \frac{\partial}{\partial t}\int\limits_{R^3} |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = 0 \qquad , \tag{2.8}$$

d.h. die Normierung bleibt für alle Zeiten erhalten.

– Sie ist eine Wellengleichung. Wir sehen unmittelbar, daß

$$\psi(\vec{r},t) = Ce^{\frac{i}{\hbar}\left(\vec{p}\vec{r} - \frac{p^2}{2m}t\right)} \tag{2.9}$$

eine Lösung ist. Gleichung (2.9) beschreibt eine ebene Welle mit einer durch die Beziehung

$$\hbar\omega = \frac{p^2}{2m} \tag{2.10}$$

bestimmten Frequenz.
Damit taucht aber bereits die erste Schwierigkeit auf: die zur Gleichung (2.9) gehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung $|\psi(\vec{r},t)|^2 = C^2$ ist räumlich homogen. Die Normierungsbedingung (2.3) ist daher nur erfüllbar, wenn wir uns das Teilchen in einer Box mit einem endlichen Volumen V eingeschlossen denken. In diesem Fall folgt $C = V^{-1/2}$.
Normierbare Zustände erhält man durch Überlagerung ebener Wellen

$$\psi(\vec{r},t) = \int \varphi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}\left(\vec{p}\vec{r} - \frac{p^2}{2m}t\right)} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \qquad . \tag{2.11}$$

Gleichung (2.11) beschreibt ein Wellenpaket.

2.2 Wellenpakete, Wahrscheinlichkeitsverteilung für Ort und Impuls

2.2.1 Wellenpaket

Für die ebene Welle (2.9) ist der Impuls $\vec{p}$ eindeutig bestimmt, dafür ist der Ort des Teilchens völlig unbestimmt. Für ein Wellenpaket (2.11) liegt dagegen eine Verteilung von möglichen Impulswerten vor. Wir müssen uns allgemein die Frage stellen, welche Gesetzmäßigkeiten für die Wahrscheinlichkeitsverteilung für Ort und Impuls eines durch ein Wellenpaket beschriebenen Teilchens gelten. Betrachten wir der Einfachheit halber ein eindimensionales Gauß'sches Wellenpaket mit

$$\varphi(p) = A \exp\left[-(p-p_0)^2 \frac{d^2}{\hbar^2}\right] \tag{2.12}$$

(die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ist trivial). Damit gilt

$$\begin{aligned}
\psi(x,t) &= \frac{A}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int dp \quad \underbrace{\exp\left(-(p-p_0)^2 d^2/\hbar^2\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\left(px - \frac{p^2}{2m}t\right)\right)}_{\exp\Big(-p^2 \underbrace{\left(\frac{d^2}{\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)}_{\equiv a} + 2p \underbrace{\left(\frac{p_0 d^2}{\hbar^2} + \frac{ix}{2\hbar}\right)}_{\equiv b} - \underbrace{\frac{{p_0}^2 d^2}{\hbar^2}}_{\equiv c} \Big)} \\
&= \frac{A}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int dp \exp\left(-a\left(p - \frac{b}{a}\right)^2 + \frac{b^2}{a} - c\right) \\
&\qquad \left(\text{N.B.} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) \\
&= \underline{\frac{A}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{a} - c\right)} \quad , \qquad (2.13) \\
|\psi(x,t)|^2 &= \frac{A^2}{2\pi\hbar} \frac{\pi}{|a|} \exp\left\{2\mathrm{Re}\left(\frac{b^2 - ac}{a}\right)\right\} \quad . \qquad (2.14)
\end{aligned}$$

Einsetzen für den Exponenten aus (2.14) führt auf

$$2\mathrm{Re}\{(b^2 - ac)a^*\}/|a|^2 = -\frac{(x - v_0 t)^2}{2d^2(1 + \triangle^2)}$$

$$\text{mit} \qquad v_0 = \frac{p_0}{m} \quad , \qquad \triangle = \frac{t\hbar}{2md^2} \quad ,$$

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{A^2}{2\pi\hbar} \quad \frac{\pi\hbar^2}{d^2\sqrt{1+\triangle^2}} \quad \exp\left\{-\frac{(x - v_0 t)^2}{2d^2(1+\triangle^2)}\right\} \quad . \tag{2.15}$$

Die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,t)|^2 dr = \frac{A^2\hbar}{2\sqrt{1+\triangle^2}} \quad \frac{\sqrt{\pi}}{d^2}\sqrt{2d^2(1+\triangle^2)} = \frac{A^2\hbar\sqrt{\pi}}{\sqrt{2d^2}} = 1$$

führt auf

$$\begin{aligned} A^2 &= \frac{\sqrt{8\pi d^2}}{2\pi\hbar} \\ A &= \frac{\sqrt[4]{8\pi d^2}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \qquad . \end{aligned} \tag{2.16}$$

(2.15) wird somit zu

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1+\triangle^2)}} \exp\left\{-\frac{(x-v_0t)^2}{2d^2(1+\triangle^2)}\right\} \qquad . \tag{2.17}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist also auch im Ortsraum eine Gauß'sche Verteilung, ihr Maximum bewegt sich mit der Gruppengeschwindigkeit $v_0 = p_0/m = \frac{\partial E}{\partial p}|_{p=p_0}$ wie ein klassisches Teilchen, während die einzelnen superponierten ebenen Wellen die Phasengeschwindigkeit $v_{ph} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m}$ besitzen. Die Größe $\triangle$, die die Breite des Wellenpakets im Ortsraum angibt, nimmt mit der Zeit zu: das Wellenpaket 'fließt auseinander', seine Lokalisierung nimmt ab.

Abbildung 2.1: Zeitliche Entwicklung eines Wellenpakets (schematisch)

2.2.2 Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Ort eines Teilchens

Berechnen wir weiter Mittelwert und Schwankungsquadrat für den Ort eines Teilchens mit der durch (2.17) gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$\begin{aligned} < x > &= \int_{-\infty}^{\infty} x|\psi(x,t)|^2 dr \\ &= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} (x - v_0 t)|\psi(x,t)|^2 dx}_{0, \text{da } \psi \text{ gerade Fkt. in } (x - v_0 t)} + v_0 t \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,t)|^2 dx}_{1} = v_0 t \quad , \end{aligned} \tag{2.18}$$

$$(\triangle x)^2 = < (x - < x >)^2 > = \int_{-\infty}^{\infty} (x - v_0 t)^2 |\psi(x,t)|^2 dx = d^2(1 + \triangle^2) \tag{2.19}$$

$$\text{wegen } \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}} \quad .$$

Damit finden wir für Ortsmittel und Ortsunschärfe

$$\begin{aligned} < x > &= v_0 t \\ \triangle x &= d\sqrt{1 + \triangle^2} \quad , \quad \triangle = \frac{\hbar t}{2md^2} \quad . \end{aligned} \tag{2.20}$$

2.2.3 Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Impuls

Gleichung (2.1) sagt aus, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen an einer bestimmten Stelle im Ortsraum zu finden, durch das Absolutquadrat der Wellenfunktion gegeben ist. Wir stellen uns jetzt die Frage, welcher Verteilung die Impulswerte gehorchen. Dazu gehen wir von der Darstellung der Wellenfunktion als Fourierintegral

$$\psi(\vec{r}, t) = \int \varphi(\vec{p}, t)\, e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \tag{2.21}$$

aus und erhalten unmittelbar

$$\begin{aligned} \int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r &= \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \varphi(\vec{p}, t)\varphi^*(\vec{p}\,', t) \underbrace{\int e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} - \vec{p}\,')\vec{r}} d^3r}_{(2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}\,')} \\ &= \int d^3p \int d^3p'\, \varphi^*(\vec{p}\,', t)\varphi(\vec{p}, t)\, \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}\,') \\ &= \int |\varphi(\vec{p}, t)|^2 d^3p \quad . \end{aligned} \tag{2.22}$$

Gleichung (2.22) ist das Parseval'sche Theorem der Fourier-Transformation. Diese Beziehung legt es nahe, die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum als

$$W(\vec{p}, t) = |\varphi(\vec{p}, t)|^2 \tag{2.23}$$

zu definieren. Gleichung (2.23) zeigt allerdings nur, daß beim Übergang von einer Darstellung im Ortsraum zu einer Darstellung im Impulsraum die Norm der Verteilungsfunktion erhalten bleibt. Sie berechtigt uns aber nicht von vornherein, die Funktion $W(\vec{p},t)$ in gleicher Weise zur Bildung von Mittelwerten von Impulsfunktionen zu benützen, wie wir die Mittelwerte von Funktionen der Ortskoordinaten mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\vec{r},t) = |\psi(\vec{r},t)|^2$ im Ortsraum berechnen. Betrachten wir zunächst die zeitliche Ableitung des Erwartungswertes des Ortsvektors. Unter Benützung der Schrödinger-Gleichung erhalten wir durch partielle Integration

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle\vec{r}\rangle &= \int \psi^*(\vec{r},t)\vec{r}\dot{\psi}(\vec{r},t)d^3r + \int \dot{\psi}^*(\vec{r},t)\vec{r}\psi(\vec{r},t)d^3r \\
&= -\frac{i}{\hbar}\int \psi^*(\vec{r},t)\vec{r}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\right)\psi(\vec{r},t)d^3r + \frac{i}{\hbar}\int\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\right)\psi^*(\vec{r},t)\right]\vec{r}\psi(\vec{r},t)d^3r \\
&= \frac{1}{m}\int \psi^*(\vec{r},t)(-i\hbar\vec{\nabla})\psi(\vec{r},t)d^3r \qquad . \qquad (2.24)
\end{aligned}$$

Der Vergleich mit der klassischen Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt}\vec{r} = \frac{\vec{p}}{m} \qquad (2.25)$$

legt es nahe, das Integral in dieser Gleichung als Erwartungswert des Impulses anzusehen, d.h.

$$<\vec{p}>= \int \psi^*(\vec{r},t)\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right)\psi(\vec{r},t)\; d^3r \qquad (2.26)$$

und

$$\frac{d<\vec{r}>}{dt} = \frac{<\vec{p}>}{m} \qquad (2.27)$$

zu setzen. Die quantenmechanischen Mittelwerte für Ort und Impuls eines kräftefreien Teilchens gehorchen also den klassischen Bewegungsgleichungen. Diese Beziehung ist ein Spezialfall des Ehrenfest'schen Theorems, das aussagt, daß sich die Erwartungswerte quantenmechanischer Variabler nach den klassischen Gleichungen bewegen. Wir werden dies noch ausführlich behandeln. Wir sehen also, daß der Impuls in der Quantenmechanik durch den Operator $(-i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}})$ dargestellt wird. Benützen wir das Fourierintegral (2.21) in (2.26), dann erhalten wir

$$\begin{aligned}
<\vec{p}> &= \int d^3r \int \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\,\varphi^*(\vec{p}\,',t)\,e^{-i\vec{p}\,'\vec{r}/\hbar}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_{\vec{r}}\right)\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\,\varphi(\vec{p},t)e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \\
&= \int d^3p' \int d^3p\,\varphi^*(\vec{p}\,',t)\frac{\hbar}{i}\left(\frac{i}{\hbar}\right)\vec{p}\,\varphi(\vec{p},t)\,\underbrace{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{i(\vec{p}-\vec{p}\,')\vec{r}/\hbar}d^3r}_{\delta^{(3)}(\vec{p}-\vec{p}\,')} \\
&= \int d^3p\;\varphi^*(\vec{p},t)\;\vec{p}\;\varphi(\vec{p},t) \qquad (2.28)
\end{aligned}$$

und damit

$$<\vec{p}>= \int d^3p\;\vec{p}\;W(\vec{p},t) \qquad , \qquad W(\vec{p},t) = |\varphi(\vec{p},t)|^2 \qquad . \qquad (2.29)$$

Die Fourier-Transformierte $\varphi(\vec{p},t)$ der Wellenfunktion $\psi(\vec{r},t)$ spielt also im Impulsraum diesselbe Rolle wie die Funktion $\psi(\vec{r},t)$ im Ortsraum. Ihr Absolutquadrat $|\varphi(\vec{p},t)|^2$ hat die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum.
Man spricht entsprechend auch von einer Ortsdarstellung und einer Impulsdarstellung der Wellenfunktion. Wir werden später finden, daß dies nur zwei von vielen äquivalenten Darstellungen eines quantenmechanischen Zustands sind.
Für den Spezialfall des Gauß'schen Wellenpakets gilt also nach (2.12) und (2.16)

$$W(p,t) = |\varphi(p)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{d}{\hbar}\exp(-2(p-p_0)^2 d^2/\hbar^2) \tag{2.30}$$

$$\begin{aligned} < p > &= \int_{-\infty}^{\infty} pW(p,t)dp = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}(p-p_0)W(p,t)dp}_{0} + p_0\int_{-\infty}^{\infty}W(p,t)dp = p_0 \\ (\triangle p)^2 &= < (p- < p >)^2 > = \int_{-\infty}^{\infty}(p-p_0)^2 W(p,t)dp = \left(\frac{\hbar}{2d}\right)^2 \quad . \end{aligned} \tag{2.31}$$

Damit gilt also für den Impulsmittelwert und die Impulsunschärfe

$$\begin{aligned} < p > &= p_0 \\ \triangle p &= \frac{\hbar}{2d} \quad . \end{aligned} \tag{2.32}$$

Zusammen mit (2.20) finden wir

$$\triangle x\ \triangle p = \frac{\hbar}{2}\sqrt{1+\triangle^2} \quad , \tag{2.33}$$

da $\triangle^2$ nur positiv sein kann, gilt also

$$\triangle x\ \triangle p \geq \frac{\hbar}{2} \quad . \tag{2.34}$$

(2.34) ist die Heisenberg'sche Unschärferelation, die wir hier für den Spezialfall eines eindimensionalen Gauß'schen Wellenpakets abgeleitet haben.

2.3 Heisenberg'sche Unschärferelation

Die Heisenberg'sche Unschärferelation sagt aus, daß man Ort und Impuls eines Teilchens nicht zugleich beliebig genau messen kann. In der Quantenmechanik sind Ort und Impuls komplementäre Größen, so wie Teilchencharakter und Wellencharakter komplementäre Eigenschaften sind. Die Theorie läßt kein Experiment zu, in dem beide zugleich genau bestimmt sind. Diese Unschärfe hängt direkt mit dem quantenmechanischen Meßprozeß zusammen. Das wollen wir uns an einem auf Heisenberg zurückgehenden Gedankenexperiment veranschaulichen. Wir betrachten durch ein Mikroskop einen in die positive x-Richtung laufenden Elektronenstrahl. Die Elektronen haben alle einen wohldefinierten

Impuls p_x. Wir lenken einen Lichtstrahl aus der positiven x-Richtung kommend auf die Elektronen. Die von den Elektronen gestreuten Photonen werden durch das Mikroskop registriert. Die Genauigkeit der Ortsmessung ist also zunächst nur durch das Auflösungsvermögen des Mikroskops begrenzt. Nach den Gesetzen der Optik gilt

$$\triangle x \approx \frac{\lambda}{\sin \phi} \qquad . \tag{2.35}$$

Abbildung 2.2: Ortsmessung im Mikroskop (siehe Text)

Man könnte also meinen, daß man die Genauigkeit der Ortsmessung beliebig steigern kann, wenn man nur die Wellenlänge des Lichts genügend klein oder den Aperturwinkel ϕ des Mikroskops genügend groß wählt. Wenn man das tut, verliert man allerdings Information über den Impuls des Elektrons. Bei der Streuung der Photonen durch die Elektronen erleiden die Elektronen einen Rückstoß. Betrachten wir die Extremfälle der möglichen Wege eines Photons, so ist die Unsicherheit der x-Komponenten der Impulse von Elektron und Photon grob

$$\triangle p_x \approx \left(\frac{\hbar \omega}{c} \right) \sin \phi \qquad . \tag{2.36}$$

Zusammen gilt also

$$\triangle x \triangle p \approx \frac{\lambda}{\sin \phi} \frac{\hbar \omega}{c} \sin \phi = 2\pi \hbar \qquad . \tag{2.37}$$

Der Ursprung der Unschärferelation ist also die Beeinflussung des untersuchten Systems durch den Meßprozeß. Die Meßgrößen Teilchenort und Teilchenimpuls sind unverträglich. Führt man eine präparative Impulsmessung und anschließend eine präparative Ortsmessung durch, so zerstört letztere das Ergebnis der ersten. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Unschärferelation nichts mit Meßungenauigkeiten zu tun hat (wir haben ja auch oben vorausgesetzt, daß wir $\triangle x$ durch Wahl von λ und ϕ beliebig klein machen können). $\triangle x$ und $\triangle p$ sind keine Meßungenauigkeiten, sondern die Wurzeln aus den Streuungen von

x und p in einer Gesamtheit (vgl. Gl. (2.31 ff)). Die Heisenbergsche Unschärferelation sagt aus, daß es unmöglich ist, eine Gesamtheit zu präparieren, für die (2.34) verletzt ist. Führt man eine präparative Impulsmessung und anschließend eine präparative Ortsmessung durch, dann zerstört letztere das Ergebnis der ersteren.
Dieselbe Überlegung hilft uns auch, das paradoxe Ergebnis des Doppelspaltexperimentes zu verstehen. Nehmen wir an, die Spalte seien im Abstand a voneinander und im Abstand d vom Schirm angebracht.

Abbildung 2.3: Doppelspaltversuch

Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist $\sin\theta = n\frac{\lambda}{a}$, d.h. der Abstand benachbarter Beugungsmaxima auf dem Schirm ist $d\sin\theta_{n+1} - d\sin\theta_n \approx d\frac{\lambda}{a}$. Um festzustellen, durch welchen Spalt ein Elektron geht, brauchen wir einen Monitor, der die Position mit einer Genauigkeit $\triangle y = a/2$ mißt. Durch eine Messung wird aber der Impuls des Elektrons geändert, und zwar um mindestens $\triangle p_y > 4\pi\hbar/a$, also $\triangle p_y/p = 4\pi\hbar/ap = 2\lambda/a$ (Die Wellenlänge eines Teilchens, das zur Messung dienen kann, erfüllt $\lambda = 2\pi\hbar/p < a/2$). Damit ist aber auch die Position des Elektrons auf dem Schirm unbestimmt, und zwar mindestens um $2\lambda d/a$ - und das ist größer als der Abstand zweier benachbarter Interferenzmaxima.
Der Eingriff in das System durch die Ortsmessung zerstört also das Interferenzbild (die Impulsmessung). Die Meßgrößen Teilchenort und Teilchenimpuls sind unverträglich.

2.4 Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen in einem Potential

Wenn sich ein Teilchen in einem Kraftfeld $\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r})$ mit einem Potential $V(\vec{r})$ bewegt, dann ist die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion $\psi(\vec{r},t)$ durch die allgemeine Form

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r},t) \tag{2.38}$$

der Schrödinger-Gleichung bestimmt. Die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion wird beibehalten, auch die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum ist weiter durch (2.29) gegeben. $\varphi(\vec{p},t)$ ist dabei die Fourier-Transformierte der Lösung $\psi(\vec{r},t)$ der allgemeinen Schrödinger-Gleichung.
Die Schrödinger-Gleichung (2.38) ist ein Axiom der Wellenmechanik. Sie kann nicht abgeleitet werden, sie erhält ihre Rechtfertigung aus den Resultaten ihrer Anwendung.
Wir werden uns nun mit der Anwendung der Schrödinger-Gleichung anhand einiger einfacher eindimensionaler Beispiele vertraut machen. Das Lösen der Schrödinger-Gleichung erscheint dabei zunächst völlig analog dem Lösen einer klassischen Wellengleichung: wir suchen zeitlich periodische Lösungen und wir finden, daß deren Frequenz direkt von der Energie abhängt.
In Gebieten, in denen das Potential konstant ist und die kinetische Energie positiv ist, sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung Überlagerungen ebener Wellen. Wir machen für die Wellenfunktion einen Separationsansatz der Form

$$\psi(x,t) = \psi(x)e^{-i\omega t} \qquad . \tag{2.39}$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung (2.38) ergibt eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für $\psi(x)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.40}$$

mit

$$E = \hbar\omega \qquad . \tag{2.41}$$

Für ein konstantes Potential $V(x) = V$, kann man die Lösungen sofort angeben. Es gilt

$$\psi(x) = Ae^{\frac{i}{\hbar}px} + Be^{-\frac{i}{\hbar}px} \qquad , \tag{2.42}$$

wobei p durch die Beziehung

$$\frac{p^2}{2m} = E - V \tag{2.43}$$

festgelegt ist und A und B Konstante sind. Damit finden wir:

- Für $\underline{E - V > 0}$ ist p reell und die Wellenfunktion wird durch eine Überlagerung ebener Wellen beschrieben

$$\psi(x,t) = A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] + B\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(px + Et)\right] \qquad . \tag{2.44}$$

  Offensichtlich ist E die Energie der Teilchen und $p^2/2m$ ihre kinetische Energie.

- Für $E - V < 0$ ist $p^2/2m$ negativ und p imaginär, der Ortsteil der Wellenfunktion ist also eine Summe reeller Exponentialfunktionen

$$\psi(x,t) = \left[Ae^{-p'x/\hbar} + Be^{p'x/\hbar} \right] e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \qquad . \tag{2.45}$$

  Klassisch kann sich ein Teilchen nicht in einem Gebiet aufhalten, in dem seine Gesamtenergie kleiner als die potentielle Energie ist. Quantenmechanisch finden wir, daß auch für $E < V(x)$ seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht identisch null ist.

2.4.1 Potentialstufe

Wir betrachten als erstes Beispiel eine Potentialstufe, d.h.

$$V(x) = V_0 \Theta(x) \qquad ; \qquad V_0 > 0 \tag{2.46}$$

mit der Stufenfunktion (Heaviside-Funktion)

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases} \qquad . \tag{2.47}$$

Hier ist das Potential an der Stelle $x = 0$ unstetig. Wir müssen uns daher über das Verhalten der Wellenfunktion an dieser Stelle klar werden. Dazu schreiben wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (2.40) in der Form

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V - E]\psi \tag{2.48}$$

und integrieren von $-\epsilon$ bis $+\epsilon$

$$\psi'(+\epsilon) - \psi'(-\epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} (V - E)\psi \, dx \qquad . \tag{2.49}$$

Bildet man den Grenzübergang $\epsilon \to 0$, dann verschwindet die rechte Seite von (2.49), da sowohl V wie ψ beschränkt sind. Daher ist die Ableitung der Wellenfunktion ebenso wie die Wellenfunktion selbst auch an jenen Stellen stetig, an denen das Potential eine Sprungstelle besitzt. An diesen Stellen müssen die Anschlußbedingungen ($V(x)$ Sprungstelle bei $x = a$)

$$\lim_{\epsilon \to 0} \psi(a + \epsilon) = \lim_{\epsilon \to 0} \psi(a - \epsilon) \tag{2.50}$$

$$\lim_{\epsilon \to 0} \psi'(a + \epsilon) = \lim_{\epsilon \to 0} \psi'(a - \epsilon) \tag{2.51}$$

erfüllt sein. Anders ausgedrückt, die logarithmische Ableitung

$$\frac{d}{dx} \ln \psi(x) = \frac{\psi'(x)}{\psi(x)} \tag{2.52}$$

muß auch an den Sprungstellen des Potentials stetig sein.
Kehren wir damit zur Schrödinger-Gleichung (2.48) zurück. Wir unterscheiden zwei Fälle:

- $E - V_0 < 0$
  Energie des Teilchens niedriger als die Potentialstufe
  Wir setzen

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{2.53}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \tag{2.54}$$

und schreiben damit die Lösung der Schrödinger-Gleichung als

$$\psi = e^{ikx} + \alpha e^{-ikx} \qquad x < 0 \tag{2.55}$$

$$\psi = \beta e^{-\kappa x} \qquad x > 0 \quad , \tag{2.56}$$

d.h. für $x < 0$ ist die Wellenfunktion die Überlagerung einer einfallenden und einer reflektierten ebenen Welle. Für $x > 0$ haben wir aus offensichtlichen Gründen nur den exponentiell abfallenden Anteil der allgemeinen Lösung behalten. Die Integrationskonstanten α und β werden durch die Anschlußbedingungen (2.50), (2.51) bestimmt. Daraus folgt

$$\left.\begin{aligned} 1 + \alpha &= \beta \\ ik(1 - \alpha) &= -\kappa\beta \end{aligned}\right\} \Rightarrow \alpha = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \tag{2.57}$$

Es gilt also $|\alpha|^2 = 1$, d.h. es erfolgt Totalreflexion. Die Wellenfunktion dringt allerdings auch in die Potentialstufe ein (man erinnere sich an den Skineffekt der Elektrodynamik). Die Eindringtiefe ist im Mittel

$$\lambda_d = \kappa^{-1} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad . \tag{2.58}$$

Sie verschwindet in drei Grenzfällen: $\hbar \to 0$, $m \to \infty$, $(V_0 - E) \to \infty$, was jedenfalls dem Übergang zum klassischen Grenzfall entspricht. Insbesondere gilt also für $V_0 = \infty \quad \psi(0) = 0$. Dies ist auch die allgemeine Randbedingung an einer unendlich hohen Schwelle.

- $(E - V_0) > 0$
  Energie des Teilchens höher als die Potentialstufe
  Mit

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \tag{2.59}$$

$$k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)} \quad , \quad k' < k \tag{2.60}$$

folgt für die einem Streuproblem mit Teilchenquelle bei $x = -\infty$ entsprechende Lösung

$$\begin{aligned} \psi &= e^{ikx} + \alpha e^{-ikx} \qquad x < 0 \\ \psi &= \beta e^{ik'x} \qquad x > 0 \quad , \end{aligned} \tag{2.61}$$

entsprechend einfallender Welle, reflektiertem und durchgehendem Anteil der Welle. Damit lauten die Anschlußbedingungen

$$\left.\begin{array}{rcl} 1+\alpha & = & \beta \\ ik(1-\alpha) & = & ik'\beta \end{array}\right\} \Rightarrow \alpha = \frac{k-k'}{k+k'} \quad ; \quad \beta = \frac{2k}{k+k'} \qquad . \tag{2.62}$$

Berechnen wir die Wahrscheinlichkeitsstromdichten gemäß (2.5), so finden wir

$$\begin{aligned} j(x) &= \frac{\hbar}{2mi}\left[\left(e^{-ikx}+\alpha^* e^{ikx}\right) ik \left(e^{ikx}-\alpha e^{-ikx}\right) - c.c\right] \\ &= \frac{\hbar}{2mi}\left[ik\left(1-|\alpha|^2-\alpha e^{-2ikx}+\alpha^* e^{2ikx}\right) - c.c\right] \\ &= \frac{\hbar k}{m}\left(1-|\alpha|^2\right) \qquad\qquad \text{für } x<0 \end{aligned} \tag{2.63}$$

und

$$j(x) = \frac{\hbar k'}{m}|\beta|^2 \qquad\qquad \text{für } x>0$$

Der ebenen Welle $\psi_{in} = e^{ikx}$ entspricht ein einfallender Teilchenstrom von

$$j_{in} = \frac{\hbar k}{m} \qquad , \tag{2.64a}$$

ebenso erhalten wir einen auslaufenden und einen reflektierten Teilchenstrom von

$$j_{out} = j(x>0) = \frac{\hbar k'}{m}|\beta|^2 \tag{2.64b}$$

$$j_{refl} = j(x<0) - j_{in} = -\frac{\hbar k}{m}|\alpha|^2 \qquad . \tag{2.64c}$$

Wir sehen also, daß

$$R \equiv \left|\frac{j_{refl}}{j_{in}}\right| = |\alpha|^2 \tag{2.65}$$

ein Reflexionskoeffizient und

$$T \equiv \frac{j_{out}}{j_{in}} = \frac{k'}{k}|\beta|^2 \tag{2.66}$$

ein Transmissionskoeffizient für den Teilchenstrom ist. Wir finden insbesondere, daß $R = |\alpha|^2$ im allgemeinen nicht null ist. Für $E > V_0$ steht dies in offensichtlichem Gegensatz zur klassischen Mechanik. Reflexion ist ein Wellenphänomen, so wie die Reflexion von Licht an der Grenzfläche zweier Medien mit verschiedenen Brechungsindices. Die Teilchenzahl ist jedoch erhalten, da wegen (2.62)

$$k'|\beta|^2 = k(1-|\alpha|^2) \tag{2.67}$$

gilt.

2.4.2 Potentialschwelle, Tunneleffekt

Wir untersuchen nun die Lösung der Schrödinger-Gleichung in Gegenwart einer Potentialschwelle

$$V(x) = V_0 \Theta(a - |x|) \qquad ; \qquad V_0 > 0 \qquad . \tag{2.68}$$

Wir betrachten den Fall $0 < E < V_0$ und setzen wieder $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$, $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$ und können damit die Lösung des eindimensionalen Streuproblems in der Form

$$\begin{aligned} \psi(x) &= e^{ikx} + \alpha e^{-ikx} \qquad x < -a \\ \psi(x) &= \gamma e^{-\kappa x} + \delta e^{\kappa x} \quad -a < x < a \\ \psi(x) &= \beta e^{ikx} \qquad\qquad x > a \end{aligned} \tag{2.69}$$

ansetzen. Die Stetigkeitsbedingungen an den Stellen $x = -a$ und $x = a$ lauten nun

$$\begin{aligned} e^{-ika} + \alpha e^{ika} &= \gamma e^{\kappa a} + \delta e^{-\kappa a} \\ ik\left(e^{-ika} - \alpha e^{ika}\right) &= \kappa\left(-\gamma e^{\kappa a} + \delta e^{-\kappa a}\right) \\ \gamma e^{-\kappa a} + \delta e^{\kappa a} &= \beta e^{ika} \\ \kappa\left(-\gamma e^{-\kappa a} + \delta e^{\kappa a}\right) &= ik\beta e^{ika} \end{aligned} \tag{2.70}$$

und nach etwas längerer Rechnung ergibt sich

$$\beta = e^{-i2ka} \frac{2k\kappa}{2k\kappa \cosh 2\kappa a \; - i(k^2 - \kappa^2) \sinh 2\kappa a} \tag{2.71}$$

und damit für den Transmissionskoeffizienten $T(E)$

$$\begin{aligned} T(E) = |\beta|^2 &= \frac{(2k\kappa)^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2 2\kappa a \; + (2k\kappa)^2} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{k}{\kappa} + \frac{\kappa}{k}\right)^2 \sinh^2 2\kappa a} \qquad . \end{aligned} \tag{2.72}$$

Es gibt also eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen die Potentialschwelle durchdringt, auch wenn seine Energie unterhalb der Kante der Potentialbarriere liegt. Dies ist der Tunneleffekt - ein klassisches Teilchen würde an der Barriere reflektiert werden.
Für $\kappa a \gg 1$ wird der Transmissionskoeffizient zu

$$|\beta|^2 \approx \left(\frac{4k\kappa}{k^2 + \kappa^2}\right)^2 e^{-4\kappa a} \;\propto\; e^{-4\kappa a} \qquad , \tag{2.73}$$

weil der Exponentialfaktor dominiert. In dieser Näherung ist der Transmissionskoeffizient multiplikativ und man kann Potentialbarrieren beliebiger Form durch eine Zerlegung in Stufen annähern (siehe Skizze).

Abbildung 2.4: Tunneleffekt an beliebig geformter Potentialbarriere

Für die gesamte Transmissionswahrscheinlichkeit gilt

$$\begin{aligned} |\beta|^2 &\propto \prod_i \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_i - E)}\triangle x_i\right) \\ &= \exp\left(-2\sum_i \triangle x_i \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_i - E)}\right) \\ &\approx \exp\left(-2\int_a^b \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)}dx\right) \quad . \end{aligned} \tag{2.74}$$

(2.74) ist eine brauchbare Näherungsformel für den Tunneleffekt. Der Tunneleffekt ist wichtig für das Verständnis vieler physikalischer Phänomene:

- α-Zerfall schwerer radioaktiver Kerne (Überwindung der Coulombbarriere im Kernpotential durch die α-Teilchen)
- Feldemission von Elektronen aus einem Metall (Austrittsarbeit W)

- Tunneln zwischen zwei Metalloberflächen durch das Vakuum, Tunnelelektronenmikroskop

2.4.3 Potentialtopf, gebundene Zustände

Wir haben bisher gefunden, daß man für $E > 0$ für beliebige Energien Lösungen der Schrödinger-Gleichung erhält. Solche Zustände bezeichnet man als Kontinuumszustände oder Streuzustände. Die Streuzustände sind offensichtlich nicht normierbar. Durch Superposition solcher Zustände kann man Wellenpakete aufbauen, die quadratintegrabel und daher auf 1 normierbar sind. Für die gebundenen Zustände mit $E < 0$ kommen nur die normierbaren Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu diskreten Werten der Energie in Frage. Die anderen Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu $E < 0$ sind im Unendlichen divergent, also auch durch Superposition nicht normierbar zu machen.
Wir betrachten als einfachstes Modell einen rechteckigen Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \geq a \\ -V_0 & |x| < a \end{cases} \tag{2.75}$$

und setzen zunächst $V_0 = \infty$, d.h. wir betrachten einen unendlich tiefen Potentialtopf. Damit reduziert sich die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung auf

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \qquad ; \qquad |x| \leq a \tag{2.76}$$

mit den Randbedingungen

$$\psi(a) = \psi(-a) = 0 \tag{2.77}$$

(die Energie wird vom Boden des Potentialtopfs aus gemessen). Die Lösungen von (2.76) sind offensichtlich komplexe Exponentialfunktionen $\exp(ikx)$, trigonometrische Funktionen $\sin kx$, $\cos kx$ oder Linearkombinationen davon mit $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, wobei die erlaubten Werte von k durch die Randbedingungen (2.77) bestimmt werden. Die Spiegelsymmetrie des Potentials legt nahe, nach rein geraden und ungeraden Lösungen zu suchen.

Die geraden Lösungen sind

$$\psi(x) = A\,\Theta(a-|x|)\cos kx\ , \qquad \text{mit} \quad \begin{array}{rcl} ka &=& (l+1/2)\pi \\ 2a &=& (l+1/2)\lambda \end{array} \tag{2.78a}$$

die ungeraden Lösungen

$$\psi(x) = B\,\Theta(a-|x|)\sin kx\ , \qquad \text{mit} \quad \begin{array}{rcl} ka &=& l\pi \\ 2a &=& l\lambda \end{array}\ . \tag{2.78b}$$

(l ist jeweils eine natürliche Zahl.) Beide können in der Form

$$\psi(x) = C\,\Theta(a-|x|)\sin k(x+a) \qquad \text{mit } ka = n\pi/2 \tag{2.78c}$$

zusammengefaßt werden. Die Äquivalenz der Gleichungen (2.78 a,b) und (2.78 c)

$$\begin{aligned} n = \begin{cases} 2l+1 \\ 2l \end{cases} \qquad \sin\frac{n\pi}{2}(x+a) &= \begin{cases} \sin\left((l+1/2)\left(\frac{\pi}{a}x\right) + (l+1/2)\pi\right) \\ \sin\left(l\frac{\pi}{a}x + l\pi\right) \end{cases} \\ &= (-1)^l \begin{cases} \cos\left(\frac{\pi x}{a}(l+1/2)\right) \\ \sin\left(\frac{\pi x}{a}l\right) \end{cases} . \end{aligned} \tag{2.79}$$

Damit erhalten wir für die Energie eine Schar diskreter möglicher Werte

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2}n^2 \qquad , \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad . \tag{2.80}$$

Die Energie eines Teilchens in einem unendlich tiefen Potentialtopf ist also quantisiert. Das diskrete Energiespektrum ergibt sich direkt als Folge der Randbedingungen bei der Integration der Schrödinger-Gleichung . Der Zustand mit der tiefsten Energie ergibt sich aus (2.80) mit $n = 1$ (für $E = 0$ wäre $\psi \equiv 0$) als

$$E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2} \qquad , \tag{2.81}$$

d.h. auch im Grundzustand hat das Teilchen noch eine von Null verschiedene Energie. Dies hängt unmittelbar mit der Unschärferelation zusammen: die maximale Ortsunschärfe ist hier $\triangle x \sim 2a$. Für die Energie im Grundzustand gilt daher ($< p >= 0$)

$$E_1 = < H >_{\psi_1} = \frac{< p^2 >_{\psi_1}}{2m} = \frac{(\triangle p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m(\triangle x)^2} \sim \frac{\hbar^2}{32ma^2} \qquad . \tag{2.82}$$

Für große n gilt für den Abstand benachbarter Energieniveaus ($\triangle n = 1$)

$$\triangle E_n = E_n - E_{n-1} = \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}2n \tag{2.83}$$

und

$$\frac{\triangle E_n}{E_n} \propto \frac{1}{n} \qquad . \tag{2.84}$$

Für hochangeregte Zustände (n groß) geht der relative Abstand benachbarter Energieniveaus wie $1/n$ gegen null, das Energiespektrum ist quasi-kontinuierlich und der Quantencharakter nicht mehr relevant.
Der Abstand benachbarter Energieniveaus nimmt mit abnehmender Masse des Teilchens und abnehmender Ausdehnung des Potentialtopfes zu. In Abhängigkeit von der Masse der untersuchten Teilchen gilt für den Abstand $\triangle E_2$ zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand:

Elektron:	$m \sim 10^{-27}$g,	$a \sim 10 \times 10^{-8}$cm	$\Rightarrow$	$\triangle E_2 \sim 1$eV
Molekül:	$m \sim 10^{-23}$g,	$a \sim 10 \times 10^{-5}$cm	$\Rightarrow$	$\triangle E_2 \sim 10^{-10}$eV.

Die diskrete Natur des Spektrums tritt also nur bei mikroskopischen Teilchen in Erscheinung.
Für die Wellenfunktion finden wir, daß zu verschiedenen Energieniveaus gehörige Wellenfunktionen aufeinander orthogonal sind:

$$\int_{-a}^{a} \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx = \delta_{mn} \quad . \tag{2.85}$$

Dies folgt unmittelbar aus den Eigenschaften der trigonometrischen Funktionen. Die Wellenfunktionen für den Grundzustand und die ersten angeregten Zustände können wir leicht skizzieren.

Abbildung 2.5: Energieeigenfunktionen im unendlich tiefen Potentialtopf

Man beachte: Die Wellenfunktion des Grundzustands hat keinen Knoten. Die Zustände $n = 1, 2, \ldots$ haben $n - 1$ Knoten. Die Knoten des Zustands $n + 1$ liegen immer so, daß sie durch die Knoten des Zustands n voneinander getrennt werden.
Im klassischen Fall ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens innerhalb des Topfes konstant. Im quantenmechanischen Fall erhält man für jeden Zustand eine charakteristische räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, nur für hoch angeregte Zustände erhalten wir im Mittel das klassische Ergebnis: $\sin^2\left(\frac{n\pi x}{2a}\right)$ oszilliert für großes n

sehr schnell mit x, ein Integral über jedes endliche Intervall ergibt mit guter Genauigkeit eine konstante Wahrscheinlichkeitsdichte.
Dieses Argument ist jedoch etwas oberflächlich. Bei einer genaueren Diskussion ist mit dem klassischen, zwischen den Wänden hin und her reflektierten Teilchen in der Quantenmechanik ein Wellenpaket

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

und die zugehörige zeitabhängige Antreff-Wahrscheinlichkeits-Verteilung

$$P(x,t) = |\psi(x,t)|^2$$

zu vergleichen.

Potentialtopf endlicher Tiefe

Wir betrachten noch kurz den Potentialtopf endlicher Tiefe. Für $-V_0 < E < 0$ gilt folgender Ansatz für die Wellenfunktion ($\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-E)}$,
$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E+V_0)}$)

$$\begin{aligned} \psi(x) &= De^{\kappa x} && x < -a \\ \psi(x) &= A\sin kx + B\cos kx && -a < x < a \\ \psi(x) &= Ce^{-\kappa x} && x > a \end{aligned} \tag{2.86}$$

und aus den Stetigkeitsbedingungen bei $x = \pm a$ folgen die Bedingungen für die Konstanten:

$$\begin{aligned} A\sin ka + B\cos ka &= Ce^{-\kappa a} \\ -A\sin ka + B\cos ka &= De^{-\kappa a} \\ Ak\cos ka - Bk\sin ka &= -\kappa Ce^{-\kappa a} \\ Ak\cos ka + Bk\sin ka &= \kappa De^{-\kappa a} \quad . \end{aligned} \tag{2.87}$$

Bedingung für die Existenz einer nichttrivialen Lösung des Gleichungssystems (2.87) ist, daß die Koeffizientendeterminante verschwindet. Daraus folgen die Beziehungen

$$k\cot ka = -\kappa \quad , \quad k\tan ka = \kappa \quad ,$$

die offensichtlich nicht zugleich erfüllt sein können. Wir müssen wieder nach geraden

$$A = 0 \quad , \quad C = +D \quad , \quad k\tan ka = \kappa \tag{2.88a}$$

und ungeraden Lösungen

$$B = 0 \quad , \quad C = -D \quad , \quad k\cot ka = -\kappa \tag{2.88b}$$

klassifizieren. Die Gleichungen (2.88) drücken die Quantenbedingungen für die Energie in einem endlich tiefen Potentialtopf aus. Diese Gleichungen sind transzendent. Man kann aber immer eine einfache graphische Lösung angeben. Es gilt

$$\kappa^2 a^2 + k^2 a^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2 = \text{const} \qquad . \tag{2.89}$$

(2.89) ist eine Kreisgleichung in einer $(a\kappa, ak)$-Ebene. Die möglichen Lösungen sind durch die Schnittpunkte dieses Kreises mit den Kurven (2.88a),(2.88b) gegeben.

Abbildung 2.6: Graphische Lösung der Eigenwert-Bedingungen für den endlich tiefen Potentialtopf

Die Schnittpunkte bestimmen der Reihe nach abwechselnd gerade und ungerade Lösungen. Für ein gegebenes a gibt es für

$$\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mV_0} \leq \frac{\pi}{2} \qquad \text{oder} \qquad V_0 \leq \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} \tag{2.90}$$

nur einen gebundenen Zustand.
Es gibt aber mindestens einen gebundenen Zustand, auch für ein sehr schwaches Potential.
Diese Betrachtung eines sehr einfachen quantenmechanischen Systems führt uns zu einigen wichtigen Folgerungen, von denen wir später sehen werden, daß sie allgemeine Gültigkeit haben:

- Ein Teilchen in einem anziehenden Potential hat ein diskretes Spektrum von Bindungszuständen.

- Auch im Zustand niedrigster Energie ist der Erwartungswert der kinetischen Energie nicht null.
- Die Wellenfunktion des Grundzustands hat keinen Knoten.
- Sofern das Potential mehrere Bindungszustände hat, sind für ein spiegelsymmetrisches Potential die Zustände abwechselnd gerade und ungerade. Ein Zustand ψ_n hat $n-1$ Knoten. Die zu den niedrigsten Energieeigenwerten gehörigen Wellenfunktionen sind in der folgenden Abbildung skizziert. Man vergleiche dazu Gleichung (2.86) und die Eigenwert-Bedingungen (2.88).

Abbildung 2.7: Gebundene Zustände im Potentialtopf

2.4.4 Potentialtopf, Streuzustände

Bis jetzt haben wir uns mit Zuständen mit $-V_0 < E < 0$, also mit gebundenen Zuständen beschäftigt. Wie sehen die Zustände mit $E > 0$ aus ? Hier ist das Spektrum kontinuierlich, die Zustände sind Streuzustände. Ihre mathematische Beschreibung können wir direkt von unserer Behandlung des Tunneleffekts bei der Potentialschwelle übernehmen, indem wir dort V_0 durch $-V_0$ und κ durch ik' mit $k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E+V_0)}$ ersetzen (siehe Gleichungen (2.68)-(2.72)). Mit einer von links einfallenden Welle können wir dann den Transmissionskoeffizienten $T(E)$ nach (2.72) schreiben:

$$\begin{aligned} T(E) &= \frac{(2kk')^2}{(k^2-k'^2)^2 \sin^2 2k'a + (2kk')^2} \\ &= \frac{1}{1+\frac{1}{4}\left(\frac{k}{k'}-\frac{k'}{k}\right)^2 \sin^2 2k'a} \end{aligned} \tag{2.91}$$

In der folgenden Abbildung ist der Transmissionskoeffizient für zwei verschieden tiefe Potentialtöpfe als Funktion der Energie dargestellt.

Abbildung 2.8: Transmissionskoeffizient für einen Potentialtopf mit $2mV_0a^2/\hbar^2 = 16$

Abbildung 2.9: Transmissionskoeffizient für einen Potentialtopf mit $2mV_0a^2/\hbar^2 = 400$

Wir finden, daß für

$$2k'a = n\pi \qquad , \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad , \tag{2.92}$$

also für die Energien

$$E_R = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - V_0 = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} - V_0 > 0 \tag{2.93}$$

und n groß genug, daß E_R positiv ist, das Potential für Teilchen mit dieser Energie völlig durchlässig ist. Zustände mit dieser Eigenschaft bezeichnet man als Resonanzen.
Anschaulich kann man die Resonanz auf folgenden Weise verstehen: Die einfallende Welle dringt unter Änderung ihrer Wellenzahl ($k \to k'$) und ihrer Amplitude ins Potential ein und wird bei $x = +a$ reflektiert. Wenn $4ak' = 2\pi n$ gilt, sind einfallende und reflektierte Welle in Phase, während die bei $x = -a$ reflektierte Welle einen Phasensprung um π erfährt. Also sind die bei $x = a$ und $x = -a$ reflektierten Wellen außer Phase und interferieren destruktiv.
Diese Resonanzstreuung an einem attraktiven Potential ist ein wichtiges Phänomen in der Kern- und Elementarteilchenphysik. In der Nähe einer Resonanz ist der Streuwirkungsquerschnitt ein Maximum, Resonanzzustände werden mit einer minimalen Phasenverschiebung gestreut (siehe auch Kapitel 5).

2.4.5 Der harmonische Oszillator

Wir wenden uns nun etwas komplexeren Problemen zu, bei denen wir die Lösung der Schrödinger-Gleichung nicht ganz so einfach finden können. Ein überaus wichtiges Beispiel ist die Behandlung des linearen harmonischen Oszillators, als quantenmechanisches Analogon eines Teilchens das kleine lineare Oszillationen um seine Ruhelage ausführt. Der harmonische Oszillator ist ein gutes Modell für die Schwingungen eines Atoms in einem Molekül, aber auch - wenn wir eine große Zahl von Oszillatoren betrachten - für die thermischen Bewegungen der Atome in einem Kristall. Auch in der Quantenelektrodynamik wird ein beliebiges elektromagnetisches Feld als Überlagerung unabhängiger quantenmechanischer Oszillatoren dargestellt.
Für einen harmonischen Oszillator ist die Rückstellkraft proportional zur Auslenkung des Teilchens, das Potential hat daher die bekannte Form $V(x) = m\omega^2 x^2/2$. Damit ist die Schrödinger-Gleichung des linearen quantenmechanischen Oszillators gegeben durch

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}\psi(x) = E\psi(x) \qquad . \tag{2.94}$$

Wir führen durch die Transformation

$$u = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x \qquad , \qquad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \tag{2.95}$$

dimensionslose Größen u und λ ein. Die Schrödinger-Gleichung erhält damit die Gestalt

$$-\frac{d^2\psi(u)}{du^2} + u^2\psi(u) = \lambda\psi(u) \qquad . \tag{2.96}$$

Die einzige Bedingung für die Lösung dieser Gleichung ist, daß die Wellenfunktion quadratisch integrierbar ist. Wir werden gleich sehen, daß diese Bedingung nur für bestimmte Werte von λ erfüllt werden kann. Diese Werte sind die Eigenwerte der Differentialgleichung (2.96).
Um eine Lösung von Gleichung (2.96) zu finden, betrachten wir zunächst ihr asymptotisches Verhalten für $u^2 \gg \lambda$. In diesem Bereich kann man $\lambda\psi$ gegen $u^2\psi$ vernachlässigen und die Differentialgleichung lautet in guter Näherung:

$$\frac{d^2\psi}{du^2} - u^2\psi = 0 \qquad . \tag{2.97}$$

Eine Lösung von (2.97), die für $u \to \pm\infty$ endlich bleibt, ist

$$\psi(u) = Au^m e^{-u^2/2} \tag{2.98}$$

mit beliebigen m. Die zweite unabhängige Lösung mit $\psi \sim e^{u^2/2}$ divergiert offenbar für $u \to \pm\infty$ und ist daher nicht akzeptabel. Wir versuchen daher für die Gleichung (2.96) eine Lösung der Form

$$\psi(u) = f(u)e^{-u^2/2} \tag{2.99}$$

zu finden, wobei $f(u)$ eine noch zu bestimmende Funktion ist, die sich für $u \to \pm\infty$ so verhält, daß $\psi(u)$ normierbar ist (d.h. höchstens so stark divergiert, daß die Multiplikation

mit $e^{-u^2/2}$ die Divergenz behebt). Mit

$$\begin{aligned}\psi' &= (f' - uf)e^{-u^2/2} \\ \psi'' &= (f'' - uf' - f - uf' + u^2 f)e^{-u^2/2} \\ &= (f'' - 2uf' + u^2 f - f)e^{-u^2/2}\end{aligned}$$

folgt aus (2.96) eine Differentialgleichung für die unbekannte Funktion $f(u)$:

$$\frac{d^2 f}{du^2} - 2u\frac{df}{du} + (\lambda - 1)f = 0 \qquad . \tag{2.100}$$

Da diese Gleichung am Punkt $u = 0$ regulär ist, können wir versuchen, eine Lösung durch eine Potenzreihenentwicklung von $f(u)$ um $u = 0$ zu finden:

$$\begin{aligned}f(u) &= \sum_{k=0} a_k u^k \\ f'(u) &= \sum_{k=0} k a_k u^{k-1} \\ f''(u) &= \sum_{k=0} k(k-1) a_k u^{k-2} \qquad .\end{aligned} \tag{2.101}$$

Nach Einsetzen der Entwicklung (2.101) in (2.100) folgt

$$\begin{aligned}\sum_k k(k-1)a_k u^{k-2} - 2\sum_k k a_k u^k + (\lambda - 1)\sum_k a_k u^k &= \\ = \sum_k u^k \left[(k+2)(k+1)a_{k+2} - (2k - \lambda + 1)a_k\right] &= 0 \qquad .\end{aligned} \tag{2.102}$$

Eine Potenzreihe der Form $\sum_l c_l x^l$ ist nur dann identisch null, wenn alle ihre Koeffizienten verschwinden. Aus (2.102) folgt daher die Rekursionsformel

$$a_{k+2} = \frac{2k + 1 - \lambda}{(k+2)(k+1)} a_k \qquad . \tag{2.103}$$

Für große k gilt $a_{k+2} \approx (2/k)a_k$ und damit verhält sich die durch die Potenzreihe beschriebene Funktion $f(u)$ für große $|u|$ wie $f(u) \to e^{u^2}$. Damit würde die Wellenfunktion nach (2.99) für große $|u|$ divergieren. Wir können die Bedingung einer beschränkten und quadratisch integrierbaren Wellenfunktion nur dann erfüllen, wenn sich die unendliche Potenzreihe (2.101) auf ein Polynom reduziert. Dazu ist es notwendig, daß für ein gegebenes n alle Koeffizienten mit $n' > n$ verschwinden. Nach (2.103) ist dies offensichtlich dann der Fall, wenn für eine Zahl $n \in \mathbb{N}_0$

$$2n + 1 - \lambda = 0 \tag{2.104}$$

gilt. Gleichung (2.104) ist die Eigenwertbedingung für die Energie eines harmonischen Oszillators. Mit (2.104) und (2.95) folgt

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \qquad , \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad , \tag{2.105}$$

d.h. der lineare harmonische Oszillator hat ein diskretes Energiespektrum. Die Energieniveaus sind voneinander jeweils um $\hbar\omega$ getrennt.
Die zum n-ten Energieniveau gehörige Wellenfunktion hat die Form:

$$\psi_n(u) = A_n e^{-u^2/2} f_n(u) \qquad . \tag{2.106}$$

$f_n(u)$ ist ein Polynom n-ten Grades, dessen Koeffizienten durch die Rekursionsbeziehung (2.103) bestimmt sind. Es sind dies die Hermite-Polynome $H_n(u)$. Sie sind definiert als Lösungen der Hermite'schen Differentialgleichung (siehe (2.104), (2.100))

$$\frac{d^2 H_n}{du^2} - 2u\frac{dH_n}{du} + 2nH_n = 0 \qquad . \tag{2.107}$$

Die Hermite-Polynome sind Orthogonal-Polynome mit der Gewichtsfunktion e^{-u^2}. Es gilt:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}2^n n!} \int_{-\infty}^{\infty} H_n(u) H_m(u) e^{-u^2} du = \delta_{mn} \qquad . \tag{2.108}$$

Die ersten fünf Hermite-Polynome sind (siehe Anhang (A.1))

$$\begin{aligned} H_0(u) &= 1 \\ H_1(u) &= 2u \\ H_2(u) &= 4u^2 - 2 \\ H_3(u) &= 8u^3 - 12u \\ H_4(u) &= 16u^4 - 48u^2 + 12 \qquad . \end{aligned} \tag{2.109}$$

Mit der Kenntnis der Hermite-Polynome können wir nun auch die Normierungskonstante A_n bestimmen. Es gilt (ohne Beweis):

$$A_n = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n!}\right)^{1/2} \qquad . \tag{2.110}$$

Für die Wellenfunktion finden wir wieder jene Eigenschaften, die wir schon beim Potentialtopf festgestellt haben: die Wellenfunktion des Grundzustands hat keinen Knoten ($n = 0$), die Anzahl der Knoten in der Wellenfunktion der angeregten Zustände ist gleich der Quantenzahl, die Knoten der Wellenfunktion des nächsthöheren Zustands $n+1$ liegen zwischen den n Knoten des unmittelbar darunterliegenden Zustands.
Die zu den niedrigsten Energieeigenwerten gehörigen Wellenfunktionen sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Koordinaten $x = \pm x_0\{E_n = V\}$ entsprechen den klassischen Wendepunkten (oder Umkehrpunkten), an denen die potentielle Energie gerade gleich der Gesamtenergie ist. In der Quantenmechanik finden wir, daß an diesen Stellen die Wellenfunktion eine Wendetangente hat, d.h. es gilt $\psi''(\pm x_0) = 0$ (vgl.Glg.(2.94)).

Abbildung 2.10: Energieeigenfunktionen des linearen harmonischen Oszillators

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhält man klassisch durch Integration über $x = a \sin \omega t$ über eine Periode $P(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{a^2 - x^2}}$, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist maximal an den Umkehrpunkten $x = \pm a$ (wo die Geschwindigkeit der Teilchen null ist) und minimal bei $x = 0$. Die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit dagegen hat im Grundzustand ihr Maximum bei $x = 0$.

Abbildung 2.11: Klassische und quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand

Nur für hochangeregte Zustände eines harmonischen Oszillators nähert sich die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit im statistischen Sinne der klassischen an. Man beachte aber die Bemerkungen zum Übergang von der quantenmechanischen zur klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf Seite 2-20.

Abbildung 2.12: Klassische und quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für einen hochangeregten Oszillatorzustand

Für den quantenmechanischen Oszillator ist die Energie des Grundzustands ungleich null. Die Energie

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.111}$$

stellt die Energie der Nullpunktsschwingungen dar. Auch im Grundzustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem endlichen Bereich von null verschieden, das Teilchen ist nicht im Minimum des Potentials lokalisiert. Die Nullpunktsenergie ist eine direkte Folge der Unbestimmtheitsrelation. Es gilt wiederum $< p >=< x >= 0$ und daher $(\triangle p)^2 =< p^2 >$ und $(\triangle x)^2 =< x^2 >$, die Unbestimmtheitsrelation lautet also:

$$< p^2 >< x^2 > \geq \frac{\hbar^2}{4} \qquad . \tag{2.112}$$

Für die mittlere Energie des Oszillators gilt

$$< H >= \frac{1}{2m} < p^2 > + \frac{m\omega^2}{2} < x^2 > \qquad , \tag{2.113}$$

und daher

$$< H > \geq \frac{1}{2m} < p^2 > + \frac{m\hbar^2\omega^2}{8} \frac{1}{< p^2 >} \qquad . \tag{2.114}$$

Aus

$$\frac{\partial < H >}{\partial < p^2 >} = \frac{1}{2m} - \frac{m\hbar^2\omega^2}{8} \frac{1}{< p^2 >^2} = 0 \tag{2.115}$$

folgt, daß $< H >$ als Funktion von $< p^2 >$ bei

$$< p^2 >_{min} = \frac{m\hbar\omega}{2} \tag{2.116}$$

ein Minimum hat. Da in einem Eigenzustand $< H >= E$ gilt, folgt

$$\min(E) = \frac{1}{2m}\frac{m\hbar\omega}{2} + \frac{m\hbar^2\omega^2}{8}\frac{2}{m\hbar\omega} = \frac{\hbar\omega}{2} = E_0 \qquad . \tag{2.117}$$

Wir finden also, daß die Nullpunktsenergie die kleinste Energie ist, die mit der Unbestimmtheitsrelation verträglich ist.
Die Nullpunktsschwingungen können experimentell durch die Lichtstreuung an einem Kristall bei $T \approx 0$ K nachgewiesen werden: ohne Nullpunktsenergie wäre eine inelastische Streuung des Lichts unmöglich. Wichtige Manifestationen der Nullpunktsenergie findet man in 'Quantenkristallen' , das sind kristallisierter Wasserstoff und kristallisiertes Helium.

2.5 Qualitative Diskussion gebundener Zustände

An dieser Stelle ist es vielleicht sinnvoll, eine qualitative Diskussion der Lösungen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung für ein allgemeines Potential folgen zu lassen. Wir werden daraus lernen, welche der für Modellpotentiale (Kastenpotentiale, harmonischer Oszillator) gefundenen Eigenschaften allgemein gültig sind. Wir werden sehen, daß man allein aus der qualitativen Überlegung schon ein recht gutes Bild der möglichen Lösungen erhalten kann.
Wir betrachten ein stetiges Potential, welches qualitativ die Form

Abbildung 2.13: Teilchen mit Energie E im Potential $V(x)$

besitzt. Die eindimensionale Schrödinger-Gleichung ist

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi \qquad . \tag{2.118}$$

Wenn wir eine beliebige Energie (größer als das Minimum des Potentials $V(x)$) wählen, teilen die Schnittpunkte $E = V(x)$ die x-Achse in einen 'Innenbereich' mit $V < E$ und einen 'Außenbereich' mit $V > E$. Ein klassisches Teilchen mit der Energie E kann sich nur im 'Innenbereich' aufhalten. Quantenmechanisch gilt in den verschiedenen Bereichen:

- $E > V(x)$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \qquad , \qquad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) > 0 \qquad . \tag{2.119}$$

  Die Wellenfunktion ist immer zur x-Achse gekrümmt. Je größer der Wert von $E - V(x)$, desto stärker die Krümmung $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ für einen gegebenen Wert von $\psi(x)$.

- $E < V(x)$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi \qquad , \qquad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E) > 0 \tag{2.120}$$

  Die Wellenfunktion ist immer von der x-Achse weggekrümmt. Je größer der Wert von $V(x) - E$, desto stärker die Krümmung. Es ist klar, daß dieser Fall nicht für alle x realisiert sein kann, denn dann würde die Lösung im Unendlichen divergieren. Für $E < V_{min}$ gibt es daher keine Lösungen.

- $E = V(x)$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0 \tag{2.121}$$

Die Krümmung der Wellenfunktion verschwindet an den klassischen Wendepunkten.

Eine physikalisch akzeptable Wellenfunktion muß also im 'Außenbereich' für $x \to \pm\infty$ stetig gegen null gehen und an den klassischen Wendepunkten stetig differenzierbar an die Lösung im 'Innenbereich' anschließen. Daraus folgt unmittelbar, daß es für $E = V_{min}$ keine Lösung gibt, da die Wendepunkte beim Minimum zusammenfallen und die Ableitung der Wellenfunktion daher unstetig ist.

Abbildung 2.14: Wellenfunktion $\psi(x)$ für $E = V_{min}$

Erhöht man die Energie über V_{min} , dann werden die Wendepunkte sich voneinander entfernen.

Abbildung 2.15: Wellenfunktion $\psi(x)$ für $V_{min} < E < E_0$ (a) und $E = E_0$ (b)

Zunächst reicht aber die negative Krümmung im Bereich zwischen den Wendepunkten nicht aus, um den Wert der Ableitung beim Maximum links und rechts auf den gleichen Wert zu bringen. Erst bei einer Erhöhung der Energie auf $E = E_0$ wird die Wellenfunktion hier stetig differenzierbar (b).
Erhöht man die Energie weiter, dann ist die Wellenfunktion beim Minimum nach unten gekrümmt (c), die Ableitung ψ'

Abbildung 2.16: Wellenfunktion $\psi(x)$ für $E_0 < E < E_1$ (c) und $E = E_1$ (d)

ist daher unstetig. Erst bei weiterer Erhöhung der Energie erreicht man die Situation (d), in der die Wellenfunktion rechts stetig differenzierbar an den negativen Zweig der Wellenfunktion links anschließt. Dies ist der erste angeregte Zustand mit einem Knoten in der Wellenfunktion .
Ganz allgemein gilt:

- Die Wellenfunktion des Grundzustands hat keinen Knoten.
- Die Wellenfunktion des n-ten Energieniveaus hat $n - 1$ Knoten.

Man kann auch die Amplitude der Wellenfunktion auf einfache Weise mit der Stärke des anziehenden Potentials in Beziehung setzen. Betrachten wir als einfaches Beispiel einen Potentialtopf mit einer Stufe.

Abbildung 2.17: Potentialtopf mit Stufe

In jedem Teilbereich können wir die Wellenfunktion als

$$\psi(x) = A\sin(kx + \phi)$$

schreiben. A, k , und ϕ haben allerdings in den Bereichen I und II verschiedene Werte. Wir wollen nun zeigen, daß der Maximalwert A der Amplitude im Bereich II größer ist als im Bereich I. Dazu berechnen wir die Ableitung.

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = kA\cos(kx + \phi)$$

Elimination von ϕ aus diesen Beziehungen führt auf

$$A = \left(\psi^2 + \frac{\psi'^2}{k^2}\right)^{1/2} \qquad .$$

Nun sind ψ und ψ' an der Grenze der Teilbereiche I und II stetig, aber k ändert sich diskontinuierlich. Da $E - V_I > E - V_{II}$ ist, gilt $k_I > k_{II}$, entsprechend einem kleineren Impuls im Bereich II. Es folgt $A_{II} > A_I$.
In einem Potentialtopf mit einem Boden in Form einer schrägen Rampe (siehe Abb. 2.17) sind daher die Amplituden im seichteren Teil des Potentialtopfs höher, die 'lokale Wellenlänge' größer.

Abbildung 2.18: Potentialtopf mit schrägem Boden: Potential und Wellenfunktion des vierten angeregten Zustands

Entsprechendes gilt für eine beliebige kontinuierliche Variation des Potentials.

Kapitel 3

Mathematischer Formalismus der Quantentheorie 1: Lineare Operatoren

Wir haben bisher gelernt, daß man durch Lösen der Schrödinger-Gleichung die möglichen Energien und die zugehörigen Wellenfunktionen eines Systems bestimmen kann. Die Kenntnis der Wellenfunktion erlaubt es uns, die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der wir ein Teilchen an einem bestimmten Punkt des Raums antreffen werden. Ebenso können wir die Mittelwerte von Größen berechnen, die als Funktionen der Ortskoordinaten gegeben sind. Den Mittelwert des Impulses können wir auf diese Art allerdings nicht berechnen. Ebenso wissen wir, daß Ort und Impuls eines Teilchens nicht zugleich genau bestimmte Werte haben können. Es stellen sich also eine Reihe von Fragen:

- Wie sind Mittelwerte von physikalischen Größen zu berechnen, die wir nicht unmittelbar als Funktion der Koordinaten ausdrücken können?
- Welche physikalischen Größen können nicht zugleich scharf definierte Werte haben?
- Was müssen wir überhaupt über ein quantenmechanisches System wissen, damit es vollständig bestimmt ist?

Die Beantwortung dieser Fragen erfordert die Kenntnis und Handhabung eines entsprechenden mathematischen Apparats, mit dem wir uns jetzt näher beschäftigen wollen.
Betrachten wir zur Einführung die Berechnung des Mittelwerts des Impulses und versuchen wir das Problem in der Ortsdarstellung zu formulieren. Nach Gleichung (2.28) haben wir für den mittleren Impuls eines Wellenpakets

$$< \vec{p} >= \int d^3p\, \varphi^*(\vec{p},t)\, \vec{p}\, \varphi(\vec{p},t) \qquad , \tag{3.1}$$

wobei

$$\varphi(\vec{p},t) = \int \frac{d^3r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\vec{r},t) e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \tag{3.2}$$

die Fourier-Transformierte der Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r},t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \varphi(\vec{p},t) e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar}$$

ist. Einsetzen von (3.2) in (3.1) ergibt

$$\begin{aligned}
<\vec{p}> &= \int d^3p \int \frac{d^3r'}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\vec{r}'/\hbar} \psi^*(\vec{r}',t)\, \vec{p} \int \frac{d^3r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r},t) \\
&= \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r' e^{i\vec{p}\vec{r}'/\hbar} \psi^*(\vec{r}',t) \qquad \underbrace{\cdot \int d^3r \left[-\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \right] \psi(\vec{r},t)}_{} \\
&\qquad \underbrace{- \oint \frac{\hbar}{i} e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r},t) d\vec{S}}_{0} + \int d^3r e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \left[\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r},t) \right] \\
&= \int d^3r \int d^3r' \psi^*(\vec{r}',t) \left[\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r},t) \right] \underbrace{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{i\vec{p}(\vec{r}'-\vec{r})/\hbar}\, d^3p}_{\delta^{(3)}(\vec{r}-\vec{r}')}
\end{aligned}$$

und nach Ausführung des Integrals über $\vec{r}'$

$$<\vec{p}> = \int d^3r\, \psi^*(\vec{r},t) \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r},t) \qquad . \tag{3.3}$$

Wir können dieses Ergebnis so interpretieren, daß der Impuls eines Teilchens in der Ortsdarstellung durch den Operator $-i\hbar\vec{\nabla}$ dargestellt wird. Das ist ein Beispiel dafür, daß in der Quantenmechanik physikalische Größen durch lineare Operatoren dargestellt werden. Wir beschäftigen uns daher im folgenden mit der Algebra linearer Operatoren und zeigen dann die Zusammenhänge mit der Quantenmechanik auf.

3.1 Lineare Operatoren

Definition

Ein Operator $\hat{A}$ ist definiert durch eine Vorschrift, die einer Funktion $\psi \in \mathcal{D} \subseteq L^2$ (L^2 Raum der quadratisch integrierbaren Funktionen) eine andere Funktion $\varphi \in L^2$ zuordnet, also

$$\hat{A}\psi = \varphi \qquad , \qquad \psi, \varphi \in L^2 \qquad . \tag{3.4}$$

$\mathcal{D}$ ist der Definitionsbereich des Operators.

N.B.: Operatoren können natürlich auf beliebigen Funktionenräumen definiert werden, wegen der quantenmechanischen Anwendungen legen wir hier den L^2 zugrunde. Um den Operator $\hat{A}$ von einem Skalar A zu unterscheiden, verwenden wir hier zunächst das Symbol $\hat{A}$. Später, wenn eine Verwechslung ausgeschlossen ist, werden wir diese Unterscheidung auch wieder fallenlassen.

Beispiele:

$$\begin{aligned}
\hat{p} &= -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}} \\
\hat{\vec{p}}\psi(\vec{r}) &= -i\hbar\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) \qquad \ldots \text{Differentialoperator} \\
\hat{\chi}\psi(\vec{r}) &= \int \chi(\vec{r},\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')d^3r' \qquad \ldots \text{Integraloperator} \\
&\qquad\qquad \chi(\vec{r},\vec{r}') \qquad \ldots \text{Kern des Integraloperators} \\
\hat{\vec{r}}\psi(\vec{r}) &= \vec{r}\psi(\vec{r}) \qquad \ldots \text{multiplikativer Operator}
\end{aligned}$$

Lineare Operatoren

Ein Operator $\hat{A}$ ist linear, wenn mit $\hat{A}\psi_1 = \varphi_1$ und $\hat{A}\psi_2 = \varphi_2$ auch

$$\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2 = \varphi_1 + \varphi_2 \tag{3.5}$$

$$\hat{A}(c\psi_1) = c\hat{A}\psi_1 = c\varphi_1 \qquad c \ldots \text{ beliebige Konstante} \tag{3.6}$$

gilt. Offensichtlich gilt dann auch

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \qquad . \tag{3.7}$$

Physikalische Obsevable werden in der Quantenmechanik durch lineare Operatoren dargestellt.

Operator-Algebra

Man kann lineare Operatoren auf bestimmte Arten verknüpfen, sodaß das Ergebnis wieder ein Operator ist.

- Addition und Subtraktion

$$\begin{aligned}
\hat{A} + \hat{B}: &\quad (\hat{A} + \hat{B})\psi &&= \hat{A}\psi + \hat{B}\psi \\
\hat{A} - \hat{B}: &\quad (\hat{A} - \hat{B})\psi &&= \hat{A}\psi - \hat{B}\psi
\end{aligned} \tag{3.8}$$

  Diese Verknüpfungen sind definiert auf dem Durchschnitt der Definitionsbereiche $\mathcal{D}_A$, $\mathcal{D}_B$ der Operatoren $\hat{A}$, $\hat{B}$.

- Multiplikation mit einer Zahl (Skalar, Vektor ...).

$$c\hat{A}: \qquad c\hat{A}\psi = c(\hat{A}\psi) = c\varphi \tag{3.9}$$

- Multiplikation

$$\hat{A}\hat{B}: \qquad \hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) \qquad , \ \psi \in \mathcal{D}_B \ , \ \hat{B}\psi \in \mathcal{D}_A \tag{3.10}$$

Die Multiplikation zweier Operatoren ist i.a. nicht kommutativ, d.h. $\hat{A}\hat{B}\psi \neq \hat{B}\hat{A}\psi$.

Einheitsoperator

Der Einheitsoperator $\hat{1}$ ist definiert durch

$$\hat{1}\psi = \psi \qquad , \qquad \forall \psi \in L^2 \qquad . \tag{3.11}$$

Inverser Operator

Ein zu einem Operator $\hat{A}$ inverser Operator $\hat{A}^{-1}$ kann definiert werden durch

$$\begin{array}{rcll} \hat{A}^{-1}\hat{A}\psi & = & \psi & , \forall \psi \in \mathcal{D}_A = \mathcal{W}_{A^{-1}} \\ \hat{A}\hat{A}^{-1}\varphi & = & \varphi & , \forall \varphi \in \mathcal{D}_{A^{-1}} = \mathcal{W}_A \end{array} \tag{3.12}$$

oder

$$\begin{array}{rcll} \hat{A}^{-1}\hat{A} & \subseteq & \hat{1} & \\ \hat{A}\hat{A}^{-1} & \subseteq & \hat{1} & . \end{array} \tag{3.13}$$

Die jeweils ersten Relationen definierten den linksseitig, die folgenden Relationen den rechtsseitig inversen Operator. Diese Unterscheidung ist wegen der Nicht-Kommutativität des Operatorprodukts notwendig. Gilt $\mathcal{D}_A = \mathcal{D}_{A^{-1}} = L^2$, dann gilt $\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{1}$.

Vertauschungsrelationen

Der Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}]$ der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ ist definiert durch

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \qquad . \tag{3.14}$$

Beispiele:

-

$$\begin{aligned} [x_i, \frac{\partial}{\partial x_j}]\psi(\vec{r}) &= \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} x_i \right) \psi(\vec{r}) \\ &= x_i \frac{\partial \psi}{\partial x_j} - \delta_{ij}\psi - x_i \frac{\partial \psi}{\partial x_j} = -\delta_{ij}\psi \qquad , \end{aligned}$$

daher

$$[x_i, \frac{\partial}{\partial x_j}] = -\delta_{ij} \qquad . \tag{3.15a}$$

$$[x_i^2, \frac{\partial}{\partial x_j}] = x_i^2 \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} x_i^2 = -2x_i\delta_{ij}$$

- $$[f(\vec{r}), \frac{\partial}{\partial x_j}]\psi = f\frac{\partial}{\partial x_j}\psi - \left(\frac{\partial}{\partial x_j}f\right)\psi - f\frac{\partial}{\partial x_j}\psi = -\left(\frac{\partial}{\partial x_j}f\right)\psi \qquad ,$$

  daher

$$[f(\vec{r}), \vec{\nabla}] = -\vec{\nabla}f(\vec{r}) \qquad . \tag{3.15b}$$

- $$[x_i, x_j] = 0 \qquad \text{(reelle Zahlen vertauschen)} \tag{3.15c}$$

- $$[\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial x_j}] = 0 \tag{3.15d}$$

  Gleichung (3.15d) gilt, wenn der Definitionsbereich des Operators $\vec{\nabla}$ auf stetig differenzierbare Funktionen eingeschränkt wird.

- Mit (3.15a-d) gilt für die Kommutatoren der quantenmechanischen Orts- und Impulsoperatoren

$$\left.\begin{array}{rcl} [\hat{x}_i, \hat{x}_j] & = & 0 \\ [\hat{p}_i, \hat{p}_j] & = & [-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_j}] = 0 \\ [\hat{x}_i, \hat{p}_j] & = & [x_i, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_j}] = i\hbar\delta_{ij} \end{array}\right\} i,j = x,y,z \tag{3.16}$$

Skalares Produkt von Funktionen

Das Skalarprodukt zweier Funktionen im L^2 ist durch die Beziehung

$$(\varphi, \psi) \equiv \int d^3r \varphi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) \tag{3.17}$$

definiert. Es gilt

$$\begin{array}{ll} \text{(a)} & (\varphi,\psi)^* = (\psi,\varphi) \\ \text{(b)} & (\varphi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\varphi,\psi_1) + c_2(\varphi,\psi_2) \\ & (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \psi) = c_1^*(\varphi_1,\psi) + c_2^*(\varphi_2,\psi) \\ \text{(c)} & (\varphi,\varphi) \geq 0 \\ & (\varphi,\varphi) = 0 \Leftrightarrow \varphi \equiv 0 \\ \text{(d)} & (\varphi, \hat{A}\psi) = \int d^3r \varphi^*(\vec{r})\hat{A}\psi(\vec{r}) \qquad . \end{array} \tag{3.18}$$

Adjungierte Operatoren, hermitesche Operatoren

$\hat{A}^\dagger$ ist der zu $\hat{A}$ adjungierte Operator, wenn gilt

$$(\hat{A}^\dagger\varphi, \psi) = (\varphi, \hat{A}\psi) \qquad , \qquad \forall\varphi,\psi \in L^2$$

entsprechend

$$\int d^3r(\hat{A}^\dagger\varphi(\vec{r}))^*\psi(\vec{r}) = \int d^3r\varphi^*(\vec{r})\hat{A}\psi(\vec{r}) \qquad . \tag{3.19}$$

Beachte:

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger \qquad , \tag{3.20}$$

bzw.

$$(\varphi, \hat{A}\hat{B}\psi) = (\hat{A}^\dagger\varphi, \hat{B}\psi) = (\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger\varphi, \psi) \qquad .$$

Ein Operator $\hat{A}$ ist selbstadjungiert oder hermitesch, wenn

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \qquad , \tag{3.21}$$

d.h.

$$\int d^3r(\hat{A}\varphi(\vec{r}))^*\psi(\vec{r}) = \int d^3r\varphi^*(\vec{r})\hat{A}\psi(\vec{r})$$

$$(\hat{A}\varphi, \psi) = (\varphi, \hat{A}\psi) \qquad\qquad \forall\varphi, \psi \in L^2 \tag{3.22}$$

gilt. Es ist allerdings anzumerken, daß die Gleichsetzung von selbstadjungiert und hermitesch mathematisch nicht streng gültig ist. Eine sorgfältigere Formulierung muß auf die Definitionsbereiche achten (z.B. ist ein Differentialoperator nur auf differenzierbare Funktionen anwendbar). Wir kommen darauf im Kapitel 6 zurück.

Funktionen von Operatoren

Funktionen von Operatoren $f(\hat{A})$ können als Potenzreihe definiert werden, falls sich die Funktion $f(x)$ in eine solche entwickeln läßt. Falls

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \qquad , \tag{3.23}$$

dann wird die Operatorfunktion $f(\hat{A})$ definiert durch

$$f(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \hat{A}^n \qquad . \tag{3.24}$$

Beispielsweise kann man auf diese Art $e^{\hat{A}}$, $\cos\hat{A}$ etc. definieren.

3.2 Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren

Betrachten wir die Beziehung

$$\hat{A}\psi = a\psi \qquad . \tag{3.25}$$

Sie drückt aus, daß die Anwendung eines Operators auf eine Funktion ψ diese bis auf eine multiplikative Konstante in sich selbst überführt. (3.25) ist eine Eigenwertgleichung, die Funktionen, die diese Gleichung erfüllen, sind die Eigenfunktionen (EF) des Operators $\hat{A}$, die Konstanten a sind seine Eigenwerte (EW). Ist $\hat{A}$ etwa ein Differentialoperator, dann ist die Eigenwertgleichung eine Differentialgleichung. Wir diskutieren im folgenden die Eigenschaften der Eigenwerte und Eigenfunktionen hermitescher Operatoren, wobei wir zunächst voraussetzen, daß das Spektrum der EW diskret ist (d.h. daß die Beziehung (3.25) nur für diskrete Werte von a erfüllt sein kann).

Eigenwerte hermitescher Operatoren

Die EW eines Operators $\hat{A}$ können i.a. komplex sein. Es gilt jedoch:
Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell. Aus (3.25) folgt

$$\begin{aligned} (\psi, \hat{A}\psi) &= (\psi, a\psi) &&= a(\psi,\psi) \\ (\hat{A}\psi, \psi) &= (a\psi, \psi) &&= a^*(\psi,\psi) \qquad . \end{aligned} \tag{3.26}$$

Wenn $\hat{A}$ hermitesch ist, dann gilt (3.21)

$$(\hat{A}\psi, \psi) = (\psi, \hat{A}\psi) \qquad .$$

Für die Differenz der beiden Beziehungen (3.26) ergibt sich

$$(a - a^*)(\psi,\psi) = (\psi, \hat{A}\psi) - (\hat{A}\psi, \psi) = 0$$

und daher gilt

$$a = a^* \qquad . \tag{3.27}$$

Orthonormalität der Eigenfunktionen

Weiters gilt: Eigenfunktionen hermitescher Operatoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal. Zum Beweis gehen wir von den EW-Gleichungen

$$\begin{aligned} \hat{A}\psi_m &= a_m\psi_m \\ \hat{A}\psi_n &= a_n\psi_n \qquad , \end{aligned}$$

aus und bilden das Skalarprodukt der zweiten Gleichung mit ψ_m, benützen die Hermitezität von $\hat{A}$ und setzen die erste EW-Gleichung ein

$$a_n(\psi_m,\psi_n) = (\psi_m, \hat{A}\psi_n) = (\hat{A}\psi_m, \psi_n) = a_m(\psi_m,\psi_n) \qquad .$$

Es folgt

$$(a_n - a_m)(\psi_m,\psi_n) = 0 \qquad , \tag{3.28}$$

und da wir vorausgesetzt haben, daß $a_n \neq a_m$ ist, kann diese Beziehung nur dann erfüllt sein, wenn das Skalarprodukt Null ergibt: $(\psi_n, \psi_m) = 0$. Da die EW-Gleichung eine homogene lineare Gleichung ist, ist die Lösung nur bis auf eine beliebige Konstante bestimmt. Diese kann so gewählt werden, daß die Eigenfunktionen normiert sind, $(\psi_n, \psi_n) = 1$. Zusammen gilt also: die Eigenfunktionen eines hermiteschen
Operators bilden ein Orthonormalsystem,

$$\begin{aligned} (\psi_m, \psi_n) &= \delta_{mn} \\ \int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})d^3r &= \delta_{mn} \qquad . \end{aligned} \tag{3.29}$$

Entartete Eigenwerte

Wir betrachten noch den Fall, daß die Lösungen der EW-Gleichung entartet sind, d.h. daß zu einem EW a_n mehrere Eigenfunktonen ψ_{ns}, $s = 1, \ldots, r$ gehören. Dann ist aber auch jede Linearkombination

$$\bar{\psi}_{nt} = \sum_{s=1}^{r} \psi_{ns} u_{st} \tag{3.30}$$

eine zum EW a_n gehörige EF. Die Koeffizienten u_{st} können dann so gewählt werden, daß die $\bar{\psi}_{nt}$ orthogonal sind. Nehmen wir an, es gilt

$$(\psi_{ns}, \psi_{nt}) = c_{st} \qquad , \qquad c_{ts}^* = c_{st} \qquad , \qquad c_{st}^\dagger = c_{st} \qquad . \tag{3.31}$$

Dann folgt aus der Bedingung

$$(\bar{\psi}_{ns}, \bar{\psi}_{nt}) = \delta_{st} c_s \tag{3.32}$$

durch Einsetzen von (3.30)

$$\begin{aligned} \sum_{s',t'} (\psi_{ns'} u_{s's}, \psi_{nt'} u_{t't}) &= \sum_{s',t'} u_{s's}^* \underbrace{(\psi_{ns'}, \psi_{nt'})}_{c_{s't'}} u_{t't} \\ = \sum_{s',t'} u_{s's}^* c_{s't'} u_{t't} &= \sum_{s',t'} u_{ss'}^\dagger c_{s't'} u_{t't} = c_s \delta_{st} \qquad . \end{aligned} \tag{3.33}$$

Die gesuchte Transformationsmatrix U ist gerade jene, die die Matrix C auf Diagonalform bringt:

$$U^\dagger C U = C^D \qquad . \tag{3.34}$$

Vollständigkeit, Entwicklungssatz

Darüber hinaus bilden die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein
vollständiges Orthonormalsystem, sie erfüllen die Vollständigkeitsrelation (ohne Beweis)

$$\sum_n \psi_n^*(\vec{r}\,')\psi_n(\vec{r}) = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}\,') \qquad . \tag{3.35}$$

Daraus folgt, daß jede beliebige Funktion aus L^2 nach den Eigenfunktionen ψ_n entwickelt werden kann:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \qquad . \tag{3.36}$$

Die Koeffizienten c_n findet man, indem man das Skalarprodukt von (3.36) mit ψ_m bildet

$$(\psi_m, \psi) = \sum_n c_n (\psi_m, \psi_n) = c_m \qquad . \tag{3.37}$$

Einsetzen von (3.37) in (3.36) ergibt

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \sum_n (\psi_n, \psi)\psi_n(\vec{r}) \\ &= \int \psi(\vec{r}\,') \underbrace{\sum_n \psi_n^*(\vec{r}\,')\psi_n(\vec{r})}_{\delta^{(3)}(\vec{r}-\vec{r}\,')} d^3r' = \psi(\vec{r}) \qquad , \end{aligned} \tag{3.38}$$

d.h. die Bedingung für die Gültigkeit der Entwicklung ist gerade die Vollständigkeit des Systems der Eigenfunktionen.

Kontinuierliches Eigenwertspektrum, verallgemeinerte Eigenfunktionen

Wir haben bisher angenommen, daß das Spektrum der Eigenwerte diskret ist. Wir haben aber auch schon Operatoren kennengelernt, die ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten haben. Ein Beispiel dafür ist der Impulsoperator (3.3). Die Integration seiner Eigenwertgleichung (in einer Dimension)

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi_p(x) = p\psi_p(x) \tag{3.39}$$

ergibt unmittelbar die Impulseigenfunktionen

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{ipx/\hbar} \qquad . \tag{3.40}$$

Hier sind also Eigenwert und Index der Eigenfunktion kontinuierlich veränderlich. Für Eigenfunktionen zum Kontinuum ist allerdings die Normierung auf 1 nicht möglich. In den Orthonormalitäts- und Vollständigkeitsrelationen sind also die Summen durch Integrale und das Kronecker-Delta durch die Dirac-Funktion zu ersetzen:
Orthonormalität:

$$\int dx\, \psi_p^*(x)\psi_{p'}(x) = \delta(p - p') \tag{3.41a}$$

Vollständigkeit:

$$\int dp\, \psi_p^*(x')\psi_p(x) = \delta(x - x') \qquad . \tag{3.41b}$$

Es gibt auch Operatoren (z.B. Hamiltonoperator des Potentialtopfs oder des Wasserstoff-Atoms), deren Eigenwert-Spektren aus einem diskreten Anteil und aus einem kontinuierlichen Anteil bestehen. Die Eigenfunktionen zu den diskreten Eigenwerten sind auf 1

normierbar, die Eigenfunktionen zum Kontinuum sind verallgemeinerte Eigenfunktionen. In diesem Fall gilt die Vollständigkeitsrelation nur in der Form

$$\sum_n \psi_n^*(\vec{r}\,')\psi_n(\vec{r}) + \int d^3p \psi_p^*(\vec{r}\,')\psi_p(\vec{r}) = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}\,') \,, \tag{3.42}$$

wobei die Quantenzahlen n die Eigenfunktionen zum diskreten Teil des Spektrums und p die verallgemeinerten Eigenfunktionen zum Kontinuum bezeichnet.

3.3 Mittelwert und quantenmechanische Messung

Wir nehmen an, $\hat{A}$ sei ein quantenmechanischer Operator mit der Eigenwertgleichung

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n \qquad , \tag{3.43}$$

das Eigenwertspektrum sei nicht entartet. Die Wellenfunktion ψ für einen beliebigen Zustand des Systems kann dann nach dem Entwicklungssatz als Überlagerung von Zuständen geschrieben werden, in denen die physikalische Größe A genau bestimmte Werte a_n annimmt:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \qquad . \tag{3.44}$$

Die Amplitude c_n der Entwicklung (3.44) gibt das Gewicht an, mit dem der Eigenzustand ψ_n von A zum Zustand ψ beiträgt. Anders ausgedrückt: das Absolutquadrat $|c_n|^2$ charakterisiert die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der Größe A in einem System, dessen Zustand durch die Wellenfunktion ψ beschrieben ist, den Wert a_n zu finden.
Die Tatsache, daß ψ kein Eigenzustand von $\hat{A}$ ist, bedeutet, daß in dem gegebenen Zustand die Größe A keinen eindeutig bestimmten Wert hat. Führt man Messungen von A an diesem System durch, dann ist das Ergebnis jeder einzelnen Messung ein Eigenwert a_n von A. Dieses Ergebnis wird mit der Wahrscheinlichkeit $|c_n|^2$ auftreten.
Für den Zustand des Systems ist natürlich der Mittelwert der untersuchten Größe interessant. Wir verstehen darunter den arithmetischen Mittelwert

$$< A > = \sum_n W_n a_n \qquad , \tag{3.45}$$

wobei W_n die Wahrscheinlichkeit ist, bei einer Messung von A den Wert a_n zu finden. Es gilt $W_n = |c_n|^2$, also

$$< A > = \sum_n |c_n|^2 a_n \qquad . \tag{3.46}$$

Setzen wir für c_n (3.37) ein, dann können wir den Mittelwert direkt durch die Wellenfunktion ψ ausdrücken

$$\begin{aligned} < A > &= \sum_n c_n^* c_n a_n = \sum_n c_n a_n \int \psi^*(x)\psi_n(x)dx \\ &= \sum_n c_n \int \psi^*(x)\hat{A}\psi_n(x)dx \\ &= \int \psi^*(x)\hat{A}\sum_n c_n\psi_n(x)dx \\ &= \int \psi^*(x)\hat{A}\psi(x)dx = (\psi, \hat{A}\psi) \qquad . \end{aligned} \tag{3.47}$$

Gleichung (3.47) definiert den Erwartungswert $(\psi, \hat{A}\psi)$ des Operators $\hat{A}$ im Zustand ψ für den Fall, daß der Zustand ψ normiert ist. Ist dies nicht der Fall, dann gilt die Beziehung

$$< A >= \frac{(\psi, \hat{A}\psi)}{(\psi, \psi)} \qquad . \tag{3.48}$$

Ist ψ eine Eigenfunktion ψ_n , dann gilt offenbar $< A >= a_n$. Gleichung (3.48) legt einen Weg nahe, den quantenmechanischen Operator für eine gegebene physikalische Größe zu finden.

3.4 Kommutatorbeziehungen und Unschärferelation

Eines der wichtigsten Probleme der Quantenmechanik ist es festzustellen, welche physikalischen Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems gleichzeitig gemessen werden können. Damit die Größen A und B wohldefinierte Werte in einem durch die Wellenfunktion ψ_{nm} beschriebenen Zustand haben, muß ψ_{nm} offensichtlich Eigenfunktion beider Operatoren $\hat{A}$, $\hat{B}$ sein:

$$\hat{A}\psi_{nm}(x) = a_n\psi_{nm}(x) \tag{3.49a}$$

$$\hat{B}\psi_{nm}(x) = b_m\psi_{nm}(x) \qquad . \tag{3.49b}$$

Wir wenden nun $\hat{B}$ auf (3.49a) und $\hat{A}$ auf (3.49b) an, bilden die Differenz und erhalten

$$\hat{B}\hat{A}\psi_{nm} = \hat{B}a_n\psi_{nm} = b_m a_n\psi_{nm}$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi_{nm} = \hat{A}b_m\psi_{nm} = a_n b_m\psi_{nm}$$

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_{nm} = [\hat{A}, \hat{B}]\psi_{nm} = 0 \qquad . \tag{3.50}$$

Die Kommutatorrelation

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \qquad , \tag{3.51}$$

ist also eine hinreichende Bedingung dafür, daß $\hat{A}$ und $\hat{B}$ gemeinsame Eigenfunktionen haben. Fordert man weiter, daß jede Funktion aus dem vollständigen Funktionensystem der ψ_{nm} gleichzeitig Eigenfunktion von $\hat{A}$ und $\hat{B}$ ist, dann ist (3.51) auch notwendig. Diese Aussage kann auch umgekehrt werden: wenn zwei Operatoren miteinander vertauschen, dann haben sie ein vollständiges System von gemeinsamen Eigenfunktionen. Mit $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ gilt für eine Eigenfunktion von $\hat{A}$ zum Eigenwert a

$$\hat{A}(\hat{B}\psi) = \hat{B}\hat{A}\psi = a(\hat{B}\psi) \qquad , \tag{3.52}$$

d.h. $\psi' = \hat{B}\psi$ ist ebenfalls eine Eigenfunktion von $\hat{A}$ zum Eigenwert a. Wenn keine Entartung vorliegt, beschreibt ψ denselben Zustand wie ψ' und kann sich daher nur um einen konstanten Faktor von ψ' unterscheiden, d.h.

$$\hat{B}\psi = b\psi \qquad . \tag{3.53}$$

ψ ist also zugleich Eigenfunktion von $\hat{A}$ und $\hat{B}$.
Ist dagegen a ein entarteter Eigenwert, dann können wir nur feststellen, daß der Zustand $\psi' = \hat{B}\psi$ zum Unterraum der Eigenfunktionen von $\hat{A}$ zum Eigenwert a gehört, d.h. daß der Operator $\hat{B}$ diesen Unterraum auf sich selbst abbildet. Bezeichnen wir die orthonormierten Eigenfunktionen von $\hat{A}$ zum Eigenwert $a = a_n$ mit ψ_{nm} ,

$$\hat{A}\psi_{nm} = a_n\psi_{nm} \qquad , \qquad m = 1, \ldots, g_n \qquad . \tag{3.54}$$

g_n ist der Grad der Entartung des Eigenwerts a_n. Es gilt

$$(\psi_{nm}, \psi_{n'm'}) = \delta_{nn'}\delta_{mm'} \tag{3.55}$$

und daher bilden die Skalarprodukte

$$(\psi_{nm}, \hat{A}\psi_{n'm'}) = a_n\delta_{nn'}\delta_{mm'} \tag{3.56a}$$

eine Diagonalmatrix, in der allerdings die Diagonalelemente a_n g_n-fach vorkommen. Für die Skalarprodukte

$$(\psi_{nm}, \hat{B}\psi_{n'm'}) = b_{n,mm'}\delta_{nn'} \tag{3.56b}$$

finden wir, daß sie eine blockdiagonale Matrix bilden:

Abbildung 3.1: Blockmatrix bei entartetem Eigenwertspektrum

Dies drückt gerade die Tatsache aus, daß die zu bestimmten entarteten Eigenwerten von $\hat{A}$ gehörigen Unterräume unter der Wirkung von $\hat{B}$ invariant sind.
Die Beziehung (3.56a) bleibt unberührt, wenn man die ψ_{nm} zu festem n untereinander transformiert. Man kann daher immer eine Transformation auf eine neue Basis finden, in der auch $\hat{B}$ durch eine diagonale Matrix dargestellt wird (die Matrix $b_{n,mm'}$ für festes n ist hermitesch und daher diagonalisierbar):

$$(\bar{\psi}_{nm}, \hat{B}\bar{\psi}_{nm'}) = b_{n,m}\delta_{mm'} \qquad , \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad . \tag{3.57}$$

Wir finden also, daß die Eigenfunktionen von $\hat{A}$ zu entarteten Eigenwerten nicht notwendigerweise Eigenfunktionen von $\hat{B}$ sind, daß es aber möglich ist, in jedem Unterraum der Eigenfunktionen von $\hat{A}$ zu einem gegebenen entarteten Eigenwert eine für $\hat{A}$ und $\hat{B}$ gemeinsame Basis von Eigenfunktionen zu wählen.
Damit können wir feststellen, daß quantenmechanische Größen, die kommutierenden Operatoren entsprechen, gleichzeitig genau bestimmte Werte haben können. Wir wollen den Zusammenhang zwischen Kommutator-Relationen und Unbestimmtheitsrelation etwas genauer betrachten. Wir gehen dazu von der Schwarz'schen Ungleichung aus:

$$|(\varphi,\psi)|^2 \leq (\varphi,\varphi)\ (\psi,\psi) \qquad . \tag{3.58}$$

Für $\varphi = \psi$ gilt offenbar das Gleichheitszeichen, die Beziehung (3.58) ist trivialerweise erfüllt. Für $\varphi \neq \psi$ zerlegen wir ψ in einen Anteil, der sich als Vielfaches von φ darstellen läßt und den Rest (wir sagen auch, wir zerlegen ψ in einen Anteil parallel zu φ und einen Anteil senkrecht zu φ):

$$\psi = z\varphi + \chi \qquad \text{mit} \qquad (\varphi,\chi) = 0 \qquad . \tag{3.59}$$

Es gilt dann

$$(\varphi,\psi) = z(\varphi,\varphi) \qquad \text{, also} \qquad z = \frac{(\varphi,\psi)}{(\varphi,\varphi)} \qquad . \tag{3.60}$$

Damit folgt

$$(\psi,\psi) = (z\varphi+\chi, z\varphi+\chi) = z^* z(\varphi,\varphi) + (\chi,\chi) \geq |z|^2(\varphi,\varphi) \tag{3.61}$$

und nach Einsetzen von z

$$(\psi,\psi) \geq \frac{|(\varphi,\psi)|^2}{(\varphi,\varphi)} \qquad . \tag{3.62}$$

Das ist gerade die Schwarz'sche Ungleichung (3.58).
Wir betrachten nun zwei hermitesche Operatoren $\hat{A}'$ und $\hat{B}'$ und eine beliebige Funktion ψ. Wir definieren Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$, indem wir von $\hat{A}'$ und $\hat{B}'$ jeweils den Mittelwert (genaugenommen das Produkt von Einheitsoperator und Mittelwert) abziehen

$$\hat{A} = \hat{A}' - <A'> \qquad \hat{B} = \hat{B}' - <B'> \qquad . \tag{3.63}$$

Für die Operatoren $\hat{A}'$ und $\hat{B}'$ sind damit die mittleren Schwankungsquadrate

$$\begin{aligned} (\triangle A')^2 &= <(\hat{A}' - <A'>)^2> &&= (\psi, (\hat{A}' - <A'>)^2\psi) \\ &&&= (\psi, \hat{A}^2\psi) = <A^2> \\ (\triangle B')^2 &= <B^2> \end{aligned} \tag{3.64}$$

gleich den Mittelwerten der Quadrate der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$. Wir bilden nun $\hat{A}\psi$ und $\hat{B}\psi$ und setzen in die Schwarz'sche Ungleichung (3.58) ein

$$(\hat{A}\psi, \hat{A}\psi)(\hat{B}\psi, \hat{B}\psi) \geq |(\hat{A}\psi, \hat{B}\psi)|^2 \qquad . \tag{3.65}$$

Unter Verwendung der Hermitezität ergibt sich daraus

$$(\psi, \hat{A}^2\psi)(\psi, \hat{B}^2\psi) \geq |(\psi, \hat{A}\hat{B}\psi)|^2 \qquad . \tag{3.66}$$

Wir definieren nun den Antikommutator der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \tag{3.67}$$

und zerlegen damit das Operatorprodukt $\hat{A}\hat{B}$ in einen hermiteschen und einen antihermiteschen Anteil

$$\hat{A}\hat{B} = \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}\{\hat{A}, \hat{B}\} \qquad . \tag{3.68}$$

Offensichtlich ist

$$\{\hat{A}, \hat{B}\}^\dagger = \{\hat{A}, \hat{B}\} \tag{3.69}$$

hermitesch und

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}]^\dagger &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = (\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger) \\ &= (\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}) = -[\hat{A}, \hat{B}] \end{aligned} \tag{3.70}$$

antihermitesch (antihermitesch ist analog zu antisymmetrisch definiert). Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell, die Eigenwerte eines antihermiteschen Operators rein imaginär. Die Zerlegung (3.68) des Operatorprodukts bedeutet daher für den Mittelwert Zerlegung in Real- und Imaginärteil.

$$\begin{aligned} (\psi, \hat{A}\hat{B}\psi) &= \frac{1}{2}\,(\psi, \{\hat{A}, \hat{B}\}\psi) + \frac{1}{2}i\,|(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi)| \\ |(\psi, \hat{A}\hat{B}\psi)|^2 &= \frac{1}{4}\,(\psi, \{\hat{A}, \hat{B}\}\psi)^2 + \frac{1}{4}\,|(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi)|^2 \end{aligned} \tag{3.71}$$

und daher

$$|(\psi, \hat{A}\hat{B}\psi)|^2 \geq \frac{1}{4}\,|(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi)|^2 \qquad . \tag{3.72}$$

Da der Einheitsoperator mit jedem Operator vertauscht, gilt

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}', \hat{B}'] \tag{3.73}$$

$$|(\psi, \hat{A}\hat{B}\psi)|^2 \geq \frac{1}{4}\,|(\psi, [\hat{A}', \hat{B}']\psi)|^2 \qquad ,$$

zusammen mit Gleichung (3.66) also

$$(\psi, \hat{A}^2\psi)(\psi, \hat{B}^2\psi) \geq \frac{1}{4}|(\psi, [\hat{A}', \hat{B}']\psi)|^2 \qquad . \tag{3.74}$$

Mit der Definition des Schwankungsquadrats gilt also (beachte $(\psi, \hat{A}^2\psi) = (\triangle A')^2$)

$$\triangle A' \triangle B' \geq \frac{1}{2}\,| < [A', B'] > | \qquad . \tag{3.75}$$

Dies ist die allgemeinste Form der Heisenberg'schen Unschärferelation.
Für Ort und Impuls gilt mit

$$\hat{A}' \to \hat{x}_i \qquad \hat{B}' \to \hat{p}_j \qquad [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

also

$$\triangle x_i \triangle p_j \geq \frac{\hbar}{2}\delta_{ij} \qquad . \tag{3.76}$$

Die physikalische Bedeutung der Unschärferelation (3.75) ist klar: die mittleren Schwankungsquadrate (oder Standardabweichungen) $\triangle A$ und $\triangle B$ ergeben sich aus der wiederholten Messung der Größen A und B an vielen in gleicher Weise präparierten quantenmechanischen Systemen und aus der statistischen Analyse der Meßergebnisse. Die Gleichung (3.75) sagt dann aus, daß das Produkt der mittleren quadratischen Abweichungen der A- und B-Messungen nicht kleiner als ein bestimmter unterer Grenzwert sein kann.
Keineswegs läßt sich aus (3.76) die Aussage ableiten, daß man die Größen x_i und p_i nicht gleichzeitig mit Fehlern messen kann, deren Produkt kleiner als $\hbar/2$ ist. Die Aussage der Unschärferelation bezieht sich nicht auf die mögliche Genauigkeit der Einzelmessungen. Vielmehr sagt die Unschärferelation aus: wenn man an einer Teilmenge aus einer Vielzahl gleich präparierter quantenmechanischer Systeme Ortsmessungen (nach denen sich die Systeme in einem Eigenzustand des Ortsoperators befinden), und an einer anderen Teilmenge Impulsmessungen (nach denen sich die Systeme in einem Impulseigenzustand befinden), durchführt, dann unterliegen die mittleren Schwankungsquadrate dieser Messungen der Ungleichung (3.76). Die Unschärferelation (3.75), (3.76) ist Ausdruck der Unverträglichkeit nicht kommutierender quantenmechanischer Variablen und nicht Aussage über Einzelmessungen. Es ist ja auch klar, daß die Standardabweichungen $\triangle A$, $\triangle B$ nur dann bestimmt werden können, wenn die Fehler δA, δB der Einzelmessungen wesentlich kleiner sind als die $\triangle A$, $\triangle B$.
Wir wollen noch kurz untersuchen, unter welcher Bedingung das Produkt der Schwankungsquadrate das Minimum erreicht, also in der Unbestimmtheitsrelation das Gleichheitszeichen gilt. In der Schwarzschen Ungleichung gilt das Gleichheitszeichen, wenn

$$\hat{B}\psi = z\hat{A}\psi \qquad . \tag{3.77}$$

Das Gleichheitszeichen in der Abschätzung (3.72) für den Mittelwert des Operatorprodukts gilt, wenn in (3.71) der Mittelwert des Antikommutators verschwindet

$$(\psi, \{\hat{A}, \hat{B}\}\psi) = (\psi, \hat{A}\hat{B}\psi) + (\psi, \hat{B}\hat{A}\psi) = 0 \qquad . \tag{3.78}$$

Zusammen folgt also

$$\begin{aligned} (\hat{A}\psi, \hat{B}\psi) + (\hat{B}\psi, \hat{A}\psi) &= (\hat{A}\psi, z\hat{A}\psi) + (z\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) \\ &= (z + z^*)(\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) = 0 \end{aligned} \tag{3.79}$$

und das bedeutet, daß z imaginär sein muß. Für den Zustand ψ, der das Unschärfeprodukt minimiert, gilt somit

$$\hat{B}\psi = i\lambda\hat{A}\psi \qquad , \qquad \lambda \text{ reell.} \tag{3.80}$$

Für die Operatoren $\hat{B} = \hat{p} - < p >$, $\hat{A} = \hat{x} - < x >$ ist diese Bedingung die Differentialgleichung

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} - < p >\right)\psi = i\lambda(x - < x >)\psi \qquad . \tag{3.81}$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Lösung dieser Gleichung ein Gauß'sches Wellenpaket ist. Zum Ausgangszeitpunkt hat das Gauß'sche Wellenpaket ein minimales Unschärfeprodukt (vgl. Abschnitt 2.2, Gl. (2.33)). Je nach der Form des Potentials wird es mehr oder weniger rasch zerfließen und das Unschärfeprodukt nicht mehr minimal sein. Nur für den harmonischen Oszillator gibt es Gauß'sche Wellenpakete, welche kohärente Zustände sind, die auch im Lauf der Entwicklung immer Wellenpakete mit minimaler Unschärfe bleiben.

Vollständiger Satz von Operatoren

Eine Menge von hermiteschen Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \ldots, \hat{N}$ heißt ein vollständiger Satz von Operatoren, wenn diese Operatoren alle untereinander kommutieren und das gemeinsame System von Eigenfunktionen nicht mehr entartet ist. Diese Eigenfunktionen können dann durch die Eigenwerte $a, b, \ldots, n$ charakterisiert werden. Die $\psi_{a,b,\ldots,n}$ bilden die Basis des vollständigen Satzes von Operatoren.
Ein Operator $\hat{O}$, der mit einem vollständigen Satz von Operatoren kommutiert, ist Funktion dieser Operatoren. Da $\hat{O}$ mit dem vollständigen Satz kommutiert, hat er dessen Eigen-Basis:

$$\hat{O}\psi_{a,b,\ldots,n} = o(a, b, \ldots, n)\psi_{a,b,\ldots,n} \quad . \tag{3.82}$$

Daraus folgt unmittelbar

$$\hat{O} = \hat{O}(\hat{A}, \hat{B}, \ldots, \hat{N}) \quad . \tag{3.83}$$

3.5 Quantenmechanische Variablen und Operatoren

Wir wenden uns nun der Diskussion der grundlegenden Postulate der Quantenmechanik zu, die die Beziehungen zwischen dem mathematischen Apparat der Quantenmechanik und den realen physikalischen Größen herstellen, die ein quantenmechanisches System beschreiben. In der klassischen Mechanik ist der Zustand eines Systems durch die Koordinaten und Impulse (oder Variable, die sich durch diese ausdrücken lassen) bestimmt, die in die Bewegungsgleichung eingehen. Alle Variable, die den Zustand des Systems beschreiben, heißen mechanische Variable. Variable, die in der Quantenmechanik eine ähnliche Rolle spielen, nennt man quantenmechanische Variable oder dynamische Variable. In den bisher diskutierten Beispielen sind einige Eigenschaften von quantenmechanischen Systemen klar zutage getreten. Dazu gehören

(1) Der Zustand des Systems ist durch die Wellenfunktion beschrieben.

(2) Es gibt einen kontinuierlichen Übergang vom quantenmechanischen zum klassischen Verhalten, also von den Konzepten der Quantenmechanik zu jenen der klassischen Mechanik, wenn man zu Systemen übergeht, in denen die Planck'sche Konstante als eine infinitesimale Größe betrachtet werden kann, während man die Quantenzahlen als unendlich groß annimmt.

(3) Die physikalischen Variablen können ein diskretes oder ein kontinuierliches Spektrum von Werten annehmen.

(4) Bei Messungen konjugierter dynamischer Variablen sind die Standardabweichungen durch eine Unschärferelation eingeschränkt.

Die Punkte (3) und (4) entsprechen gerade den Eigenschaften linearer Operatoren: der Existenz eines Eigenwertspektrums und der Nichtkommutativität von Operatoren. Daher ist es naheliegend, folgende grundlegende Annahme zu machen: **"Jeder quantenmechanischen Variablen A entspricht ein linearer hermitescher Operator $\hat{\mathbf{A}}$. Das Spektrum der Eigenwerte des Operators $\hat{\mathbf{A}}$ stellt das Spektrum der möglichen Meßwerte dieser Variablen dar. Nach einer Messung, die den Eigenwert $\mathbf{a_n}$ von $\hat{\mathbf{A}}$ ergeben hat, befindet sich das System in einem Zustand, der durch eine Linearkombination der zum Eigenwert $\mathbf{a_n}$ gehörigen EF $\psi_{\mathbf{nm}}$ beschrieben wird."** Die Forderung nach der Hermitezität der quantenmechanischen Operatoren folgt klarerweise aus der Bedingung, daß physikalische Meßgrößen reell sind. Was noch fehlt, ist eine klar definierte Vorschrift, die einer quantenmechanischen Variablen einen quantenmechanischen Operator zuordnet. Diese Vorschrift ergibt das aus Punkt (2) abgeleitete **Korrespondenzprinzip, d.h. man nimmt an, daß zwischen den quantenmechanischen Operatoren dieselben Beziehungen bestehen wie zwischen den klassischen mechanischen Variablen.** Als Ausgangspunkt für den Übergang von klassischen mechanischen Variablen zu quantenmechanischen Operatoren wählt man die Darstellung der Koordinaten und des Impulses durch Orts- und Impulsoperator.

3.5.1 Orts- und Impulsoperator

Dem Ortsoperator $\hat{\vec{r}}$ entspricht die Multiplikation mit den Ortskoordinaten - wie für jeden Operator, der einer unabhängigen Variablen entspricht.

$$\hat{x}\psi = x\psi \qquad , \qquad \hat{y}\psi = y\psi \qquad , \qquad \hat{z}\psi = z\psi \qquad . \tag{3.84}$$

Wir haben gefunden (siehe (3.3)), daß man zur Berechnung des Mittelwerts des Impulses das Skalarprodukt $(\psi, -i\hbar\nabla\psi)$ bilden muß. Auch gibt die Anwendung des Operators $-i\hbar\nabla$ auf eine ebene Welle $\psi(\vec{r}) = c\exp[i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar]$ gerade $\vec{p}\,\psi(\vec{r})$. Daraus ergibt sich die Beziehung

$$\hat{\vec{p}}\psi = -i\hbar\vec{\nabla}\psi \tag{3.85}$$

oder komponentenweise geschrieben

$$\hat{p}_x\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi \qquad , \qquad \hat{p}_y\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\psi \qquad , \qquad \hat{p}_z\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\psi \qquad .$$

Die Eigenwertgleichungen des Orts- bzw. Impulsoperators definieren deren Eigenfunktionen. In der Ortsdarstellung (d.h. in der Darstellung, in der die Wellenfunktion eine Funktion der Ortskoordinaten ist) lautet die EW-Gleichung des Ortsoperators (für ein Teilchen in einer Raumdimension angeschrieben)

$$\hat{x}\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x) \qquad . \tag{3.86}$$

x_0 ist dabei ein spezieller Wert der Koordinate x. Es folgt unmittelbar

$$\psi_{x_0}(x) = 0 \qquad \forall x \neq x_0 \qquad . \tag{3.87}$$

Da die ψ_{x_0} die Orthonormierungsbedingung

$$\int \psi^*_{x_0}(x)\psi_{x'_0}(x)dx = \delta(x_0 - x'_0) \tag{3.88}$$

erfüllen müssen, folgt, daß die EF des Ortsoperators in der Ortsdarstellung die Form

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) \tag{3.89}$$

haben müssen. Die EW-Gleichung des Impulsoperators (3.85) in der Ortsdarstellung ist

$$\hat{p}_x\psi_{p_x}(x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi_{p_x}(x) = p_x\psi_{p_x} \qquad . \tag{3.90}$$

Die Integration führt unmittelbar auf

$$\psi_{p_x}(x) = Ae^{ip_x x/\hbar} \qquad , \tag{3.91}$$

die Normierungskonstante A bestimmt sich aus der Orthonormierungsbedingung zu $A = (2\pi\hbar)^{-1/2}$. Wählt man dagegen die Impulsdarstellung (d.h. die Wellenfunktionen sind Funktionen der Impulskoordinaten), dann gilt in völliger Analogie

$$\hat{x}\psi_{x_0}(p_x) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_x}\psi_{x_0}(p_x) = x_0\psi_{x_0}(p_x) \tag{3.92}$$

$$\psi_{x_0}(p_x) = Ae^{-ip_x x_0/\hbar} \qquad , \qquad A = (2\pi\hbar)^{-1/2} \tag{3.93}$$

und

$$\hat{p}_x\psi_{p'_x}(p_x) = p'_x\psi_{p'_x}(p_x) \tag{3.94}$$

$$\psi_{p'_x}(p_x) = \delta(p_x - p'_x) \qquad . \tag{3.95}$$

3.5.2 Hamilton-Operator

Freies Teilchen

Der klassischen Energie-Impuls-Beziehung für freie Teilchen $T = \frac{p^2}{2m}$ entspricht in der Quantenmechanik

$$\hat{T}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi \qquad , \tag{3.96}$$

das ist gerade die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen.

Teilchen im Potential $V(\vec{r})$

Die Gesamtenergie als Funktion der Koordinaten und Impulse wird in der klassischen

Mechanik durch die Hamiltonfunktion $H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ beschrieben. Dem entspricht in der Quantenmechanik der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \qquad . \tag{3.97}$$

Für den Operator der kinetischen Energie haben wir schon die Zuordnung $\hat{T} \to -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2$ gefunden. (Diese Relation ist allerdings nicht als Operatoridentität zu verstehen. Sie gilt nur in Anwendung auf eine Klasse von Zuständen wie in (3.96).) Da die potentielle Energie nur von den Koordinaten abhängt, ist der entsprechende Operator einfach die Funktion $V(\vec{r})$. Der Beziehung $E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$ entspricht daher in der Quantenmechanik

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \qquad . \tag{3.98}$$

Diese Beziehung definiert den Hamilton-Operator eines Teilchens im Potential $V(\vec{r})$. Mit Hilfe des Hamilton-Operators können wir die Schrödinger-Gleichung in der Form

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \tag{3.99}$$

schreiben. Die Form (3.99) der Schrödinger-Gleichung hat sehr allgemeine Gültigkeit und ist geeignet, die Bewegung von Teilchen in beliebigen stationären oder nicht-stationären Feldern zu beschreiben. Insbesonders gilt sie auch für die Bewegung eines geladenen Teilchens in einem elektromagnetischen Feld. Dazu müssen wir in (3.99) $\hat{H}$ durch den jeweils gültigen Hamiltonoperator ersetzen.

Geladene Teilchen im elektromagnetischen Feld

Das Korrespondenzprinzip hilft auch in jenen Fällen weiter, wo die Kraft $\vec{F}$ auf ein Teilchen nicht einfach als Gradient eines Potentials, $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$, geschrieben werden kann. Dies ist etwa für die Bewegung eines geladenen Teilchens mit der Ladung e im elektromagnetischen Feld der Fall. Hier gilt nach den Gesetzen der Elektrodynamik für die Energie

$$E = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\varphi \tag{3.100}$$

wobei φ und $\vec{A}$ skalares Potential und Vektorpotential sind. Beide sind Funktionen der Koordinaten. Elektrisches und magnetisches Feld ergeben sich dann aus den Beziehungen

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla}\varphi \tag{3.101}$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A} \qquad . \tag{3.102}$$

Das Vektorpotential ist allerdings nur bis auf einen Term bestimmt, der sich als Gradient einer skalaren Funktion darstellen läßt. Man eliminiert die Nicht-Eindeutigkeit durch eine Eichvorschrift. Die Coulomb-Eichung lautet

$$\vec{\nabla}\vec{A} = 0 \qquad . \tag{3.103}$$

Damit finden wir die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung eines Teilchens in einem elektromagnetischen Feld:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi &= \left[\frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{p}}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)^2+e\varphi\right]\psi \\ &= \left[\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\vec{\nabla}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)^2+e\varphi\right]\psi \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle+\frac{i\hbar e}{mc}\vec{A}\vec{\nabla}+\frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2+e\varphi\right]\psi \quad , \end{aligned} \tag{3.104}$$

wobei wir im letzten Schritt die Coulomb-Eichung benützt haben.

Vielteilchen-Systeme

Der Hamilton-Operator eines Vielteilchen-Systems kann nach demselben Schema konstruiert werden: man formuliert die klassische Hamiltonfunktion für das System und ersetzt alle darin enthaltenen physikalischen Größen durch Operatoren. Die klassische Hamiltonfunktion für ein System von N Teilchen, die miteinander durch ein Potential $\phi(\vec{r}_i,\vec{r}_j)$ wechselwirken und sich in einem äußeren Feld $V(\vec{r})$ bewegen, lautet

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i}+\sum_{i=1}^{N}V(\vec{r}_i)+\sum_{\substack{i,j=1\\ j<i}}^{N}\phi(\vec{r}_i,\vec{r}_j) \quad . \tag{3.105}$$

Die Ersetzung der Teilchenimpulse $\vec{p}_i$ durch die entsprechenden quantenmechanischen Operatoren $\hat{\vec{p}}_i=-i\hbar\vec{\nabla}_i$ führt unmittelbar auf die Schrödinger-Gleichung für ein Vielteilchensystem

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)=\hat{H}\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N) \tag{3.106}$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\vec{\nabla}_i^{\,2}+V(\vec{r}_i)\right)+\sum_{\substack{i,j=1\\ j<i}}^{N}\phi(\vec{r}_i,\vec{r}_j) \quad . \tag{3.107}$$

Diese Form des Hamilton-Operators ist die Grundlage für die Beschreibung vieler Vielteilchensysteme (Mehrelektronenatome, Elektronengas, Festkörper). Der erste Term ist einfach eine Überlagerung von Einteilchen-Hamilton-Operatoren wie (3.98), die Komplikationen entstehen durch den Wechselwirkungsterm.

Bei der Formulierung des Korrespondenzprinzips sind wir davon ausgegangen, daß die klassischen physikalischen Gesetze als Grenzfall in der Quantenmechanik enthalten sein müssen. Wir wollen diese Aussage jetzt etwas genauer formulieren. Wir gehen von der Schrödinger-Gleichung $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi$ und der dazu konjugiert-komplexen Beziehung $-ih\frac{\partial}{\partial t}\psi^*=\hat{H}\psi^*$ aus.

3.6 Erwartungswerte, Ehrenfest'sches Theorem

Der Erwartungswert $< A >$ eines linearen Operators $\hat{A}$ im Zustand ψ ist definiert durch

$$< A >= (\psi, \hat{A}\psi) = \int d^3r \; \psi^*(\vec{r},t) \; \hat{A} \; \psi(\vec{r},t) \tag{3.108}$$

Wir differenzieren (3.108) nach der Zeit und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} < A > &= \int d^3r \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A}\psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] \\ &= \int d^3r \left[\psi^* \frac{i}{\hbar} \hat{H}\hat{A}\psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\psi - \psi^* \frac{i}{\hbar} \hat{A}\hat{H}\psi \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} < [\hat{H}, \hat{A}] > + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \qquad . \end{aligned} \tag{3.109}$$

Im Vergleich zur klassischen Mechanik: für die zeitliche Änderung einer mechanischen Größe F gilt in den verallgemeinerten Koordinaten p und q (H ist die Hamiltonfunktion)

$$\frac{d}{dt} F(p,q,t) = \{H, F\} + \frac{\partial F}{\partial t} \qquad . \tag{3.110}$$

Dabei ist die Poisson-Klammer wie folgt definiert

$$\{H, F\} = \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial F}{\partial q} - \frac{\partial F}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q} \qquad . \tag{3.111}$$

Der Poisson-Klammer der klassischen Mechanik entspricht offenbar der Kommutator der Quantenmechanik, multipliziert mit $i/\hbar$.
Wenden wir die Beziehung (3.109) jetzt auf Orts- und Impulsoperator an. Mit den Kommutatorrelationen (siehe (3.15a-d))

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{x}_i] &= \left[\sum_j \frac{\hat{p}_j{}^2}{2m}, \hat{x}_i \right] = \frac{2}{2m} \sum_j \hat{p}_j \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}_i \\ [\hat{H}, \hat{p}_i] &= [\hat{H}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}] = i\hbar \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x_i} \end{aligned} \tag{3.112}$$

gilt offensichtlich

$$\frac{d}{dt} < \vec{r} > \; = \; \frac{i}{\hbar} < [\hat{H}, \hat{\vec{r}}] >= \frac{1}{m} < \vec{p} > \tag{3.113a}$$

$$\frac{d}{dt} < \vec{p} > \; = \; \frac{i}{\hbar} < [\hat{H}, \hat{\vec{p}}] >= - < \vec{\nabla} H(\vec{r}) >= - < \vec{\nabla} V(\vec{r}) >= < \vec{F}(\vec{r}) > \tag{3.113b}$$

mit $\vec{F} = -\vec{\nabla} V$. Das entspricht den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{r}}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m} \\ \frac{d\vec{p}}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}} = \vec{F} \qquad . \end{aligned} \tag{3.114}$$

Einsetzen von (3.113a) in (3.113b) führt auf

$$m\frac{d^2}{dt^2} < \vec{r} > = < \vec{F}(\vec{r}) > \qquad , \tag{3.115}$$

in Analogie zur Newton'schen Bewegungsgleichung.
Gleichung (3.109) und im Spezialfall (3.113), (3.115) bilden das
"Ehrenfest'sche Theorem" : "Die klassischen Gleichungen gelten für die Mittelwerte".
Das heißt aber noch nicht unmittelbar, daß die Mittelwerte den klassischen Bewegungsgleichungen genügen. Das ist nur dann der Fall, wenn $< \vec{F}(\vec{r}) > \cong \vec{F}(< \vec{r} >)$, d.h., wenn man den Mittelwert der Kraft durch die Kraft ersetzen kann, die am mittleren Ort des Teilchens wirkt. Dies ist dann der Fall, wenn die zweite und alle höheren Ableitungen der Kraft verschwinden (freies Teilchen, harmonischer Oszillator), oder wenn sich $\vec{F}$ über die Ausdehnung des Wellenpakets nur wenig ändert. In diesen Fällen haben wir gefunden, daß der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik mit $\hbar \to 0$ unproblematisch vollzogen werden konnte. Die Bedingung ist aber nicht für eine Potentialstufe erfüllt. In diesem Fall muß man die Stufe durch ein kontinuierliches Potential ersetzen, zuerst den Übergang Quantenmechanik $\to$ klassische Mechanik vollziehen, und dann die Form des Potentials ändern.

3.7 Stationäre Zustände

Unter der Voraussetzung, daß der Hamilton-Operator zeitunabhängig ist, kann man für die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \hat{H}\psi(\vec{r},t)$$

den Separationsansatz

$$\psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})f(t) \tag{3.116}$$

machen. Damit folgt

$$\frac{1}{f(t)}i\hbar\frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(\vec{r})}\hat{H}\psi(\vec{r}) = E \tag{3.117}$$

mit der Separationskonstante E. Die Differentialgleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(t) = Ef(t) \tag{3.118}$$

für den zeitabhängigen Teil hat die Lösung

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \qquad , \tag{3.119}$$

für den ortsabhängigen Teil gilt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad . \tag{3.120}$$

Die Zustände $\psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\exp(-iEt/\hbar)$ heißen stationäre Zustände, da ihre Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{r},t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$ zeitunabhängig ist.

3.8 Erhaltungssätze

Nehmen wir an, der Operator $\hat{A}$ hängt nicht explizit von der Zeit ab und kommutiert mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}$, $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$. Dann gilt zufolge (3.109)

$$\frac{d}{dt} < A >= 0 \qquad , \tag{3.121}$$

d.h. der Erwartungswert von $\hat{A}$ ist unabhängig von der Zeit. Die Wahrscheinlichkeit, daß wir bei einer Messung der Größe A einen der möglichen Werte (Eigenwerte) a_m finden, ist also unabhängig von t. Diese Wahrscheinlichkeit ist aber durch das Absolutquadrat des Koeffizienten $|c_{nm}(t)|^2$ der Entwicklung der zeitabhängigen Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ nach den Eigenfunktionen ψ_{nm} von $\hat{A}$ gegeben. Da $\hat{A}$ und $\hat{H}$ miteinander kommutieren, haben sie gemeinsame Eigenfunktionen. Es sind dies gerade die stationären Zustände (3.120)

$$\psi_{nm}(\vec{r}, t) = \psi_{nm}(\vec{r}) \exp(-iE_n t/\hbar) \qquad . \tag{3.122}$$

Die $\psi_{nm}(\vec{r})$ sind Lösungen der Eigenwert-Gleichungen

$$\begin{aligned} \hat{A}\psi_{nm} &= a_m \psi_{nm} \\ \hat{H}\psi_{nm} &= E_n \psi_{nm} \qquad . \end{aligned} \tag{3.123}$$

Die Entwicklung von $\psi(\vec{r}, t)$ nach Eigenfunktionen führt dann auf

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,m} c_{nm}(0) \exp(-iE_n t/\hbar)\, \psi_{nm}(\vec{r}) \tag{3.124}$$

und es folgt

$$|c_{nm}(t)|^2 = |c_{nm}(0)|^2 = \text{const} \qquad . \tag{3.125}$$

Man beachte:

$$W_{nm}(t) = |c_{nm}(t)|^2 \tag{3.126}$$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, das System in einem Eigenzustand ψ_{nm} von $\hat{A}$ und $\hat{H}$ zu den Eigenwerten a_m und E_n zu finden,

$$W_m(t) = \sum_n |c_{nm}(t)|^2 \tag{3.127}$$

mißt die Wahrscheinlichkeit, das System in einem Eigenzustand von $\hat{A}$ zum Eigenwert a_m zu finden. Die Energie wird dabei nicht beachtet.
Größen, für die die Wahrscheinlichkeiten W_m nicht von der Zeit abhängen, werden in der Quantenmechanik Erhaltungsgrößen genannt.
Die Erhaltungsgrößen eines quantenmechanischen Systems sind also durch zwei Eigenschaften bestimmt:

(1) Ihre Operatoren hängen nicht explizit von der Zeit ab,

(2) die Operatoren vertauschen mit dem Hamilton-Operator.

Aus der klassischen Mechanik wissen wir, daß die Erhaltungsgrößen eng mit den Symmetrien des Systems verknüpft sind. So folgt etwa die Impulserhaltung aus der Homogenität des Raumes. Dies gilt in völlig analoger Weise in der Quantenmechanik. Nach Gleichung (3.112) gilt

$$[\hat{H}, \hat{p}_i] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x_i} \qquad ,$$

d.h. die i-te Komponente des Impulses ist eine Erhaltungsgröße, wenn das Potential V nicht von der i-ten Komponente der Ortskoordinate abhängt.
In den einfachen quantenmechanischen Beispielen, die wir bisher behandelt haben, galt daß Teilchen in einem spiegelsymmetrischen Potential mit

$$V(x) = V(-x) \tag{3.128}$$

in gebundenen Zuständen immer gerade ($\psi(x) = \psi(-x)$) oder ungerade ($\psi(x) = -\psi(-x)$) Wellenfunktionen haben. Diese Funktionen sind Eigenfunktionen des Inversionsoperators (Inversion: Substitution $x \to -x$) mit den Eigenwerten $\lambda = \pm 1$:

$$\hat{P}\psi(x,t) = \psi(-x,t) = \lambda\psi(x,t) \qquad \text{, da} \qquad \hat{P}^2\psi = \lambda^2\psi = \psi \qquad . \tag{3.129}$$

Wenn die potentielle Energie im Hamilton-Operator die Eigenschaft (3.128) hat, dann gilt offensichtlich $\hat{P}\hat{H}\psi = \hat{H}\hat{P}\psi$, also

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \qquad .$$

Den Inversionsoperator nennt man auch den Paritätsoperator. Wenn (3.128) und daher (3.129) erfüllt sind, dann ist die Parität eine Erhaltungsgröße.

3.9 Unschärferelation für Energie und Zeit

Die Unschärferelation für nicht-kommutierende Operatoren, die wir bisher diskutiert haben, betreffen Schwankungen der Meßwerte konjugierter quantenmechanischer Variablen. Darüber hinaus gibt es noch eine Unschärferelation für Zeit und Energie

$$\triangle E \, \triangle t \geq \frac{\hbar}{2} \qquad , \tag{3.130}$$

deren Herleitung nicht in dieser einfachen formalen Weise erfolgen kann. Nehmen wir an, daß sich ein abgeschlossenes System zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem Zustand mit unbestimmter Energie E befinde. Sei R eine quantenmechanische Variable, deren Operator $\hat{R}$ nicht explizit von der Zeit abhängt. Für das Produkt der Unschärfen von R und E gilt dann nach (3.75)

$$\triangle E \, \triangle R \geq \frac{1}{2} \, | < [\hat{H}, \hat{R}] > | \tag{3.131}$$

und nach der Bewegungsgleichung (3.109) für den Erwartungswert von R

$$\frac{d}{dt} < R >= \frac{i}{\hbar} < [\hat{H}, \hat{R}] > \qquad . \tag{3.132}$$

Zusammen folgt also

$$\triangle E \triangle R \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} < R > \right| \qquad . \tag{3.133}$$

Die Ungleichung (3.133) verbindet das Produkt der Unschärfen in der Energie und in der Größe R mit der zeitlichen Änderung des Mittelwerts von R. Führen wir $\triangle t$ als das Zeitintervall ein, in dem sich der Mittelwert gerade um einen Betrag ändert, der der mittleren quadratischen Schwankung entspricht, d.h.

$$\triangle t = \frac{\triangle R}{\left| \frac{d}{dt} < R > \right|} \qquad , \tag{3.134}$$

dann gilt dafür

$$\triangle E \triangle t \geq \frac{\hbar}{2} \qquad .$$

Dieses Ergebnis sagt nicht aus, daß man die Energie zu einer gegebenen Zeit nicht exakt messen kann, sondern daß das mittlere Schwankungsquadrat der Energien in einem quantenmechanischen Zustand mit der charakteristischen zeitlichen Veränderung dieses Zustandes zusammenhängt. Da in der Quantentheorie t nur ein Parameter ist (und nicht durch einen zum Hamilton-Operator konjugierten Operator dargestellt wird) und die Energie zu einer bestimmten Zeit beliebig genau gemessen werden kann, können Energie - Zeit Unschärferelationen nur in diesem abgeänderten Sinne gelten. Beispiele:

(1) Dauer einer Energiemessung und Energieunschärfe

(2) Lebensdauer und Energieunschärfe angeregter Zustände

(3) Durchgangsdauer und Energieunschärfe eines freien Wellenpakets

3.10 Axiome der Quantenmechanik

Wir können nun in mathematisch einwandfreier Form die Axiome der Quantenmechanik formulieren.

Beschreibung

1) Der Zustand eines Systems wird durch die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ beschrieben.

2) Jeder physikalischen Größe A ist ein linearer, selbstadjungierter (=hermitescher) Operator zugeordnet. Der Operator $\hat{A}$ ist die quantenmechanische Observable, die die Größe A darstellt.

Messung

3) Der Zustand eines Systems im Augenblick einer Messung der Größe A sei $\psi(\vec{r}, t)$. Unabhängig von $\psi(\vec{r}, t)$ sind die einzig möglichen Ergebnisse solcher Messungen die Eigenwerte a_n des Operators $\hat{A}$.

Spektralzerlegung

4) Wenn der Zustand des Systems durch $\psi(\vec{r},t)$ beschrieben ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit $W(a_n)$, bei der Messung den nicht-entarteten Wert a_n zu finden, gleich dem Absolutquadrat $|c_n(t)|^2$ des Koeffizienten der EF ψ_n bei einer Entwicklung von ψ nach den ψ_n, $\psi(\vec{r},t) = \sum_n c_n(t)\psi_n(\vec{r})$. Damit gilt für Systeme mit einem nicht-entarteten diskreten Spektrum:

$$W(a_n) = |(\psi_n, \psi)|^2 \qquad ,$$

für Systeme mit einem entarteten diskreten Spektrum:

$$W(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |(\psi_{ni}, \psi)|^2 \qquad g_n \ldots \text{Grad der Entartung} \qquad ,$$

und für Systeme mit einem nicht-entarteten kontinuierlichen Spektrum ($A\psi_\alpha = \alpha\psi_\alpha$):

$$dW(\alpha) = |(\psi_\alpha, \psi)|^2 d\alpha \qquad \text{für Intervall } (\alpha, \alpha + d\alpha) \qquad .$$

Reduktion eines Zustandes

5) Wenn bei einer Messung von A der Wert a_n gefunden wurde, und ist a_n nicht entartet dann befindet sich das System nach der Messung im Zustand $\psi_n(\vec{r})$.

6) Die zeitliche Entwicklung der Zustände wird durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \hat{H}(t)\psi(\vec{r},t)$$

beschrieben. $\hat{H}$ ist der Hamilton-Operator des Systems (=Observable für die Gesamtenergie des Systems).

Kapitel 4

Diskrete Eigenwerte - Gebundene Zustände

Bisher haben wir die Schrödinger-Gleichung ausschließlich für eindimensionale Systeme gelöst. In drei Dimensionen können wir im allgemeinen nur dann die analytische Lösung finden, wenn die Schrödinger-Gleichung in drei gewöhnliche Differentialgleichungen in den drei Raumkoordinaten separiert werden kann. Als einfaches Beispiel betrachten wir wieder den Potentialtopf.

4.1 Dreidimensionaler Potentialtopf

4.1.1 Separation in kartesischen Koordinaten

Wir gehen von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung im dreidimensionalen Raum aus:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z)+V(x,y,z)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \quad . \tag{4.1}$$

Wenn das Potential $V(x,y,z)$ von der Form

$$V(x,y,z)=V_1(x)+V_2(y)+V_3(z) \tag{4.2}$$

ist, dann führt der Separationsansatz

$$\psi(x,y,z)=\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \tag{4.3}$$

für die Wellenfunktion unmittelbar auf die unabhängigen Differentialgleichungen

$$\begin{aligned}
\hat{H}_x\psi_1(x)&=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V_1(x)\right]\psi_1(x)=\epsilon_1\psi_1(x)\\
\hat{H}_y\psi_2(y)&=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}+V_2(y)\right]\psi_2(y)=\epsilon_2\psi_2(y)\\
\hat{H}_z\psi_3(z)&=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2}+V_3(z)\right]\psi_3(z)=\epsilon_3\psi_3(z)
\end{aligned} \tag{4.4}$$

mit den Separationskonstanten $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, die die Bedingung

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = E \tag{4.5}$$

(analog zu $\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z = \hat{H}$) erfüllen müssen. Die Bedingung (4.2) wird etwa für einen kubischen Potentialtopf erfüllt, bei dem das Potential außerhalb unendlich stark abstoßend ist:

$$V_1(x) = \begin{cases} 0 & : \quad 0 \leq x < L \\ \infty & : \quad x \geq L \end{cases} \qquad \text{analog auch } V_2(y), V_3(z) \qquad .$$

In diesem Fall sind die Lösungen von (4.4) identisch mit den Lösungen (2.78), (2.79) für den eindimensionalen Potentialtopf und wir erhalten für die Eigenfunktionen und die Energieeigenwerte

$$\psi(x,y,z) = C \sin\left(\frac{n_1\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n_2\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n_3\pi}{L}z\right) \;,\; 0 \leq x,y,z \leq L \tag{4.6}$$

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left({n_1}^2 + {n_2}^2 + {n_3}^2\right) \qquad ; \qquad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \ldots \qquad . \tag{4.7}$$

Die Eigenwerte sind stark entartet: zu jedem Eigenwert E gehören ebensoviele Lösungen, wie es Möglichkeiten gibt, Tripletts (n_1, n_2, n_3) zu finden, deren Quadratsumme den gleichen Wert hat. Im letzten Kapitel haben wir gelernt, daß entartete Eigenwerte i. a. auf die Existenz kommutierender Operatoren zurückzuführen sind. In diesem Beispiel sind das die durch (4.4) definierten Operatoren $\hat{H}_x, \hat{H}_y, \hat{H}_z$, deren Summe gerade den Hamilton-Operator ergibt:

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \qquad . \tag{4.8}$$

Der dreidimensionale Potentialtopf ist bereits ein gutes Modell für die Elektronen in einem Metall. Elektronen sind Fermionen. Wenn man den Spin berücksichtigt, kann jeder Zustand durch zwei Elektronen besetzt werden. Die Frage ist dann, welche Energie der höchste besetzte Zustand bei $T = 0$ K hat und wie groß die Energie des Elektronengases in diesem Zustand ist.
Wir ersehen aus (4.7), daß wir uns die Quantenzahl-Tripletts der Eigenzustände des dreidimensionalen Potentialtopfs als Punkte eines dreidimensionalen Gitters vorstellen können: jedes Triplett (n_1, n_2, n_3) definiert einen Punkt dieses Gitters. Ein derartiger Punkt stellt einen erlaubten $\vec{k}$-Vektor im Wellenzahlraum dar, $\vec{k} = (\pi/L)(n_1, n_2, n_3)$. Jeder Punkt kann mit zwei Elektronen besetzt werden. Je größer also L ist, desto kleiner ist der Abstand benachbarter erlaubter Punkte im $\vec{k}$-Raum. Wir können für $T = 0$ K in einer sehr guten Näherung sagen, daß alle Zustände mit einer Energie kleiner als E innerhalb einer Kugel liegen, deren Radius R durch die Bedingung

$$E_{max} = E_F = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left({n_1}^2 + {n_2}^2 + {n_3}^2\right)_{max} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}R^2 \tag{4.9}$$

bestimmt ist. Die Anzahl der Zustände, die die Bedingung $E \leq E_F$ erfüllen, ist gleich

der Anzahl der Punkte im ersten Oktanten ($n_1, n_2, n_3 > 0$) einer Kugel mit dem Radius R, mit

$$\frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}R^3 = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mE_F}{\hbar^2\pi^2}L^2\right)^{3/2} \quad . \tag{4.10}$$

Ist diese Zahl gerade $N/2$ (N...Anzahl der Elektronen), dann ist E gerade die Energie des höchsten im Grundzustand besetzten Zustandes (das ist gerade die Fermi-Energie E_F)

$$\frac{N}{2} = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mE_F}{\hbar^2\pi^2}L^2\right)^{3/2} \quad . \tag{4.11}$$

Führen wir noch die Elektronendichte $n = N/V = N/L^3$ ein, dann finden wir mit

$$N = \frac{\pi}{3}\left(\frac{2mE_F}{\hbar^2\pi^2}\right)^{3/2} L^3$$

für die Fermi-Energie

$$E_F = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \quad . \tag{4.12}$$

Die Grundzustandsenergie E_0 finden wir, indem wir die Energien aller besetzten Zustände aufsummieren:

$$E_0 = 2\sum_{E<E_F} E = 2\sum_{\substack{n_1,n_2,n_3 \\ E<E_F}} \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left({n_1}^2 + {n_2}^2 + {n_3}^2\right) \quad . \tag{4.13}$$

Wir gehen wieder zur Kontinuumsnäherung über

$$E_0 = 2\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\frac{1}{8}\int_0^R \left({n_1}^2 + {n_2}^2 + {n_3}^2\right) d^3n \quad . \tag{4.14}$$

Gleichsetzen von (4.10) und (4.11) ergibt $R^3 = 3N/\pi$. Mit $n^2 \equiv {n_1}^2 + {n_2}^2 + {n_3}^2$ gilt

$$\begin{aligned} E_0 &= 2\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\frac{1}{8}4\pi\int_0^R n^2\, n^2\, dn = 2\frac{\hbar^2\pi^3}{4mL^2}\frac{R^5}{5} \\ &= 2\frac{\hbar^2\pi^3}{20mL^2}\left(\frac{3N}{\pi}\right)^{5/3} = \frac{\hbar^2\pi^3}{10m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{5/3} L^3 \\ \frac{E_0}{V} &= \frac{\hbar^2\pi^3}{10m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{5/3} = \frac{3}{5}nE_F \propto {E_F}^{5/2} \\ \frac{E_0}{N} &= \frac{\hbar^2\pi^3}{10m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{5/3}\frac{1}{n} = \frac{3\hbar^2\pi^2}{10m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} = \frac{3}{5}E_F \quad . \end{aligned} \tag{4.15}$$

Das wichtige Ergebnis ist, daß im Grundzustand eines Vielelektronensystems viele Zustände besetzt sind. In einem typischen Metall ist die Fermi-Energie 5 - 10 eV. Das entspricht einer Fermi-Temperatur $T_F \equiv E_F/k_B$ von einigen 10^4K. Bei normalen Temperaturen können also nur wenige Elektronen (jene mit Energien wenig unter der Fermi-Energie) thermisch angeregt werden. Das bedeutet, daß in einem Metall, das ja aus Elektronen und Ionen besteht, der Beitrag der Elektronen zu den thermodynamischen Funktionen sich grundsätzlich anders wie jener der Ionen verhalten wird.

Wichtige Konsequenzen sind etwa:

- Spezifische Wärme in Metallen $C = C_{el} + C_{ion}$
  mit $C_{el} \propto AT$, $C_{ion} \propto CT^3$.

- Bohm-Formel für den Kompressionsmodul B von Metallen. Es gilt allgemein

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{\kappa} = -V \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{N=\text{const}} \\ P &= -\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{N=\text{const}} \end{aligned} \quad .$$

  Für $E = E_0$ folgt aus $E_0|_{N=\text{const}} \propto V^{-2/3}$

$$P = \frac{2}{3}\frac{E_0}{V} \propto V^{-5/3}$$

$$B = \frac{5}{3}P = \frac{10}{9}\frac{E_0}{V} = \frac{2}{3}nE_F \quad .$$

  Typische Werte sind etwa: (in 10^{10} dyn/cm^2)

Metall	theoretisch	experimentell
Na	9.2	6.4
K	3.2	2.8
Cu	63.8	134.3

  Für 'einfache' Metalle ist also ein großer Teil des Kompressionsmoduls auf den inneren Druck des Elektronengases zurückzuführen.

4.1.2 Separation in sphärischen Koordinaten

Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

Wenn das Potential sphärisch symmetrisch ist, d.h. für $V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|)$, ist es günstiger, für die Schrödinger-Gleichung einen Separationsansatz in sphärischen Koordinaten zu machen. Die Beziehung zwischen den beiden Koordinatensystemen ist gegeben durch

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \cos\theta &= \frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \\ \tan\varphi &= \frac{y}{x} \quad . \end{aligned} \tag{4.17}$$

Damit folgt

$$\begin{array}{rcccccc} dx &=& \sin\theta\cos\varphi dr &+& r\cos\theta\cos\varphi d\theta &-& r\sin\theta\sin\varphi d\varphi \\ dy &=& \sin\theta\sin\varphi dr &+& r\cos\theta\sin\varphi d\theta &+& r\sin\theta\cos\varphi d\varphi \\ dz &=& \cos\theta dr &-& r\sin\theta d\theta & & . \end{array} \tag{4.18}$$

Auflösen nach den Differentialen der sphärischen Koordinaten ergibt:

$$\begin{array}{rcccccc} dr &=& \sin\theta\cos\varphi dx &+& \sin\theta\sin\varphi dy &+& \cos\theta dz \\ d\theta &=& \frac{1}{r}(\cos\theta\cos\varphi dx &+& \cos\theta\sin\varphi dy &-& \sin\theta dz) \\ d\varphi &=& \frac{1}{r\sin\theta}(-\sin\varphi dx &+& \cos\varphi dy) & & . \end{array} \tag{4.19}$$

Damit können wir die Differentialoperatoren in Kugelkoordinaten anschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ &= \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \end{aligned} \tag{4.20}$$

Die Berechnung des Laplace-Operators erfolgt durch zweimalige Anwendung dieser Operatoren. Eine etwas längere aber einfache Rechnung führt auf das bekannte Ergebnis:

$$\begin{aligned} \triangle &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \end{aligned} \tag{4.21}$$

Damit gilt für die Schrödinger-Gleichung mit einem sphärisch symmetrischen Potential

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi + V\psi = E\psi \tag{4.22}$$

Separationsansatz

Wir separieren Radial- und Winkelteil durch den Ansatz

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{4.23}$$

und erhalten nach Division von (4.22) durch ψ und Multiplikation mit r^2

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[E-V(r)\right]= \\ =-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right] \quad . \tag{4.24}$$

Da die linke Seite von (4.24) nur von r, die rechte Seite nur von θ und φ abhängt, müssen beide Seiten gleich einer Konstanten λ sein. Wir erhalten daher aus (4.24) die radiale Schrödingergleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left\{\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-V(r)\right]-\frac{\lambda}{r^2}\right\}R=0 \tag{4.25}$$

und die Gleichung

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\lambda Y=0 \quad . \tag{4.26}$$

Winkelanteil der Schrödinger-Gleichung

Der winkelabhängige Anteil (4.26) kann durch den Ansatz $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ weiter separiert werden mit dem Ergebnis

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+\nu\Phi = 0 \tag{4.27}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{\nu}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0 \quad . \tag{4.28}$$

Gleichung (4.27) für die Funktion Φ kann unmittelbar integriert werden. Die allgemeine Lösung kann als

$$\Phi(\varphi)=Ae^{i\sqrt{\nu}\varphi}+Be^{-i\sqrt{\nu}\varphi} \tag{4.29}$$

geschrieben werden. Die Eindeutigkeit von $Y(\theta,\varphi)$ auf der Kugeloberfläche erfordert, daß Φ periodisch in φ mit der Periode 2π ist. Die Forderung ist nur dann erfüllt, wenn ν das Quadrat einer ganzen Zahl ist

$$\nu=m^2 \quad , \quad m=0,\pm1,\pm2,\ldots \quad . \tag{4.30}$$

Die entsprechenden normierten Partikulärlösungen lauten

$$\Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \quad . \tag{4.31}$$

Mit diesem Ergebnis und der Substitution $w=\cos\theta$, $dw=-\sin\theta\,d\theta$, $\Theta(\theta)=P(w)$ wird

die Differentialgleichung (4.28) zu

$$\frac{d}{dw}\left(\left(1-w^2\right)\frac{dP}{dw}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-w^2}\right)P=0 \qquad , \tag{4.32}$$

wobei der Definitionsbereich der Funktion P das Intervall $[-1,1]$ ist ($\theta \in [0,\pi]$). Die Lösungen dieser Differentialgleichung können mit einem Verfahren gefunden werden, das in vieler Hinsicht jenem ähnelt, das wir zum Lösen der Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators verwendet haben.

Legendre-Polynome

Die Differentialgleichung zweiter Ordnung (4.32) hat zwei linear unabhängige Lösungen. Ausgenommen für spezielle Werte von λ divergieren beide Lösungen bei $w=\pm 1$ und sind daher für Lösungen der Schrödinger-Gleichung nicht akzeptabel.
Nur für $\lambda = l(l+1), l = 0,1,2,\ldots$ ist eine der Lösungen bei $w=\pm 1$ endlich (die andere ist es nicht); diese Lösung hat die Form $(1-w^2)^{|m|/2}$ mal ein Polynom der Ordung $l-|m|$ in w. Für $m=0$ sind die physikalisch akzeptablen Lösungen von (4.32) die Legendre-Polynome $P_l(w)$. Wie bei den Hermite-Polynomen können wir ihre Eigenschaften aus einer erzeugenden Funktion ableiten.

$$\begin{aligned} T(w,s) &= (1-2s\,w+s^2)^{-1/2} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} P_l(w)s^l \qquad , \qquad |s|<1 \qquad . \end{aligned} \tag{4.33}$$

Die Differentialgleichung niedrigster Ordnung, die daraus konstruiert werden kann (siehe Anhang (A.1)), ist

$$(1-w^2)P_l'' - 2w\,P_l' + l(l+1)P_l = 0 \qquad . \tag{4.34}$$

Das ist gerade Gleichung (4.32) mit $\lambda = l(l+1)$ und $m=0$. Für $m\neq 0$ hat die Gleichung (4.32) physikalisch akzeptable Lösungen für $\lambda = l(l+1)$ und $|m|\leq l$. Diese Lösungen sind die assoziierten Legendre-Funktionen, die man durch wiederholte Differentiation der Legendre-Polynome erhält:

$$P_l^m(w) = (1-w^2)^{|m|/2}\frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}}P_l(w) \qquad . \tag{4.35}$$

Daß die durch (4.35) definierten Funktionen die gesuchten Lösungen sind, zeigt man, indem man (4.35) in die Gleichung einsetzt, die man durch $|m|$-malige Differentiation der Legendre'schen Differentialgleichung (4.34) nach w erhält.
Für die Legendre-Polynome selbst gilt die Rekursionsbeziehung (Formel von Rodrigues)

$$P_l(w) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dw^l}\left[(w^2-1)^l\right] \qquad . \tag{4.36}$$

Für die zugeordneten Legendre-Funktionen folgt daraus

$$P_l^m(w) = \frac{1}{2^l l!}(1-w^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{dw^{l+m}}\left[(w^2-1)^l\right] \qquad -l\leq m\leq l \qquad . \tag{4.37}$$

Kugelflächenfunktionen

Damit können wir die vollständige Lösung der Differential-Gleichung (4.26) schreiben als

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \qquad . \tag{4.38}$$

Die durch (4.38) definierten Funktionen bezeichnet man als Kugelflächenfunktionen. Als Lösungen der Eigenwertgleichung eines selbstadjungierten Differentialoperators in φ und $\cos\theta$ sind die zu verschiedenen Eigenwerten l gehörigen Eigenfunktionen aufeinander orthogonal. Allerdings ist der Eigenwert l $(2l+1)$-fach entartet, da zu diesem Eigenwert alle linear unabhängigen Lösungen $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ mit $-l \le m \le l$ gehören. Wegen der verschiedenen φ-Abhängigkeit sind diese $2l+1$ Eigenfunktionen zueinander orthogonal. Mit der Normierung

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \tag{4.39}$$

lauten die Orthogonalitätsrelationen

$$\int_0^\pi d\theta \, \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta,\varphi)\, Y_{l'm'}(\theta,\varphi) = \delta_{l,l'}\delta_{m,m'} \qquad . \tag{4.40}$$

Die Integration über φ ergibt für alle $m \neq m'$ null, über θ für alle $l \neq l'$. Für die zugeordneten Legendre-Funktionen gilt daher die Orthogonalitätsbeziehung

$$\begin{aligned} \int_0^\pi P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^m(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta &= \int_{-1}^{1} P_l^m(w) P_{l'}^m(w)\, dw \\ &= \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'} \qquad . \end{aligned} \tag{4.41}$$

Die Kugelflächenfunktionen sind auch vollständig, es gilt

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\theta,\varphi) Y_{lm}(\theta',\varphi') &= \frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\varphi-\varphi') \\ &= \delta(\Omega-\Omega') \qquad . \end{aligned} \tag{4.42}$$

Die niedrigsten Legendre-Polynome erhält man leicht aus der Rekursionsbeziehung (siehe Anhang (A.1)) mit $P_0 = 1$ und $P_{-1} \hat{=} 0$

$$\begin{aligned} P_0(w) &= 1 & P_0(\cos\theta) &= 1 \\ P_1(w) &= w & P_1(\cos\theta) &= \cos\theta \\ P_2(w) &= \tfrac{1}{2}(3w^2-1) & P_2(\cos\theta) &= \tfrac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \\ P_3(w) &= \tfrac{1}{2}(5w^3-3w) & P_3(\cos\theta) &= \tfrac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \end{aligned} \tag{4.43}$$

Die zugeordneten Legendre-Funktionen ergeben sich daraus durch fortgesetzte Differentiation nach w gemäß (4.35). Zusammen mit (4.39) folgt für die niedrigsten Kugelflächenfunktionen

$$\begin{aligned}
Y_{00}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{1}{4\pi}} \\
Y_{10}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\theta & Y_{1,\pm1}(\theta,\varphi) &= \mp\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi} \\
Y_{20}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1) & Y_{2,\pm1}(\theta,\varphi) &= \mp\sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi} \\
& & Y_{2,\pm2}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}
\end{aligned} \tag{4.44}$$

Die Schrödinger-Gleichung, von der wir ausgegangen sind, ist mit $V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|)$ klarerweise gegen Raumspiegelungen $\vec{r} \to -\vec{r}$, d.h. $(r,\theta,\varphi) \to (r,\pi-\theta,\pi+\varphi)$ invariant. Daher müssen nach (3.xx) ihre Eigenfunktionen auch Eigenfunktionen des Inversions- oder Paritätsoperators sein. Diese Lösungen sind für $l > 0$ bezüglich m entartet; alle entarteten Eigenfunktionen haben die Parität $(-1)^l$; der φ-Anteil hat nach (4.31) die Parität $(-1)^{|m|}$, die zugeordnete Legendre-Funktion hat die Parität $(-1)^{l-|m|}$ ($P_l(w)$ hat nach der Rekursionsformel die Parität $(-1)^l$, die $|m|$-fache Ableitung daher die Parität $(-1)^{l-|m|}$, der Vorfaktor $(1-w^2)^{|m|/2}$ ist immer gerade). Die Parität der Kugelflächenfunktionen Y_{lm} ist daher $(-1)^l$. Eine graphische Darstellung der zugeordneten Legendre-Polynome ist in der folgenden Abbildung 4.1 gegeben.

Abbildung 4.1: Form der zugeordneten Legendre-Polynome $P_l^m(\theta)$ als Funktion des Winkels θ

Radiale Schrödinger-Gleichung

Mit jenen Werten der Separationskonstanten λ , die zu physikalisch akzeptablen Lösungen des winkelabhängigen Anteils der Schrödinger-Gleichung führen, $\lambda = l(l+1)$, wird die radiale Schrödinger-Gleichung (4.25) zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\left[V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]R(r)=E\,R(r) \tag{4.45}$$

und mit dem Ansatz $R(r)=\chi(r)/r$ zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2}+\left[V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]\chi(r)=E\,\chi(r) \tag{4.46}$$

Die radiale Bewegung eines Teilchens in einem sphärisch symmetrischen Potential ist also bis auf den Faktor $1/r$ in der Wellenfunktion ganz ähnlich der eindimensionalen Bewegung eines Teilchens in einem effektiven Potential

$$V_{eff}(r)=V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \qquad . \tag{4.47}$$

Wir erkennen, daß diese zusätzliche "potentielle Energie" $l(l+1)\hbar^2/2mr^2$ mit dem Drehimpuls zusammenhängt. Ein klassisches Teilchen auf einer Kreisbahn mit dem Radius r und der Winkelgeschwindigkeit $\omega = L/mr^2$ hat einen Drehimpuls L um eine Achse senkrecht zur Ebene der Kreisbahn. Eine einwärts gerichtete Kraft

$$m\omega^2 r=\frac{L^2}{mr^3} \tag{4.48}$$

ist notwendig, um das Teilchen auf seiner Kreisbahn zu halten und trägt zu dem Potential bei, das in die radiale Bewegungsgleichung eingeht. Dieses zusätzliche Zentralpotential ist gerade $L^2/2mr^2$. Das entspricht genau dem zusätzlichen Term in (4.47), wenn wir $L=[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ setzen. Bevor wir die radiale Schrödinger-Gleichung weiter untersuchen, wollen wir diese Beziehung zwischen der Quantenzahl l und dem Drehimpuls in die entsprechende mathematische Form bringen, indem wir die quantenmechanischen Operatoren des Drehimpulses suchen und ihre Eigenschaften diskutieren.

4.2 Drehimpuls

4.2.1 Definition, Vertauschungsrelationen

In der klassischen Mechanik ist der Drehimpuls gegeben durch $\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}$. Entsprechend dem Korrespondenzprinzip definieren wir den quantenmechanischen Drehimpuls-operator als

$$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}=\frac{\hbar}{i}(\vec{r}\times\vec{\nabla}) \qquad , \tag{4.49}$$

oder in Komponentenschreibweise

$$L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k = \frac{\hbar}{i} \epsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \qquad\qquad i = x, y, z$$

mit dem vollständig antisymmetrischen Tensor dritter Stufe ϵ_{ijk}

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & (i,j,k) \text{ gerade Permutation von } (1,2,3) \\ -1 & (i,j,k) \text{ ungerade Permutation von } (1,2,3) \\ 0 & \text{sonst} \qquad . \end{cases} \tag{4.50}$$

Gleichung (4.49) lautet ausführlich geschrieben

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ L_y &= \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ L_z &= \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad . \end{aligned} \tag{4.51}$$

Für die Komponenten des Drehimpulsoperators und die des Orts- und Impulsoperators gelten folgende Vertauschungsrelationen (Summenkonvention !)

$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk} L_k \\ [L_i, x_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk} x_k \\ [L_i, p_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk} p_k \qquad , \end{aligned} \tag{4.52}$$

wie man durch Einsetzen leicht zeigen kann. So gilt zum Beispiel

$$\begin{aligned} [L_x, y] = L_x y - y L_x &= (y p_z - z p_y) y - y(y p_z - z p_y) \\ &= -z \underbrace{(p_y y - y p_y)}_{-i\hbar} = i\hbar z \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= L_x(z p_x - x p_z) - (z p_x - x p_z) L_x \\ &= \underbrace{(L_x z - z L_x)}_{-i\hbar y} p_x - x \underbrace{(L_x p_z - p_z L_x)}_{-i\hbar p_y} \\ &= -i\hbar(y p_x - x p_y) = i\hbar L_z \qquad . \end{aligned}$$

Aus den Komponenten des Drehimpulsoperators bildet man den skalaren Operator $\vec{L}^2$ für das Betragsquadrat des Drehimpulses,

$$\vec{L}^2 = {L_x}^2 + {L_y}^2 + {L_z}^2 \qquad . \tag{4.53}$$

$\vec{L}^2$ ist mit allen Komponenten des Drehimpulses vertauschbar:

$$\left[\vec{L}^2, L_i\right] = 0 \qquad\qquad i = x, y, z \tag{4.54}$$

Aus (4.52) folgt nämlich

$$\begin{aligned}
\left[{L_x}^2, L_z\right] &= L_x[L_x, L_z] + [L_x, L_z]L_x = -i\hbar(L_xL_y + L_yL_x) \\
\left[{L_y}^2, L_z\right] &= L_y[L_y, L_z] + [L_y, L_z]L_y = +i\hbar(L_xL_y + L_yL_x) \\
\left[{L_z}^2, L_z\right] &= 0
\end{aligned}$$

und durch Addition erhalten wir eine der Beziehungen in (4.54).

Drehimpuls und Rotation

Der Drehimpulsoperator hängt unmittelbar mit dem Drehoperator zusammen. Eine Drehung $\delta\vec{\varphi}$ um einen infinitesimalen Winkel $\delta\varphi$ um eine Achse in Richtung $\delta\vec{\varphi}$ bewirkt eine Änderung der Ortsvektoren $\vec{r}$ um $\delta\vec{\varphi} \times \vec{r}$ (siehe Skizze).

Abbildung 4.2: Rotation um eine feste Achse

Eine beliebige Funktion $\psi(\vec{r})$ geht bei dieser Transformation über in die Funktion

$$\begin{aligned}
\psi(\vec{r}\,') = \psi(\vec{r} + \delta\vec{r}) &= \psi(\vec{r}) + \delta\vec{r}\,\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) + \cdots \\
&= \psi(\vec{r}) + (\delta\vec{\varphi} \times \vec{r})\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) + \cdots \\
&\cong (1 + \delta\vec{\varphi}(\vec{r} \times \vec{\nabla}))\psi(\vec{r}) \\
&= (1 + \frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi}\vec{L})\psi(\vec{r}) \equiv R^\dagger(\delta\vec{\varphi})\psi(\vec{r}) \qquad .
\end{aligned} \tag{4.55}$$

Für ein rotationssymmetrisches System ist der Hamilton-Operator mit dem Drehoperator $R(\delta\vec{\varphi})$ für beliebige $\delta\vec{\varphi}$ vertauschbar, daher auch mit dem Drehimpulsoperator

$$[H, L_i] = 0 \qquad i = x, y, z \tag{4.56}$$

$$\left[H, \vec{L}^2\right] = 0 \qquad . \tag{4.57}$$

Leiteroperatoren

Statt der Operatoren L_x und L_y verwendet man oft auch die Linearkombinationen L_+ und L_-

$$L_+ = L_x + i\,L_y \qquad , \qquad L_- = L_x - i\,L_y \qquad . \tag{4.58}$$

Die Operatoren L_+ und L_- sind nicht selbstadjungiert. Es gilt $(L_+)^\dagger = L_-$ und $(L_-)^\dagger = L_+$. Für sie gelten die Vertauschungsoperationen

$$[L_+, L_-] = -2i[L_x, L_y] = 2\hbar L_z \tag{4.59}$$

$$[L_z, L_\pm] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm\hbar L_\pm \tag{4.60}$$

$$\left[\vec{L}^2, L_\pm\right] = 0 \tag{4.61}$$

und die Beziehung

$$L_+ L_- = {L_x}^2 + {L_y}^2 - i[L_x, L_y] = {L_x}^2 + {L_y}^2 + \hbar L_z \qquad . \tag{4.62}$$

Damit folgt weiter

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 = {L_x}^2 + {L_y}^2 + {L_z}^2 &= L_+ L_- - \hbar L_z + {L_z}^2 \\ &= L_- L_+ + \hbar L_z + {L_z}^2 \end{aligned} \tag{4.63}$$

Mit Hilfe der Operatoren L_+, L_- können wir die Drehimpulsoperatoren leicht auf Kugelkoordinaten transformieren. Aus (4.16) und (4.20) folgt unmittelbar

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{4.64}$$

und

$$\begin{aligned} L_\pm &= \frac{\hbar}{i}\left[y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \pm i\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\right] \\ &= \frac{\hbar}{i}\left[\pm i\,z\left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i\frac{\partial}{\partial y}\right) \mp i\,(x \pm iy)\frac{\partial}{\partial z}\right] \\ &= \pm\hbar\, r\cos\theta\left(\sin\theta e^{\pm i\varphi}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta e^{\pm i\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta} \pm \frac{i\,e^{\pm i\varphi}}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ &\qquad \mp\hbar r\sin\theta e^{\pm i\varphi}\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\ L_\pm &= \hbar e^{\pm i\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad . \end{aligned} \tag{4.65}$$

Einsetzen von (4.16) und (4.20) in (4.63) führt dann auf

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \tag{4.66}$$

oder

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \quad .$$

Der Differential-Operator in der eckigen Klammer ist gerade der Winkelanteil des Laplace-Operators (siehe Gleichung (4.26)).

4.2.2 Eigenwertspektrum

Da wir die Eigenwertgleichung (4.26) im letzten Abschnitt gelöst haben, kennen wir damit wegen Gleichung (4.66) auch schon das Eigenwertspektrum des Operators $\vec{L}^2$, nicht jedoch das der Komponenten des Drehimpulsoperators. Wir wollen in diesem Abschnitt das Eigenwertspektrum mit einer Methode ableiten, die nur die algebraischen Eigenschaften des Drehimpulses (seine Kommutatorrelationen) benützt. Die hier abgeleiteten Resultate gelten daher dann für alle Operatoren mit denselben Vertauschungsrelationen (Spin, Gesamtdrehimpuls). Da die drei Komponenten des Drehimpulsoperators nicht miteinander kommutieren, gibt es kein gemeinsames Basissystem zu allen drei Komponenten. Da jedoch L^2 mit den L_i kommutiert, können wir ein gemeinsames System von Eigenfunktionen für L^2 und eine Komponente von $\vec{L}$ finden.

Leiteroperatoren

Sei etwa ψ_{l_z} eine Eigenfunktion von L_z,

$$L_z \psi_{l_z} = l_z \psi_{l_z} \quad . \tag{4.67}$$

Wir wenden nun den Operator L_+ oder L_- auf (4.67) an und finden mit (4.60)

$$L_z L_\pm \psi_{l_z} = L_\pm L_z \psi_{l_z} \pm \hbar L_\pm \psi_{l_z}$$

oder

$$L_z \left(L_\pm \psi_{l_z} \right) = \left(l_z \pm \hbar \right) \left(L_\pm \psi_{l_z} \right) \quad . \tag{4.68}$$

D.h. $L_\pm \psi_{l_z}$ ist eine Eigenfunktion von L_z zum Eigenwert $l_z \pm \hbar$. Anders ausgedrückt: $L_\pm$ erhöht (erniedrigt) den Eigenwert von L_z um $\hbar$. Schreiben wir die Eigenwertgleichungen von $\vec{L}^2$ und L_z in der Form

$$\vec{L}^2 \psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{lm} \qquad l \geq 0 \tag{4.69}$$

$$L_z \psi_{lm} = \hbar m \psi_{lm} \quad . \tag{4.70}$$

Hier gilt wegen (4.61) offensichtlich auch

$$L_\pm \vec{L}^2 \psi_{lm} = \vec{L}^2 (L_\pm \psi_{lm}) = \hbar^2 l(l+1) (L_\pm \psi_{lm}) \quad , \tag{4.71}$$

d.h. $L_\pm\psi_{lm}$ ist Eigenfunktion von $\vec{L}^2$ zum gleichen Eigenwert wie ψ_{lm}.
Wenn die ψ_{lm} normiert sind, dann gilt für die Norm von $L_\pm\psi_{lm}$ wegen $(L_\pm)^\dagger = L_\mp$ und (4.63)

$$\begin{aligned}(L_\pm\psi_{lm}, L_\pm\psi_{lm}) &= (\psi_{lm}, L_\mp L_\pm\psi_{lm}) \\ &= (\psi_{lm}, (L^2 - {L_z}^2 \mp \hbar L_z)\psi_{lm}) \\ &= \hbar^2(l(l+1) - m^2 \mp m)\underbrace{(\psi_{lm}, \psi_{lm})}_{1} \\ &= \hbar^2(l(l+1) - m^2 \mp m) \geq 0 \quad ,\end{aligned} \tag{4.72}$$

da die Norm positiv semidefinit ist. Daher müssen die l und m folgende Bedingungen erfüllen:

$$\begin{aligned} l(l+1) &\geq m(m+1) && \text{für } m > 0 \\ l(l+1) &\geq m(m-1) = -m(-m+1) \\ &= |m|(|m|+1) && \text{für } m < 0 \end{aligned} \tag{4.73}$$

und damit allgemein

$$l(l+1) \geq |m|(|m|+1)$$

und

$$l \geq |m| \quad . \tag{4.74}$$

Die Operatoren $L_\pm$ haben also die Eigenschaft, eine Eigenfunktion ψ_{lm} in eine Eigenfunktion zu einem um eine Einheit erhöhten (erniedrigten) Eigenwert von L_z überzuführen:

$$L_+\psi_{lm} = A_{lm}\psi_{l,m+1} \tag{4.75}$$

$$L_-\psi_{lm} = B_{lm}\psi_{l,m-1} \tag{4.76}$$

Für die Matrixelemente $(\psi_{l,m+1}, L_+\psi_{lm})$ und $(\psi_{lm}, L_-\psi_{l,m+1})$ folgt aus (4.72)

$$(L_+\psi_{lm}, L_+\psi_{lm}) = |A_{lm}|^2(\psi_{l,m+1}, \psi_{l,m+1}) = \hbar^2\underbrace{(l-m)(l+m+1)}_{l(l+1)-m(m+1)} \tag{4.77}$$

$$(L_-\psi_{l,m+1}, L_-\psi_{l,m+1}) = |B_{l,m+1}|^2(\psi_{lm}, \psi_{lm}) = \hbar^2(l-m)(l+m+1) \tag{4.78}$$

Die Faktoren A , B sind damit bis auf einen unimodularen Faktor bestimmt, den wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit gleich eins setzen können. Diese Wahl der Phasenfaktoren in (4.76) wird als Standardphasenkonvention bezeichnet. Es gilt daher:

$$L_+\psi_{lm} = \hbar[(l-m)(l+m+1)]^{1/2}\psi_{l,m+1} \tag{4.79}$$

$$L_-\psi_{l,m+1} = \hbar[(l-m)(l+m+1)]^{1/2}\psi_{lm} \tag{4.80}$$

Eigenwertspektrum

Nehmen wir an, $M\hbar$ sei der maximale Eigenwert von L_z für ein gegebenes l. Dann muß

$$L_+\psi_{lM} = 0 \tag{4.81}$$

gelten, da sonst $L_+\psi_{lM}$ eine Eigenfunktion zum Eigenwert $(M+1)\hbar$ wäre. Aus der Normierungsbedingung folgt dann unmittelbar $l(l+1)-M(M+1)=0$ und daher $M=l$. Ein analoges Argument, angewandt auf den Operator L_- zeigt, daß der kleinste Eigenwert von L_z gerade $(-l)\hbar$ ist. Wiederholte Anwendung von L_- auf den Eigenzustand ψ_{ll} ergibt

$$\begin{aligned} L_-\psi_{ll} &\sim \psi_{l,l-1} \\ (L_-)^2\psi_{ll} &\sim \psi_{l,l-2} \\ &\vdots \end{aligned}$$

mit den Eigenwerten $l\hbar, (l-1)\hbar, \ldots$. Damit dies schließlich auf $m=-l$ führt, muß gelten $(l-k)=-l$, wobei k eine natürliche Zahl ist. Also folgt $l=k/2$. Für die Quantenzahlen l und m, die das Eigenwertspektrum von L^2 und L_z charakterisieren, gilt also

$$l=0,1,2,3,\ldots \qquad \text{oder} \qquad l=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\ldots \tag{4.82}$$

mit

$$m=-l,-l+1,\ldots,l-1,l \qquad . \tag{4.83}$$

Die Drehimpulseigenwerte sind also entweder ganzzahlig (wie für den Bahndrehimpuls) oder halbzahlig (wie für den Spin des Elektrons), die Eigenwerte m liegen in ganzzahligen Schritten zwischen $-l$ und l.

4.3 Gebundene Zustände im sphärisch symmetrischen Potentialtopf

Wir können nun durch Lösen der radialen Wellengleichung (4.45) das Eigenwertspektrum gebundener Zustände mit gegebenen Drehimpuls l finden. Die radiale Wellengleichung für $\chi = r\,R$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi}{dr^2}+\left[V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]\chi=E\chi \tag{4.84}$$

unterscheidet sich von der Schrödinger-Gleichung für den eindimensionalen Fall durch:

- Das Auftreten des repulsiven Zentrifugalpotentials $l(l+1)\hbar^2/2mr^2$, das aber auch eine zusätzliche Potentialbarriere darstellt (Abb.4.3).

- Der Definitionsbereich ist hier auf nichtnegative Werte der unabhängigen Variablen r eingeschränkt. Wir nehmen auch an, daß das Potential für $r\to 0$ endlich ist oder schwächer als r^{-2} divergiert, sodaß

$$\lim_{r\to 0} r^2V(r)=0 \tag{4.85}$$

gilt.

- Die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi(\vec{r})|^2 = \underbrace{[rR(r)]^2}_{\chi^2} |Y|^2 \tag{4.86}$$

muß über eine Umgebung des Ursprungs integrierbar sein. Dies erfordert, daß χ für $r \to 0$ beschränkt bleibt oder schwächer als $1/\sqrt{r}$ gegen Unendlich strebt. Ist $V(\vec{r}) \not\propto \delta^3(\vec{r})$, so ist die Randbedingung $\chi(0) = 0$ zu fordern. Mit $\chi(0) \neq 0$ ergäbe sich aus der Schrödinger-Gleichung

$$\triangle \frac{\chi(0)}{r} \sim \delta^{(3)}(\vec{r})\chi(0)$$

im Widerspruch zur Schrödinger-Gleichung für alle $V(\vec{r}) \neq \delta^{(3)}(\vec{r})$.

Abbildung 4.3: Effektives Potential in der radialen Schrödinger-Gleichung für $\chi = rR$ im sphärisch symmetrischen Potentialtopf

Als erstes Beispiel betrachten wir einen sphärisch symmetrischen Potentialtopf, d.h. wir haben $V(r) = -V_0$ für $r \leq a$, und $V(r) = 0$ für $r > a$. Wie im eindimensionalen Fall zieht dieses Potential Teilchen an, und wenn das Potential stark genug ist, gibt es gebundene Zustände. Betrachten wir zunächst die radiale Schrödinger-Gleichung nahe am Ursprung und behalten wir nur die führenden Terme. Für $l \neq 0$ gilt also, da mit (4.85) für $r \to 0$ der Zentrifugalterm gegenüber $V(r) - E$ dominiert (der Fall $l = 0$ wird weiter unten diskutiert):

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\chi \simeq 0 \qquad . \tag{4.87}$$

Eine mögliche Näherung ist

$$\chi(r) \sim r^s \qquad . \tag{4.88}$$

Sie erfüllt (4.87) für

$$s(s-1) - l(l+1) = 0 \qquad , \tag{4.89}$$

d.h. für $s = l+1$ oder $s = -l$. Die allgemeine Lösung ist daher

$$\chi(r) = A\, r^{l+1} + B\, r^{-l} \qquad . \tag{4.90}$$

Die Lösung r^{l+1} , die die Bedingung (4.86) erfüllt, nennt man reguläre Lösung, $\chi \sim r^{-l}$ ist die irreguläre (singuläre) Lösung.
Die Bedingung, daß die Wellenfunktion für gebundene Zustände quadratisch integrierbar ist, impliziert

$$\begin{aligned} \int |\psi(\vec{r})|^2 \, d^3r &= \int_0^\infty r^2\, dr \int d\Omega |Y_{lm}(\theta,\varphi) R(r)|^2 = \int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr \\ &= \int_0^\infty |\chi(r)|^2 dr \qquad , \end{aligned} \tag{4.91}$$

d.h. die radiale Lösung muß für gebundene Zustände die Bedingung

$$|\chi(r \to \infty)| = \bigcirc\left(\frac{1}{r^{1/2}}\right) \tag{4.92}$$

erfüllen, d.h. $\chi(r)$ muß für große r stärker mit r abfallen als $1/\sqrt{r}$.

Für große r und $\lim\limits_{r\to\infty} V(\vec{r}) = 0$ verschwindet das effektive Potential, die radiale Schrödinger-Gleichung reduziert sich auf

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\chi = 0 \qquad . \tag{4.93}$$

Für $E < 0$ ist die asymptotische Lösung

$$\chi(r) \propto e^{-\kappa r} \qquad\qquad \kappa = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{4.94}$$

Für $E > 0$ haben wir Lösungen $e^{\pm i\,k\,r}$, $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, die nur innerhalb eines endlichen Bereichs normierbar sind.

4.3.1 Lösungen mit Drehimpuls null

In diesem Fall lautet die radiale Schrödinger-Gleichung für den Potentialtopf einfach

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi}{dr^2} - V_0\chi &= E\chi \qquad , \qquad r \le a \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi}{dr^2} &= E\chi \qquad , \qquad r > a \end{aligned} \tag{4.95}$$

mit der Lösung für $-V_0 < E < 0$

$$\begin{aligned} \chi(r) &= A \sin K\,r + B \cos K\,r \;,\; K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - |E|)} \;,\; r \le a \\ \chi(r) &= C\,e^{-\kappa\,r} \qquad\qquad\qquad ,\; \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}|E|} \qquad\quad ,\; r > a \qquad . \end{aligned} \tag{4.96}$$

Aus der Randbedingung bei $r = 0$ (4.86) folgt $B = 0$. Die Energieeigenwerte folgen aus der Bedingung, daß $\chi(r)$ bei $r = a$ stetig und stetig differenzierbar ist ($\Rightarrow$ stetige logarithmische Ableitung $\frac{1}{\chi}\frac{d\chi}{dr}$). Es muß also gelten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{A \sin K\,r}(AK \cos k\,r)\Big|_{r=a} &= \frac{1}{C\,e^{-\kappa\,r}}(-\kappa\,C\,e^{-\kappa\,r})\Big|_{r=a} \\ K \cot(K\,a) &= -\kappa \qquad . \end{aligned} \tag{4.97}$$

Das ist gerade die Bedingung (2.88), die die Quantenbedingung für die ungeraden Eigenfunktionen des 1-dimensionalen Potentialtopfs beschreibt. Wir können daher wieder die graphische Methode zu ihrer Lösung verwenden. Es gilt

$$\kappa^2 a^2 + K^2 a^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2 = \text{const} \qquad , \qquad Ka > 0, \kappa a > 0 \qquad . \tag{4.98}$$

Die gesuchten Lösungen sind die Schnittpunkte des Viertelkreises (4.98) und der Kurven (4.97)

Abbildung 4.4: Graphische Lösung der Eigenwertbedingungen (4.97), (4.98) für Zustände mit $l = 0$ im sphärisch symmetrischen Potentialtopf

Wir sehen unmittelbar, daß in diesem Fall gebundene Zustände nur für $V_0 a^2 > \frac{\pi^2\hbar^2}{8m}$ existieren können, für $\frac{\pi^2\hbar^2}{8m} < V_0 a^2 \le \frac{9\pi^2\hbar^2}{8m}$ existiert nur ein einziger gebundener Zustand. Dies ist eine Folge der Randbedingung (4.86).

4.3.2 Lösungen mit beliebigem Drehimpuls

Für $l > 0$ ist die Differentialgleichung für $R(r)$ bequemer als jene für $\chi(r)$. Mit der Koordinatentransformation

$$\rho = K\, r \qquad\qquad K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - |E|)} \tag{4.99}$$

erhalten wir aus

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_l}{dr}\right) + \left[K^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_l = 0 \qquad\qquad r \le a \tag{4.100}$$

die dimensionslose Gleichung

$$\frac{d^2R_l}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR_l}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] R_l = 0 \qquad . \tag{4.101}$$

Für $l = 0$ wird dies zu

$$\frac{d^2R_0}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR_0}{d\rho} + R_0 = 0 \tag{4.102}$$

oder

$$\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R_0) + \rho R_0 = 0 \qquad . \tag{4.103}$$

Eine Lösung von (4.102),die die Randbedingung (4.86) erfüllt, ist gegeben durch

$$R_0(\rho) = C_0\frac{\sin\rho}{\rho} \tag{4.104}$$

(eine weitere mit der Randbedingung nicht verträgliche Lösung wäre $R_0(\rho) \propto \cos\rho/\rho$). Um eine Lösung für $l \neq 0$ zu erhalten, substituieren wir $R_l = \rho^l\chi_l$ und erhalten

$$\begin{aligned} R_l &= \rho^l\chi_l \\ R_l' &= l\rho^{l-1}\chi_l + \rho^l\chi_l' \\ R_l'' &= l(l-1)\rho^{l-2}\chi_l + 2l\rho^{l-1}\chi_l' + \rho^l\chi_l'' \qquad . \end{aligned}$$

Einsetzen in (4.101) ergibt

$$\chi_l'' + \frac{2l}{\rho}\chi_l' + \frac{l(l-1)}{\rho^2}\chi_l + \frac{2l}{\rho^2}\chi_l + \frac{2}{\rho}\chi_l' + \chi_l - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi_l = 0$$

$$\chi_l'' + \frac{2(l+1)}{\rho}\chi_l' + \chi_l = 0 \qquad . \tag{4.105}$$

Rekursionsbeziehung für Eigenfunktionen

Für die gesuchte Lösung dieser Gleichung können wir zunächst eine Rekursionsbeziehung angeben. Durch Differentiation von (4.105) nach ρ folgt

$$\chi_l''' + \frac{2(l+1)}{\rho}\chi_l'' + \left[1 - \frac{2(l+1)}{\rho^2}\right]\chi_l' = 0 \qquad .$$

Setzen wir hier zunächst formal $\chi_{l+1} \equiv \chi_l'/\rho$

$$\begin{aligned} \chi_l' &= \rho\chi_{l+1} \\ \chi_l'' &= \chi_{l+1} + \rho\chi_{l+1}' \\ \chi_l''' &= 2\chi_{l+1}' + \rho\chi_{l+1}'' \qquad , \end{aligned}$$

so finden wir

$$\chi_{l+1}'' + \frac{2(l+2)}{\rho}\chi_{l+1}' + \chi_{l+1} = 0 \qquad , \tag{4.106}$$

d.h. bis auf die Ersetzung $l \to l+1$ ist dies gerade (4.105).

Die Definition $\chi_{l+1} = \chi_l'/\rho$ stellt also eine Rekursionsformel dar. Die zu aufeinanderfolgenden Quantenzahlen gehörigen Lösungen hängen über die Rekursionsbeziehung

$$\chi_{l+1} = \frac{1}{\rho}\chi_l' = \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)\chi_l \tag{4.107}$$

zusammen. Da wir die Lösung für $l = 0$ bereits kennen, können wir die Lösung von (4.101) für beliebige l als ($R_l = \rho^l\chi_l$)

$$R_l(\rho) = C_l(-\rho)^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l\frac{\sin\rho}{\rho} \tag{4.108}$$

schreiben. Der Faktor $(-1)^l$ ist Konvention.
Die durch (4.108) gegebenen Lösungen sind gerade die sphärischen Bessel-Funktionen $j_l(\rho)$

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l\frac{\sin\rho}{\rho} \qquad , \tag{4.109}$$

die sich wieder durch die Bessel-Funktion $J_\nu(\rho)$ zum halbzahligen Index $\nu = l + 1/2$ ausdrücken lassen. Die Bessel-Funktionen sind Lösungen der Bessel'schen Differentialgleichung (siehe Anhang (A.2))

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{\nu^2}{\rho^2}\right)\right]J_\nu(\rho) = 0 \qquad . \tag{4.110}$$

Es gilt

$$\begin{aligned} R_l(\rho) &= C_l'\rho^{-1/2}J_{l+1/2}(\rho) = C_l j_l(\rho) \\ j_l(\rho) &= \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}J_{l+1/2}(\rho) \qquad . \end{aligned} \tag{4.111}$$

Die sphärischen Bessel-Funktionen beschreiben die aus der regulären Lösung für $l = 0$ abgeleiteten Lösungen für beliebigen Drehimpuls. In Analogie dazu kann man auch aus der bei $\rho = 0$ irregulären Lösung für $l = 0$

$$R_0 = C_0 \frac{\cos\rho}{\rho}$$

Lösungen für beliebigen Drehimpuls ableiten. Dies führt auf die sphärischen Neumann-Funktionen (vgl. (4.108), siehe auch Anhang (A.2)):

$$n_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\cos\rho}{\rho} \qquad . \tag{4.112}$$

Eigenfunktionen in der Nähe des Ursprungs

Für spätere Anwendungen ist es interessant, das Verhalten der Lösungen nahe des Ursprungs und im asymptotischen Bereich zu untersuchen. Für kleine ρ gehen wir von (4.108) aus und entwickeln $\frac{\sin\rho}{\rho}$ in eine Potenzreihe:

$$\frac{\sin\rho}{\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\rho^{2k}}{(2k+1)!} \qquad .$$

Anwendung des Operators $(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho})^l$ ergibt

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &= (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^{l-1} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{2k}{(2k+1)!} \rho^{2k-2} \\ &= (-\rho)^l \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{2k(2k-2)(2k-4)\cdots[2k-2(l-1)]}{(2k+1)!} \rho^{2k-2l} \end{aligned}$$

Die ersten l Terme in der Summe verschwinden, der führende Term ist der $(l+1)$-te $(k = l)$ und wir finden

$$\begin{aligned} j_l(\rho \to 0) &\to (-\rho)^l (-1)^l \frac{2l(2l-2)(2l-4)\cdots 2}{(2l+1)!} \\ &= \frac{2^l l!}{(2l+1)!}\rho^l = \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \qquad . \end{aligned} \tag{4.113}$$

Für die sphärischen Neumann-Funktionen findet man durch eine entsprechende Rechnung

$$n_l(\rho \to 0) \to \frac{(2l-1)!}{2^{l-1}\,(l-1)!}\frac{1}{\rho^{l+1}} = \frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}} \qquad . \tag{4.114}$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem Zustand ψ_{lm} im Abstand r vom Ursprung zu finden, ist proportional zu $r^2|R_l|^2$, also proportional zu $\rho^2 {j_l}^2(\rho)$. Nahe dem Ursprung

gilt also $P(\rho) \propto \rho^{2l+2}$. Diese Wahrscheinlichkeit bleibt also klein, solange $\rho < \sqrt{l(l+1)}$ ($r < \frac{1}{K}\sqrt{l(l+1)}$) ist. Das Verhalten der Wahrscheinlichkeitsdichte für $l = 4$ ist in der folgenden Abbildung skizziert.

Abbildung 4.5: Radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung für Zustände mit $l = 4$ im sphärisch symmetrischen Potentialtopf

Mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl wird also wegen des Zentrifugalpotentials das erste Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach außen verschoben.

Asymptotische Form der Eigenfunktionen

Das Verhalten der Eigenfunktionen im asymptotischen Bereich läßt sich ebenfalls direkt aus den Differentialdarstellungen (4.108), (4.112) ableiten:

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &= (-\rho)^l \left[\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right]^l \frac{\sin\rho}{\rho} = (-\rho)^l \left[\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right]^{l-1} \left[\frac{\cos\rho}{\rho^2} - \frac{\sin\rho}{\rho^3}\right] \\ &= (-\rho)^l \left[\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right]^{l-1} \left[-\frac{\sin(\rho - \pi/2)}{\rho^2} + O(\rho^{-3})\right] \quad ; \end{aligned} \tag{4.115}$$

und da

$$\left(\frac{d}{d\rho}\right)^l \sin\rho = (-1)^l \sin(\rho - l\,\pi/2)$$

gilt, folgt:

$$\begin{aligned} j_l(\rho \to \infty) &\to \frac{1}{\rho}\sin(\rho - l\,\pi/2) \\ n_l(\rho \to \infty) &\to \frac{1}{\rho}\cos(\rho - l\,\pi/2) \qquad . \end{aligned} \tag{4.116}$$

Eigenfunktionen im Bereich $r > a$

Kehren wir aber nun zum Problem der Berechnung der Eigenfunktionen für den sphärisch symmetrischen Potentialtiopf zurück. Für $r > a$ gilt eine zu (4.100) entsprechende radiale Schrödinger-Gleichung , wenn wir K durch $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}|E|}$ ersetzen und $\rho = i\kappa r$ einführen. Für die Lösung folgt dann auf demselben Weg:

$$R_0 = A\frac{1}{\rho}e^{\pm i\rho} \quad , \quad r > a. \tag{4.117}$$

Für die Lösungen zu beliebigen Drehimpuls gilt dann entsprechend (4.108) und (4.112)

$$\begin{aligned} R_l &= D_l(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l e^{\pm i\rho}/\rho \\ &= D_l h_l^{(\pm)}(\rho) \qquad r > a. \end{aligned} \tag{4.118}$$

Gleichung (4.118) definiert die sphärischen Hankel-Funktionen $h_l^{(+)}(\rho)$ und $h_l^{(-)}(\rho)$, die mit den sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen über die Beziehungen (siehe Anhang (A.2))

$$h_l^{(\pm)}(\rho) = n_l(\rho) \pm i\, j_l(\rho) \qquad\qquad l \in \mathbb{N}_0 \tag{4.119}$$

zusammenhängen. Für ihr asymptotisches Verhalten gilt entsprechend (4.115), (4.116)

$$\hbar_l^{(\pm)}(\rho \to \infty) \to \frac{e^{\pm i\left(\rho - \frac{l}{2}\pi\right)}}{\rho} \qquad . \tag{4.120}$$

Man beachte, daß wegen $\rho = i\kappa r$ die Lösung $h_l^{(-)}(\rho)$ für $r \to \infty$ exponentiell divergiert und daher als Lösung nicht in Frage kommt.

Eigenwertspektrum des unendlich tiefen Potentialtopfes

Die Energieeigenwerte für den Potentialtopf ergeben sich wieder aus der Bedingung, daß die logarithmischen Ableitungen bei $r = a$ stetig sind. Mit (4.111) und (4.118) gilt

$$R_l(r) = \begin{cases} C_l\, j_l(Kr) & r \le a \\ D_l\, h_l^{(+)}(i\kappa r) & r > a. \end{cases}$$

Damit lautet die Anschlußbedingung bei $r = a$

$$K \left[\frac{1}{j_l(\rho)} \frac{dj_l(\rho)}{d\rho} \right]_{\rho = K\,a} = i\kappa \left[\frac{1}{h_l^{(+)}(\rho)} \frac{dh_l^{(+)}(\rho)}{d\rho} \right]_{\rho = i\,\kappa\,a} \quad . \tag{4.121}$$

Gleichung (4.121) ist eine transzendente Gleichung, die sich für $l = 0$ wieder auf (4.97) reduziert. Für den unendlich tiefen Potentialtopf lautet die Randbedingung stattdessen

$$j_l(K\,a) = 0 \qquad , \tag{4.122}$$

d.h. die Eigenwerte sind durch die Nullstellen der sphärischen Bessel-Funktionen bestimmt. Zu jedem vorgegebenen Wert der Drehimpulsquantenzahl l gibt es eine unendliche Folge von Eigenfunktionen mit einer steigenden Anzahl von Knoten im Intervall $[0, a)$. Die Folge der Eigenwerte entspricht der Folge der Nullstellen der sphärischen Bessel-Funktionen, $E_{Nl} = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 - V_0$; $K\,a = N$-te Nullstelle von $j_l(K\,a)$. Für Fermionen ist jeder dieser Eigenwerte $2(2l+1)$-fach entartet, entsprechend den möglichen Spineinstellungen und den Werten der magnetischen Quantenzahl. Die möglichen Eigenwerte für die Zustände mit den niedrigsten Energien sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei N die radiale Quantenzahl ist.

l	S	P	D	F	G	H	
N	0	1	2	3	4	5	
1	3.14	4.49	5.76	6.99	8.18	9.36	1. Nullstelle von $j_l(\rho)$
2	6.28	7.73	9.10	10.42			2. Nullstelle von $j_l(\rho)$
3	9.42						3. Nullstelle von $j_l(\rho)$
$2(2l+1)$	2	6	10	14	18	22	

Tabelle 4.1: Eigenzustände im sphärisch symmetrischen Potentialtopf unendlicher Tiefe: Nullstellen der sphärischen Bessel-Funktionen

Reihenfolge der Niveaus			Besetzung	Summe der Besetzungszahlen
N	l			
1	0	1S	2	2
1	1	1P	6	8
1	2	1D	10	18
2	0	2S	2	20
1	3	1F	14	34
2	1	2P	6	40
1	4	1G	18	58
2	2	2D	10	68
1	5	1H	22	90
3	0	3S	2	92
2	3	2F	14	106

Tabelle 4.2: Eigenzustände im sphärisch symmetrischen Potentialtopf, geordnet nach ansteigenden Energieeigenwerten

Anwendungen:

- im Schalenmodell des Atomkerns zur Deutung der 'magischen' Nukleonenzahlen (beobachtet: 2,8,20,28,50,82,126,...), Abweichungen durch Spin; 'doppelt magische' Kerne ($^4_2\mathrm{He}_2$, $^{40}_{20}\mathrm{Ca}_{20}$, $^{208}_{82}\mathrm{Pb}_{126}$)
- Cluster neutraler Atome: Cluster mit $N = 8, 18, 20, \ldots$ Atomen sind besonders stabil und werden sehr häufig im Massenspektrum beobachtet

Eigenwerte im endlich tiefen Potentialtopf

In einem sehr tiefen, aber nicht unendlich tiefen Potentialtopf ($Ka \gg l$) können wir die asymptotischen Ausdrücke (4.116)

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &\approx \frac{1}{\rho}\sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) \\ n_l(\rho) &\approx \frac{1}{\rho}\cos\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) \\ h_l^{(+)}(\rho) &\approx \frac{1}{\rho}e^{i\left(\rho - \frac{l}{2}\pi\right)} \end{aligned} \tag{4.123}$$

verwenden. Damit folgt aus (4.121)

$$-\frac{1}{a} + K\cot\left(K\,a - \frac{l\pi}{2}\right) \approx i\kappa\frac{d}{d\rho}\left[\ln h_l^{(+)}(\rho)\right]_{\rho=i\kappa a} \qquad . \tag{4.124}$$

Die rechte Seite ist von V_0 unabhängig und diese Relation kann nur dann erfüllt sein, wenn auch die linke Seite unabhängig von V_0 wird. Dies ist nur dann der Fall, wenn der Kotangens null wird, da der Faktor K mit V_0 variiert. Die Eigenwertbedingung lautet daher

$$K\,a - \frac{l\pi}{2} \approx (n + \frac{1}{2})\pi \qquad . \tag{4.125}$$

Aus $K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(V_0 + E\right)}$ (Gleichung (4.99)) folgt für $|E| \ll V_0$:

$$K \approx K_0\left(1 - \frac{|E|}{2V_0}\right) \qquad , \qquad {K_0}^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

und damit wird die Quantenbedingung zu

$$\frac{E}{2V_0} \approx -1 + \frac{\left[n + (l+1)/2\right]\pi}{K_0 a} \qquad . \tag{4.126}$$

(4.126) zeigt, daß weit genug über dem Boden des Potentialtopfes die Energieniveaus annähernd in gleichen Abständen liegen (Voraussetzung $l \ll K_0 a$).

Qualitative Diskussion der Form der Wellenfunktion:

Abbildung 4.6: Wellenfunktionen für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand im sphärisch symmetrischen Potentialtopf (l=0)

4.4 Gebundene Zustände im Coulomb-Potential, Wasserstoff-Atom

Ein weiteres exakt lösbares Problem ist die Berechnung der Eigenzustände eines Teilchens in einem Coulomb-Potential. Da ein Coulomb-Potential der Form $V(r) = -Ze^2/r$ gerade die attraktive Wechselwirkung zwischen einem Atomkern mit der Ladung Ze und einem Elektron mit der Ladung $-e$ darstellt, ist dieses Problem von unmittelbarem physikalischem Interesse. Das berechnete Eigenwertspektrum gibt bis auf relativistische Effekte die gemessenen Energieniveaus des Wasserstoff-Atoms ($Z = 1$), des einfach geladenen Helium-Ions ($Z = 2$), des zweifach geladenen Lithium-Ions ($Z = 3$) usw. wieder.

Zweikörperproblem

In diesem Fall geht es aber im Prinzip um ein Zweiteilchenproblem für Elektron und Atomkern. Nach Abschnitt 3.5 lautet die Schrödinger-Gleichung also

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1{}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2{}^2 + V(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)\right]\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) \qquad , \qquad (4.127)$$

wobei wir gleich berücksichtigt haben, daß die Wechselwirkung zwischen den Teilchen 1 und 2 nur von deren Abstand abhängt. In diesem Fall können wir durch Transformation auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten die Schrödinger-Gleichung (4.127) separieren. Mit

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ M\vec{R} &= m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 \qquad , \qquad M = m_1 + m_2 \end{aligned} \tag{4.128}$$

wird die Schrödinger-Gleichung zu

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r},\vec{R},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_{\vec{R}}{}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_{\vec{r}}{}^2 + V(r)\right]\Phi(\vec{r},\vec{R},t) \tag{4.129}$$

mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad . \tag{4.130}$$

Mit dem Ansatz

$$\Phi(\vec{r},\vec{R},t) = \psi(\vec{r})\varphi(\vec{R})e^{-iEt/\hbar}e^{-iE't/\hbar} \tag{4.131}$$

erhalten wir die entkoppelten zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichungen:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\triangle_{\vec{R}}\varphi(\vec{R}) = E'\varphi(\vec{R}) \tag{4.132}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\triangle_{\vec{r}} + V(r)\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad . \tag{4.133}$$

Die erste Gleichung beschreibt die freie Bewegung des Schwerpunkts, die zweite die Relativbewegung der durch das Potential $V(r)$ gekoppelten Teilchen. Im Fall des Wasserstoff-Atoms ist der Unterschied zwischen der Elektronenmasse und der reduzierten Masse klein. Er ist jedoch ausreichend, um einen meßbaren Unterschied zwischen dem Wasserstoff-Spektrum und dem Deuterium-Spektrum zu ergeben.

Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung

Nach der Separation in Winkel- und Radialteil erhalten wir die radiale Schrödinger-Gleichung für $R_l(r)$ zu einem festen Drehimpulsquantenzahl l:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{Ze^2}{r}R + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}R = E\,R \qquad . \tag{4.134}$$

Wir führen die charakteristische Länge a ein

$$a \equiv \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = a_0\left[1 + \frac{m_1}{m_2}\right] \tag{4.135}$$

($a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ ist dabei der Bohr'sche Radius) und bringen (4.134) auf die Form

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a\,r} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)R(r) = 0 \qquad . \tag{4.136}$$

Asymptotisch für große r geht diese Gleichung über in

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\right) R(r) \cong 0 \qquad . \tag{4.137}$$

Wir können also nur für negative E gebundene Zustände erwarten, für die dann die Wellenfunktion mit r exponentiell gegen Null gehen muß. Exponentiell ansteigende Lösungen der Differentialgleichung (4.137) führen auf nicht normierbare Lösungen, zu positiven Energien ergeben sich asymptotisch oszillierende Lösungen wie wir sie bei der Diskussion des Streuproblems für den Potentialtopf gefunden haben. Wir definieren

$$\alpha^2 = -\frac{8\mu E}{\hbar^2} \tag{4.138}$$

und führen die Variable $\rho = \alpha r$ ein und definieren $\lambda = 2Z/a\alpha$. Damit folgt

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4}\right) R(\rho) = 0 \qquad . \tag{4.139}$$

Wir machen nun den Ansatz ($e^{-\rho/2}$ ist die asymptotische Form der normierbaren Lösung von (4.139))

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} f(\rho) \tag{4.140}$$

und erhalten mit

$$\begin{aligned} R &= e^{-\rho/2} f \\ R' &= -\tfrac{1}{2} e^{-\rho/2} f + e^{-\rho/2} f' \\ R'' &= \tfrac{1}{4} e^{-\rho/2} f - e^{-\rho/2} f' + e^{-\rho/2} f'' \end{aligned}$$

als Differentialgleichung für f

$$f'' + f'\left(\frac{2}{\rho} - 1\right) + f\left[\frac{1}{\rho}(\lambda - 1) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] = 0 \qquad . \tag{4.141}$$

Für die die Randbedingung (4.86) erfüllende Lösung machen wir einen Potenzreihenansatz

$$f(\rho) = \rho^l \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \equiv \rho^l H(\rho) \qquad . \tag{4.142}$$

Daß der führende Term wie ρ^l geht, haben wir im letzten Abschnitt für alle Potentiale mit $\lim_{r\to\infty} r^2 V(r) = 0$ gezeigt. Für die Koeffizienten a_k aus (4.142) können wir eine Rekursionsformel aufstellen, die aus der Differentialgleichung für $H(\rho)$

$$H'' + H'\left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right) + H\frac{1}{\rho}(\lambda - 1 - l) = 0 \tag{4.143}$$

folgt:

$$\sum_{k=0}^{\infty}\left[k(k-1)\rho^{k-2}a_k+\left(\frac{2l+2}{\rho}-1\right)k\rho^{k-1}a_k+(\lambda-1-l)\rho^{k-1}a_k\right] = 0$$

$$\sum_{k=0}^{\infty}\rho^{k-1}\left[(k+1)k\,a_{k+1}+(2l+2)(k+1)a_{k+1}-k\,a_k+(\lambda-1-l)a_k\right] = 0$$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k}=\frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)} \quad . \tag{4.144}$$

Für große k geht das Koeffizientenverhältnis gegen

$$\frac{a_{k+1}}{a_k}\sim\frac{1}{k} \quad .$$

Falls die Reihe für $H(\rho)$ aus (4.142) nicht abbricht, verhält sie sich also wie die Exponentialreihe

$$\sum_k\frac{\rho^k}{k!}=e^{\rho} \quad ,$$

der Ansatz (4.140) führt in diesem Fall nicht auf eine quadratisch integrierbare Lösung. Die Normierbarkeitsbedingung ist nur dann erfüllt, wenn die Reihe (4.142) abbricht. Dies ist dann der Fall, wenn für eine ganze Zahl $N\geq 0$ gilt

$$N+l+1-\lambda=0 \quad . \tag{4.145}$$

Wasserstoff-Spektrum

Daraus folgen die Eigenwert-Bedingungen für gebundene Zustände im Coulomb-Potential ($\alpha=\frac{2Z}{a\lambda}$)

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\hbar^2}{8\mu}\alpha^2=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{Z^2}{a^2\lambda^2} \\ &= -\frac{\hbar^2Z^2}{2\mu a^2(N+l+1)^2} \quad . \end{aligned} \tag{4.146}$$

Es ist üblich, $N+l+1=n$ zu setzen und als Hauptquantenzahl zu bezeichnen, N ist die radiale Quantenzahl. Die Energieeigenwerte im Coulomb-Potential sind also gegeben durch

$$E_n=-\frac{\hbar^2Z^2}{2\mu a^2n^2}=-Ry\frac{Z^2}{n^2} \qquad n=1,2,3,\ldots \quad . \tag{4.147}$$

Gleichung (4.147) erklärt das Spektrum des Wasserstoff-Atoms (Z=1) und wasserstoffähnlicher Ionen ($Z>1$). $Ry=\hbar^2/2\mu a^2=\mu e^4/2\hbar^2$ ist die Rydberg-Konstante , $Ry=13.598$eV. Für die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung, die beim Übergang von

einem angeregten Zustand in einen energetisch tiefergelegenen Zustand emittiert wird, folgt die eingangs dieser Vorlesung diskutierte Balmer-Formel

$$\omega_{n\to n'} = \left|\frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right| = Z^2 Ry \left|\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right| \frac{1}{\hbar} \qquad . \tag{4.148}$$

Für festgehaltene Hauptquantenzahl n kann die Drehimpulsquantenzahl l die Werte $l = 0, 1, \ldots, n-1$ annehmen. Bis auf den Grundzustand ($n = 1$) sind also die Eigenwerte entartet. Es liegt aber nicht nur die bei jedem zentralsymmetrischen Potential auftretende Entartung bezüglich der bei gegebenem l möglichen Werte der Quantenzahl m vor, sondern beim Coulomb-Potential sind auch die Eigenwerte zu verschiedenen l-Werten bei festem n gemäß der möglichen Werte $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ 'zufällig' entartet. Insgesamt ergibt sich für den Eigenwert E_n der Entartungsgrad

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \qquad . \tag{4.149}$$

4.4.1 Coulomb-Wellenfunktionen, Laguerre-Polynome

Die Eigenfunktionen zu gebundenen Zuständen im Coulomb-Potential sind nach (4.140), (4.142) gegeben durch

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \qquad . \tag{4.150}$$

Die Radialfunktionen müssen mit den Quantenzahlen n und l indiziert werden:

$$R_{nl}(r) = e^{-\alpha r/2} (\alpha r)^l \sum_{k=0}^{N} a_k (\alpha r)^k \qquad (\alpha = \alpha_n) \qquad . \tag{4.151}$$

Das Polynom in Gleichung (4.151) ist offensichtlich vom Grad $N = n - l - 1$. Es zeigt sich, daß diese Polynome eng mit den Laguerre'schen Polynomen verwandt sind. Mit der Einführung der Hauptquantenzahl n wird die Differentialgleichung (4.143) zu ($\lambda = N + l + 1 = n$)

$$\rho H'' + (2l + 2 - \rho) H' + (n - l - 1) H = 0 \qquad . \tag{4.152}$$

Dies ist gerade die Laguerre'sche Differentialgleichung

$$\rho L'' + (k + 1 - \rho) L' + pL = 0 \qquad , \tag{4.153}$$

für

$$k = 2l + 1 \qquad , \qquad p = n - l - 1 \qquad . \tag{4.154}$$

Die Laguerre'sche Differentialgleichung ist ein Spezialfall der konfluenten hypergeometrischen Differentialgleichung. Ihre Lösungen sind die zugeordneten Laguerre-Polynome $L_p^k(\rho)$. Die Laguerre-Polynome lassen sich wieder als Koeffizienten in der Potenzreihenentwicklung ihrer erzeugenden Funktion darstellen:

$$u(\rho, t) = \frac{e^{-\rho t/(1-t)}}{(1-t)^{k+1}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{L_p^k(\rho)}{(p+k)!} t^p \qquad k \in \mathbb{N}_0,\ t < 1 \qquad . \tag{4.155}$$

Daraus ergeben sich Rekursionsbeziehungen, mit deren Hilfe man zeigen kann (siehe Anhang (A.4)), daß die so definierten Laguerre-Polynome die Differentialgleichung (4.153) erfüllen. Die zugeordneten Laguerre-Polynome gehorchen den Orthonormalitäts- und Vollständigkeitsrelationen:

$$\frac{p!}{\left[\Gamma(p+k+1)\right]^3}\int_0^\infty d\rho\ \rho^k e^{-\rho} L_p^k(\rho) L_{p'}^k(\rho) \;=\; \delta_{pp'} \tag{4.156}$$

$$\sum_{p=0}^{\infty} \frac{p!}{\left[\Gamma(p+k+1)\right]^3}\,\rho^k e^{-\rho} L_p^k(\rho) L_p^k(\rho') \;=\; \delta(\rho-\rho') \qquad , \tag{4.157}$$

wodurch auch die Normierungskonstanten bestimmt sind. Für den Radialteil der Coulomb-Wellenfunktion gilt damit (man beachte $\rho = \alpha_n r$, $d\rho = \alpha_n dr$, $\alpha_n = \sqrt{-8\mu E_n/\hbar^2} = 2Z/an$)

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= \frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} F_{nl}\left(\frac{2Zr}{an}\right) \\ F_{nl}(\rho) &= \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \\ & \qquad n \in \mathbb{N} \qquad l = 0,1,2\ldots,n-1 \qquad . \end{aligned} \tag{4.158}$$

Die Eigenfunktionen $\psi_{nlm}(\vec{r})$ der gebundenen Zustände des Wasserstoffatoms bilden <u>allein</u> kein vollständiges System. Erst zusammen mit den verallgemeinerten Eigenfunktionen für die ungebundenen Zustände erhält man ein vollständiges Funktionensystem. Für die radialen Wellenfunktionen zu den tiefsten Energieeigenwerten findet man

$$\begin{aligned} n=1 \quad l=0 \quad 1s \quad R_{10}(r) &= 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a}} \\ \\ n=2 \quad l=0 \quad 2s \quad R_{20}(r) &= 2\left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a}\right) e^{-\frac{Zr}{2a}} \\ l=1 \quad 2p \quad R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a}\right) e^{-\frac{Zr}{2a}} \\ \\ n=3 \quad l=0 \quad 3s \quad R_{30}(r) &= 2\left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{3a}}\left[1-\frac{2Zr}{3a}+\frac{2}{3}\left(\frac{Zr}{3a}\right)^2\right] \\ l=1 \quad 3p \quad R_{31}(r) &= \frac{4\sqrt{2}}{3}\left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a}\right) e^{-\frac{Zr}{3a}}\left(1-\frac{1}{2}\frac{Zr}{3a}\right) \\ l=2 \quad 3d \quad R_{32}(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{3a}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a}} \qquad . \end{aligned} \tag{4.159}$$

Die Eigenfunktionen haben folgende Eigenschaften

- Für kleine Radien gilt $R_{nl} \sim r^l$, d.h. die Wellenfunktion bleibt klein über einen Bereich, der mit steigendem l anwächst. Dies ist eine Folge des repulsiven Zentrifugalpotentials, das Elektronen mit größeren Drehimpuls vom Kern weg drängt.

- $F_{nl}(r)$ ist ein Polynom vom Grad $N = n - l - 1$ und hat daher N Nullstellen. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $r^2|R_{nl}|^2$ hat daher $n - l$ Maxima. Die Wellenfunktion mit der größten erlaubten Drehimpulsquantenzahl l für eine gegebene Hauptquantenzahl n , $l = n - 1$, hat nur ein Maximum

$$R_{n,n-1}(r) \propto r^{n-1} e^{-\frac{Zr}{an}} \qquad . \tag{4.160}$$

  Daher hat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(r) \propto r^{2n} e^{-2Zr/an}$ ein Maximum bei dem Wert von r, für den

$$\frac{dP}{dr} = \left(2nr^{2n-1} - \frac{2Z}{an} r^{2n}\right) e^{-\frac{2Zr}{an}} = 0 \tag{4.161}$$

  gilt, d.h. für

$$r = \frac{n^2 a}{Z} \qquad . \tag{4.162}$$

  Das ist gerade der Bohrradius für den n-ten angeregten Zustand. Die Abbildung 4.7 zeigt eine graphische Darstellung der radialen Wasserstoff-Wellenfunktionen.

Abbildung 4.7: (a-f) Die radialen Wellenfunktionen $rR_{nl}(r)$ und die radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $P_{nl}(r) = (rR_{nl}(r))^2$ für $n = 1, 2, 3, 4$ und die erlaubten Werte von l. Die Wellenfunktionen sind durch die vollen Linien dargestellt, die strichlierten Linien zeigen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Abbildung 4.7: (a-f) Fortsetzung

- Unter Benützung der Rekursionsrelation zwischen den Laguerre-Polynomen und ihren Ableitungen (siehe Anhang (A.4)), kann man durch partielle Integration die Erwartungswerte

$$< r^k >_{nl} = \int_0^\infty r^{k+2} |R_{nl}(r)|^2 dr \tag{4.163}$$

berechnen. Es gilt

$$< r^{-1} >_{nl} = \frac{Z}{an^2} \tag{4.164}$$

$$< r >_{nl} = \frac{a}{2Z}\left[3n^2 - l(l+1)\right] \tag{4.165}$$

$$< r^2 >_{nl} = \frac{a^2 n^2}{2Z^2}[5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \quad . \tag{4.166}$$

Aus (4.165) und (4.166) kann man die radiale Unschärfe

$$(\triangle r)_{nl} = \sqrt{< r^2 >_{nl} - < r >_{nl}^2} \tag{4.167}$$

berechnen. Speziell für $l = n - 1$ findet man

$$< r >_{n,n-1} = \frac{a}{Z} n(n + 1/2) \tag{4.168}$$

$$< r^2 >_{n,n-1} = \frac{a^2}{Z^2} n^2 (n+1)(n+1/2) \tag{4.169}$$

$$(\triangle r)_{n,n-1} = \frac{an}{Z}\sqrt{\frac{1}{2}(n+1/2)} \quad . \tag{4.170}$$

Die relative Unschärfe ist also

$$\frac{(\triangle r)_{n,n-1}}{< r >_{n,n-1}} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}} \quad . \tag{4.171}$$

Sie nimmt mit steigender Hauptquantenzahl ab, d.h. für hohe Energien gibt es wohldefinierte 'Elektronenbahnen'.

- Die Winkelabhängigkeit der Wasserstoff-Wellenfunktionen ist durch die zugeordneten Legendre-Funktionen gegeben (siehe Abb.4.1). Für den Zustand mit dem höchsten Drehimpuls in der z-Richtung $|m| = l$ gilt $|P_l^l(\cos\theta)|^2 \propto (\sin\theta)^{2l}$, diese Zustände sind also stark um $\theta = \pi/2$ konzentriert. Diese Lokalisierung nimmt mit steigender Drehimpulsquantenzahl zu - auch hier nähert man sich dem klassischen Bild ebener Bahnen. Die endliche Breite der Maxima folgt aus den Vertauschungsrelationen für die Drehimpulskomponenten. Wegen der Winkelabhängigkeit der Y_{lm} gilt

$$< L_{x(y)} >= (\psi_{nlm}, L_{x(y)} \psi_{nlm}) = 0 \tag{4.172}$$

und wegen ${L_x}^2 + {L_y}^2 = \vec{L}^2 - L_z^2$

$$
\begin{aligned}
< {L_x}^2 >=< {L_y}^2 > &= \frac{1}{2}(\psi_{nlm}, (\vec{L}^2 - {L_z}^2)\psi_{nlm}) \\
&= \frac{1}{2}\hbar^2[l(l+1) - m^2] \qquad (4.173) \\
\triangle L_x = \triangle L_y &= \sqrt{< {L_{x(y)}}^2 > - < L_{x(y)} >^2} \\
&= \hbar\sqrt{\frac{l(l+1) - m^2}{2}} \qquad (4.174)
\end{aligned}
$$

Wie oben ausgeführt, ist die Winkelunschärfe immer endlich, am kleinsten für $|m| = l$, $\triangle L_{x(y)} = \hbar\sqrt{l/2}$, die relative Schwankung nimmt (bezogen auf den Zustand mit $m = 0$) mit $(l+1)^{-1/2}$ ab:

$$
\frac{\triangle L_{x(y)}|_{l,\pm l}}{\triangle L_{x(y)}|_{l,0}} = \frac{\hbar\sqrt{l/2}}{\hbar\sqrt{\frac{l(l+1)}{2}}} = (l+1)^{-1/2} \qquad (4.175)
$$

- Die Atomspektren entstehen durch Übergänge zwischen den diskreten Energieniveaus. Beim Übergang von einem Anfangszustand m in den Endzustand n , $m > n$, ist die Änderung der Energie und damit die Frequenz der emittierten Strahlung gegeben durch

$$
\begin{aligned}
\triangle E_{m\to n} = \hbar\omega_{mn} &= -\frac{Z^2e^2}{2a}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \\
&= -1Ry\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)Z^2. \qquad (4.176)
\end{aligned}
$$

Gleichung (4.176) ist die quantenmechanische Formulierung des 1905 von Ritz empirisch gefundenen 'Kombinationsprinzips'.

Kapitel 5

Kontinuierliches Eigenwertspektrum, Streutheorie

5.1 Ungebundene Zustände im Kastenpotential, Phasenverschiebungen

Bisher haben wir ausschließlich jenen Teil des Eigenwertspektrums quantenmechanischer Hamilton-Operatoren diskutiert, der gebundenen Zuständen mit diskreten, scharf definierten Eigenwerten entspricht. In vielen Fällen wird jedoch das Eigenwertspektrum bei hinreichend hohen Energien kontinuierlich (Kastenpotential, Coulomb-Potential, nicht jedoch beim harmonischen Oszillator). Die Energieeigenzustände sind dann nicht mehr gebunden, d.h. die Wellenfunktionen sind nicht mehr auf einen endlichen Bereich eingeschränkt.

Wir betrachten zur Einführung die ungebundenen Zustände in einem sphärisch-symmetrischen Kastenpotential

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad , \quad V_0 > 0 \tag{5.1}$$

und setzen für $E > 0$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad . \tag{5.2}$$

Wir separieren die Schrödinger-Gleichung mit dem Ansatz

$$\psi_{klm}(\vec{r}) = R_{kl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \tag{5.3}$$

in einen radialen Teil und in einen winkelabhängigen Anteil. Mit $\rho = kr$ erhalten wir für $r > a$ für den radialen Teil der Wellenfunktion die Differentialgleichung (vgl. Gl. (4.101))

$$\frac{d^2R_{kl}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR_{kl}}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] R_{kl} = 0 \quad . \tag{5.4}$$

Die allgemeine Lösung von (5.4) können wir als Linearkombination der bei $r = 0$ regulären und irregulären Lösungen ansetzen

$$R_{kl}(r) = B_l j_l(kr) + C_l n_l(kr) \quad , \quad r > a \quad . \tag{5.5}$$

Für $r \leq a$ setzen wir

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)} \tag{5.6}$$

dürfen aber für den Radialteil der Wellenfunktion nur die bei $r = 0$ reguläre Lösung zulassen:

$$R_{kl}(r) = A_l j_l(\kappa r) \quad , \quad r \leq a \quad . \tag{5.7}$$

Aus der Bedingung, daß die Wellenfunktion bei $r = a$ stetig und stetig differenzierbar ist, folgt dann

$$\kappa \left[\frac{\frac{d}{d\rho} j_l(\rho)}{j_l(\rho)}\right]_{\rho=\kappa a} = k \left[\frac{B_l \frac{d}{d\rho} j_l(\rho) + C_l \frac{d}{d\rho} n_l(\rho)}{B_l j_l(\rho) + C_l n_l(\rho)}\right]_{\rho=ka} \quad . \tag{5.8}$$

Die Bedingung (5.8) bestimmt das Verhältnis B_l/C_l. Einige wichtige Aussagen können wir allerdings auch ohne die explizite Lösung dieser transzendenten Gleichung machen. Für sehr große r können wir $j_l(kr)$ und $n_l(kr)$ durch ihre asymptotischen Näherungen (Gl. (4.116)) ersetzen und erhalten damit aus (5.5)

$$R_{kl}(r) \;\sim\; \frac{B_l}{kr}\left[\sin\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right) + \frac{C_l}{B_l}\cos\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right)\right] \quad . \tag{5.9}$$

Wir definieren die *Phasenverschiebung* $\delta_l(k)$ durch

$$\tan\delta_l(k) \;\equiv\; \frac{C_l}{B_l} \tag{5.10}$$

und erhalten damit

$$\begin{aligned} R_{kl}(r) \;&\propto\; \frac{1}{kr}\left[\sin\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right)\cos\delta_l \;+\; \cos\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right)\sin\delta_l\right] \\ &\propto\; \frac{1}{kr}\sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l\right) \quad . \end{aligned} \tag{5.11}$$

Die Darstellung der ungebundenen Zustände mittels der Phasenverschiebung kann auf folgende Weise interpretiert werden: In großer Entfernung vom Streuzentrum haben wir eine auf das Zentrum zulaufende freie Kugelwelle. Innerhalb der Reichweite des Potentials wird die Wellenfunktion mehr und mehr gestört und zurückgestreut. Die Partialwellen der auslaufenden Kugelwelle haben dabei eine Phasenverschiebung von $2\delta_l(k)$ gegenüber jenen der einlaufenden Welle:

$$\begin{aligned}
\psi_{klm}(\vec{r}) &= C\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, \frac{\sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l\right)}{kr} \\
&= -C\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, \frac{e^{-ikr}e^{i(l\frac{\pi}{2}-\delta_l)} - e^{ikr}e^{-i(l\frac{\pi}{2}-\delta_l)}}{2ikr} \\
&= -C\, e^{-i\delta_l}\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, \frac{e^{-ikr}e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr}e^{-il\frac{\pi}{2}}e^{2i\delta_l}}{2ikr} \quad . \qquad (5.12)
\end{aligned}$$

Der Faktor $e^{2i\delta_l(k)}$ faßt also den gesamten Einfluß des Potentials auf ein Teilchen mit dem Drehimpuls l zusammen.

Für $l = 0$ vereinfacht sich die Stetigkeitsbeziehung (5.8) zu ($j_0(\rho) = \sin\rho/\rho$ und $n_0(\rho) = \cos\rho/\rho$)

$$\begin{aligned}
\kappa \cot \kappa a &= k\, \frac{B\cos ka - C\sin ka}{B\sin ka + C\cos ka} \\
&= k\, \frac{\cos ka\cos\delta_0 - \sin ka\sin\delta_0}{\sin ka\cos\delta_0 + \cos ka\sin\delta_0} \\
&= k\, \frac{\cos(ka+\delta_0)}{\sin(ka+\delta_0)} \\
&= k\cot(ka+\delta_0)
\end{aligned}$$

$$\Longrightarrow \quad \kappa\tan(ka+\delta_0) = k\tan\kappa a \qquad (5.13)$$

und daraus folgt

$$\delta_0(k) = \arctan\left(\frac{k}{\kappa}\tan\kappa a\right) - ka + n\pi \quad . \qquad (5.14)$$

Gl. (5.14) gibt die Phasenverschiebung als Funktion der Energie und der Stärke des Potentials an. Für $V_0 > 0$ gilt $\kappa > k$, die Wellenfunktion im Außengebiet wird in den

Abbildung 5.1: Radiale Wellenfunktion $rR_0(r)$ (a) für ein anziehendes Potential und (b) für ein abstoßendes Potential. Die strichlierten Kurven zeigen die radiale Wellenfunktion für ein freies Teilchen ($V = 0$)

Potentialtopf hineingezogen ($\delta_0 > 0$). Für ein abstoßendes Potential gilt $\kappa < k$, die Wellenfunktion wird hinausgedrückt ($\delta_0 < 0$), siehe Abb. 5.1.

Nehmen wir an, daß wir ein beliebiges Potential mit endlicher Reichweite r_0 betrachten, d.h. daß

$$V(r) = 0 \qquad \text{für} \qquad r > r_0 \tag{5.15}$$

gilt. Bei der Diskussion der Kugelwellen im letzten Abschnitt haben wir festgestellt, daß wegen (vgl. Gl. (4.113))

$$j_l(\rho) \xrightarrow{\rho \to 0} \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \tag{5.16}$$

die Amplitude einer Kugelwelle innerhalb eines Radius

$$r_l(k) \; < \; \frac{1}{k}\sqrt{l(l+1)} \tag{5.17}$$

sehr klein ist. Für Partialwellen mit $r_l(k) \gg r_0$hat das Potential daher fast keine Wirkung. Es gibt daher für jede Energie einen kritischen Wert l_m für den Drehimpuls mit

$$\sqrt{l_m(l_m+1)} \sim kr_0 \quad . \tag{5.18}$$

Nur für $l < l_m$ ergibt sich eine wesentliche Phasenverschiebung für die Partialwelle.

5.1.1 Entwicklung ebener Wellen nach Drehimpuls-Eigenfunktionen

Der Hamilton-Operator $H_0 = \vec{p}^{\,2}/2m$ eines kräftefreien Teilchens stellt allein nicht einen vollständigen Satz von Observablen dar, seine Eigenwerte sind unendlich entartet. Ein vollständiger Satz vertauschbarer Observabler ist durch H_0 und die Komponenten p_x, p_y, p_z des Impulsoperators gegeben. Die gemeinsamen Eigenzustände sind stationäre Zustände mit einem festen Impuls $\hbar\vec{k}$ und der Energie $\hbar^2k^2/2m$, d.h. ebene Wellen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad . \tag{5.19}$$

Ebenso stellen die Operatoren $H_0, \vec{L}^{\,2}$ und L_z einen vollständigen Satz vertauschbarer Observabler dar. Die gemeinsamen Eigenfunktionen dieser Operatoren sind die freien Kugelwellen mit festem Drehimpuls

$$\psi^0_{klm}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}\, j_l(kr)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \quad . \tag{5.20}$$

Wie die ebenen Wellen bilden die freien Kugelwellen (5.20) ein vollständiges Orthonormalsystem:

$$\begin{aligned}\int d^3r\, \psi^{0*}_{klm}\psi^0_{k'l'm'} &= \frac{2}{\pi}kk' \int_0^\infty dr\, r^2 j_l(kr) j_{l'}(k'r) \int d\Omega\, Y^*_{lm}(\vartheta,\varphi) Y_{l'm'}(\vartheta,\varphi) \\ &= \delta(k-k')\delta_{ll'}\delta_{mm'} \quad . \end{aligned} \tag{5.21}$$

Für einen Zustand mit gegebener Wellenzahl $\vec{k}$ können wir die Funktion $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ nach Drehimpuls-Eigenfunktionen entwickeln. Wählen wir $\vec{k} \parallel \vec{e}_z$ und schreiben wir $\vec{k}\vec{r} = kr\cos\vartheta$ so folgt

$$e^{ikr\cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} A_{lm}\, j_l(kr)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \quad . \tag{5.22}$$

Da die linke Seite φ-unabhängig ist, können wir uns bei der Summation über m auf $m = 0$ beschränken, und unter Berücksichtigung von $Y_{l0}(\vartheta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\vartheta)$können wir schreiben

$$e^{ikr\cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\, j_l(kr) P_l(\cos\vartheta) \quad . \tag{5.23}$$

Durch Multiplikation von (5.23) mit $P_{l'}(\cos\vartheta)$ und anschließender Integration über $\cos\vartheta$ folgt wegen der Orthogonalität der Legendre-Polynome (siehe Gl. (4.43) und Anhang A.2)

$$A_l\, j_l(kr) = \frac{1}{2}\sqrt{4\pi(2l+1)} \int_{-1}^{+1} d(\cos\vartheta)\, e^{ikr\cos\vartheta} P_l(\cos\vartheta) \quad . \tag{5.24}$$

Wegen der r-Unabhängigkeit von A_l können wir (5.24) für den Grenzfall $r \to 0$ untersuchen. Für die linke Seite gilt (siehe Gl. (4.113))

$$A_l\, j_l(kr) \stackrel{r\to 0}{\longrightarrow} A_l\, \frac{1}{(2l+1)!!}\, (kr)^l \quad . \tag{5.25}$$

Für die rechte Seite von (5.24) finden wir den führenden Term mit Hilfe der Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion

$$\int_{-1}^{+1} dx\, P_l(x) e^{ikrx} = \int_{-1}^{+1} dx\, P_l(x) \left[1 + \cdots + \frac{(ikrx)^l}{l!} + \frac{(ikrx)^{l+1}}{(l+1)!} + \cdots\right] \tag{5.26}$$

und der Berücksichtigung der aus der Formel von Rodrigues folgenden Beziehung (siehe Anhang A.2)

$$\int_{-1}^{+1} dx\, x^n P_l(x) = \begin{cases} 0 & n < l \\ \frac{2^l (l!)^2}{(2l)!}\frac{2}{2l+1} & n = l \end{cases} \quad . \tag{5.27}$$

Wir erhalten daraus als Ergebnis

$$\int_{-1}^{+1} d(\cos\vartheta)\, e^{ikr\cos\vartheta} P_l(\cos\vartheta) \stackrel{r\to 0}{\longrightarrow} (ikr)^l\, \frac{2^{l+1} l!}{(2l+1)!} \quad . \tag{5.28}$$

Aus dem Vergleich von (5.24) sowie von (5.25) und (5.28) finden wir schließlich

$$A_l = i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \quad , \tag{5.29}$$

wobei wir noch in (5.25) $(2l+1)!! = (2l+1)!/2^l l!$ verwendet haben, und damit

$$e^{ikr\cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l\, (2l+1)\, j_l(kr)\, P_l(\cos\vartheta) \quad . \tag{5.30}$$

Für eine beliebige Richtung des $\vec{k}$-Vektors gilt mit dem Additionstheorem der Kugelflächenfunktionen

$$P_l(\cos\vartheta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\vartheta_{\vec{k}}, \varphi_{\vec{k}}) Y_{lm}(\vartheta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) \tag{5.31}$$

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} i^l \, j_l(kr) Y_{lm}^*(\vartheta_{\vec{k}}, \varphi_{\vec{k}}) Y_{lm}(\vartheta_{\vec{r}}, \varphi_{\vec{r}}) \quad . \tag{5.32}$$

5.2 Streutheorie

Unsere Kenntnisse von der Struktur des Atomkerns, von den Kräften die die Protonen und Neutronen im Kern zusammenhalten und über die Elementarteilchen stammen hauptsächlich aus Streuexperimenten. Hiebei werden quantenmechanische Teilchen aufeinander geschossen und die Ablenkung der Teilchenströme gemessen. Die Struktur von Atomen und Molekülen wurde hauptsächlich mit spektroskopischen Methoden untersucht - in gewissem Sinne ist auch die Spektroskopie eine besondere Form eines Streuexperiments. Ein Atom wird aus seinem Zustand in einen angeregten Zustand gebracht, etwa durch ein Photon oder durch einen Elektronen-Stoß-Prozeß. Das Atom bleibt für eine Weile im angeregten Zustand, und kehrt dann unter Emission eines Photons in den Grundzustand oder einen weniger stark angeregten Zustand zurück. Dieser Prozeß wird im allgemeinen nicht als Streuung beschrieben da ein Atom wohldefinierte quasistationäre Zustände hat, in denen es für Zeiten verharren kann, die gegenüber den Zeiten über die sich Stoßprozesse erstrecken sehr lang sind. In diesem Fall sind Anregungs- und Zerfallsprozesse voneinander unabhängig. In Atomkernen und Elementarteilchen existieren dagegen Anregungszustände, die so kurzlebig sind, daß diese Trennung nicht mehr möglich ist. In diesem Fall muß man eine einheitliche Beschreibung des gesamten Prozesses suchen.

Um eine quantenmechanische Beschreibung der Streuung eines Teilchens durch das Potential $V(\vec{r})$ zu erhalten, müssen wir die zeitliche Entwichlung des Wellenpakets studieren, das das Teilchen darstellt. Für große negative Werte der Zeit t, wenn das Teilchen noch weit vom Potential $V(\vec{r})$ entfernt ist, seien die Eigenschaften des Wellenpakets bekannt - sie sind unabhängig von $V(\vec{r})$. Die nachfolgende Entwicklung des Wellenpakets können wir angeben, wenn wir es als Überlagerung stationärer Zustände beschreiben. Wie müssen daher die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators $H = H_0 + V(\vec{r})$ studieren.

Um die Rechnung zu vereinfachen, werden wir unsere Überlegungen sogar direkt auf den stationären Zuständen, und nicht auf den Wellenpaketen aufbauen. Dies entspricht unserer Vorgangsweise bei der Behandlung des eindimensionalen Streuproblems im Kapitel 2.4.1. Wir stellen uns vor, daß ein stationärer Zustand einen stetigen "Teilchenstrom" darstellt. Eine Untersuchung des stationären Zustands entspricht also einer Untersuchung des Teilchenstroms. Die beiden verschiedenen Betrachtungsweisen sind in Abb. 5.2 und 5.3 illustriert.

Die Anzahl der Teilchen die in einer Zeiteinheit in einen bestimmten Raumwinkel gestreut werden, bezogen auf den einfallenden Teilchenstrom, bestimmt den differentiellen Streuwirkungsquerschnitt. Wir verfolgen hier nicht direkt diesen Weg, sondern verwenden die Ergebnisse des letzten Abschnitts um eine Formel für den Wirkungsquerschnitt $\sigma(\vartheta, \varphi)$ abzuleiten.

Abbildung 5.2:
Das Wellenpaket bewegt sich auf den Wirkungsbereich des Potentials zu (a). Nach der Streuung beobachtet man ein ebenes Wellenpaket und eine vom Streuzentrum auslaufende Kugelwelle (b). In der Vorwärtsrichtung interferieren ebene Welle und Streuwelle destruktiv. Ein außerhalb der Vorwärtsrichtung plazierter Detektor registriert nur die gestreuten Wellen.

Abbildung 5.3:
Der einfallende Teilchenstrom wird durch eine ebene Welle repräsentiert. Durch einen Kollimator wird der größte Teil der Welle ausgeblendet. Da die Breite des Kollimatorschlitzes groß ist im Vergleich zur Wellenlänge der Elektronen, können dabei Beugungseffekte vernachlässigt werden. Der zweite Beitrag zum stationären Streuzustand ist durch die vom Streuzentrum auslaufende Kugelwelle gegeben. Außerhalb des Gebiets, in dem einfallende und gestreute Welle überlappen, kann der Streuwirkungsquerschnitt allein aus der Streuwelle berechnet werden.

Abbildung 5.4: Zur Erläuterung des differentiellen Wirkungsquerschnitts

Wirkungsquerschnitt

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\sigma(\vartheta, \varphi)$ zählt also die Zahl dn der in das differentielle Raumwinkelement $d\Omega$ gestreuten Teilchen, bezogen auf den Fluß F_i der einfallenden Teilchen

$$dn = F_i \sigma(\vartheta, \varphi) d\Omega \quad . \tag{5.33}$$

Der Wirkungsquerschnitt hat also die Dimension einer Fläche. Der totale Wirkungsquerschnitt ergibt sich durch Integration über den gesamten Raumwinkel

$$\sigma_{tot} = \int \sigma(\vartheta, \varphi) d\Omega \quad . \tag{5.34}$$

Bei der Berechnung des Wirkungsquerschnitts machen wir folgende grundlegende Näherungen:

(1) Kein Spin

(2) Elastische Streuung: kinetische Energie der gestreuten Teilchen bleibt erhalten

(3) Vernachlässigung von Mehrfachstreuung

(4) Vernachlässigung der Interferenz von Wellen, die von verschiedenen Teilchen des Targets gestreut werden

(5) Wechselwirkung Teilchen $\leftrightarrow$ Target durch Zweikörper-Kräfte

5.2.1 Stationäre Streuzustände

Definition stationärer Streuzustände

Die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung eines Teilchens im Potential $V(\vec{r})$ hat Lösungen mit einer festen Energie E (stationäre Zustände):

$$\psi(\vec{r},t) = \varphi(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad , \tag{5.35}$$

wobei $\varphi(\vec{r})$ Lösung der Eigenwert-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\vec{r})\right]\, \varphi(\vec{r}) = E\, \varphi(\vec{r}) \tag{5.36}$$

ist. Für $E > 0$ definieren wir

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{5.37a}$$

und

$$U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \quad , \tag{5.37b}$$

so daß Gl. (5.36) die Form

$$\left[\triangle + k^2 - U(\vec{r})\right]\, \varphi(\vec{r}) = 0 \tag{5.38}$$

annimmt. Zu jedem Wert von k (d.h. der Energie E) gibt es eine unendliche Zahl von Lösungen. Aus diesen Lösungen müssen wir jene auswählen, die dem untersuchten Problem entspricht. Bei der Streuung an der eindimensionalen Potentialstufe haben wir jenen stationären Zustand gewählt, der der transmittierten Welle entspricht. In ähnlicher Weise benützen wir hier die Eigenschaften eines Wellenpakets um die Bedingungen aufzustellen, die die Lösungen der Gl. (5.38) erfüllen müssen, damit wir sie zur Beschreibung des Streuprozesses verwenden können. Jene Lösungen, die diese Bedingungen erfüllen, bezeichnen wir als *stationäre Streuzustände*, und wir bezeichnen die entsprechenden Wellenfunktionen mit $\psi_k^s(\vec{r})$.

Asymptotische Form der stationären Streuzustände, Streuamplitude

Für große negative Werte von t ist das einfallende Teilchen kräftefrei, sein Zustand wird durch eine Überlagerung ebener Wellen beschrieben. Der gesuchte stationäre Streuzustand muß also einen Anteil der Form $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ enthalten, wobei k über (5.37a) durch die Energie bestimmt ist. Sobald das Wellenpaket dem Einfluß des Potentials ausgesetzt ist, wird seine Form geändert und seine zeitliche Entwicklung ist kompliziert. Für

große positive Werte von t, nachdem das Wellenpaket den Wirkungsbereich des Potentials verlassen hat, nimmt es wieder eine einfache Form an. Es besteht nun aus einem transmitterten Wellenpaket der Form $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ und einem gestreuten Wellenpaket.

Die Struktur der gestreuten Welle hängt natürlich vom Potential ab. Ihre asymptotische Form (für $r \to \infty$) ist aber einfach: Sie entspricht einer auslaufenden Kugelwelle mit der gleichen Energie wie die einlaufende Welle. Für eine gegebene Raumrichtung ϑ, φ ist der radiale Anteil der Streuwelle von der Form e^{ikr}/r. Der Faktor $1/r$ ergibt sich aus den drei Raumdimensionen, da $(\triangle + k^2)\, e^{ikr} \neq 0$, aber $(\triangle + k^2)\, \frac{e^{ikr}}{r} = 0$für $r \geq r_0$ (r_0 beliebig positiv), er bewirkt, daß der Fluß durch eine Kugel unabhängig von deren Radius ist. Da die Streuung i.a. nicht isotrop ist, können wir die asymptotische Form des stationären Streuzustands allgemein als

$$\psi_k^s(\vec{r}) \quad \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} \quad e^{i\vec{k}\vec{r}} + f_k(\vartheta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{5.39}$$

schreiben. Die *Streuamplitude* $f_k(\vartheta, \varphi)$ berücksichtigt die Richtungsabhängigkeit der Streuung für eine einfallende ebene Welle mit der Energie $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

5.2.2 Berechnung des Wirkungsquerschnitts aus dem Teilchenstrom

Die Teilchenstromdichte für einen Zustand mit der Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ ist gegeben durch

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left[\psi^*(\vec{r})\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r})\right] \quad . \tag{5.40}$$

Für eine einfallende ebene Welle erhalten wir unmittelbar eine einfallende Stromdichte von

$$|\vec{j}_i(\vec{r})| \;=\; \frac{\hbar k}{m} \quad . \tag{5.41}$$

Für die gestreute Welle ersetzen wir $\psi(\vec{r})$ durch $f_k(\vartheta,\varphi)\, e^{ikr}/r$ (siehe Abb. 5.3) und berechnen den gestreuten Teilchenstrom in Kugelkoordinaten. Für den Operator $\vec{\nabla}$ gilt

$$(\vec{\nabla})_r \;=\; \frac{\partial}{\partial r} \tag{5.42a}$$

$$(\vec{\nabla})_\vartheta \;=\; \frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial \vartheta} \tag{5.42b}$$

$$(\vec{\nabla})_\varphi \;=\; \frac{1}{r\sin\vartheta}\,\frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{5.42c}$$

und wir erhalten

$$(\vec{j}_s)_r = \frac{\hbar k}{m}\frac{1}{r^2}|f_k(\vartheta,\varphi)|^2 \tag{5.43a}$$

$$(\vec{j}_s)_\vartheta = \frac{\hbar}{m}\frac{1}{r^3}\mathrm{Re}\left[\frac{1}{i}f_k^*(\vartheta,\varphi)\frac{\partial}{\partial\vartheta}f_k(\vartheta,\varphi)\right] \tag{5.43b}$$

$$(\vec{j}_s)_\varphi = \frac{\hbar}{m}\frac{1}{r^3\sin\vartheta}\mathrm{Re}\left[\frac{1}{i}f_k^*(\vartheta,\varphi)\frac{\partial}{\partial\varphi}f_k(\vartheta,\varphi)\right] \quad . \tag{5.43c}$$

Wir finden also, daß für große r in der gestreuten Teilchenstromdichte die radiale Komponente dominant ist. Für den einfallenden Fluß gilt mit der Normierungskonstante C

$$F_i = C\,|\vec{j}_i| = \frac{C\hbar k}{m} \quad . \tag{5.44}$$

Für die Anzahl dn der in das Raumwinkelelement $d\Omega$ gestreuten Teilchen gilt

$$dn = C\vec{j}_s d\vec{S} = C(\vec{j}_s)_r r^2 d\Omega = C\frac{\hbar k}{m}|f_k(\vartheta,\varphi)|^2 d\Omega \quad . \tag{5.45}$$

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt gilt also mit Gl. (5.33)

$$\sigma(\vartheta,\varphi) \;=\; |f_k(\vartheta,\varphi)|^2 \tag{5.46}$$

d.h. der differentielle Wirkungsquerschnitt ist gleich dem Absolutquadrat der Streuamplitude.

Dieses Ergebnis gilt *außerhalb der Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle.* In der Vorwärtsrichtung ist die Interferenz zwischen der ebenen Welle und der gestreuten Kugelwelle zu berücksichtigen. Diese Interferenz ist grundsätzlich destruktiv: die Amplitude der sich in Vorwärtsrichtung ausbreitenden Welle muß kleiner sein als die der einfallenden Welle, da der gesamte Fluß erhalten bleiben muß.

5.2.3 Integralgleichung für die Streuung - Born'sche Näherung

Um die Aussagen über stationäre Streuzustände genauer zu fassen, führen wir jetzt eine Integralgleichung für die Streuung ein, deren Lösung gerade die stationären Zustände sind. Wir schreiben die Eigenwertgleichung für die stationären Streuzustände

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{5.47}$$

mit $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$sowie $U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\vec{r})$in der Form

$$(\triangle + k^2)\psi(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad . \tag{5.48}$$

Mit Hilfe der Green'schen Funktion $G(\vec{r})$ des Operators $\triangle + k^2$

$$(\triangle + k^2)G(\vec{r}) = \delta^{(3)}(\vec{r}) \tag{5.49}$$

sowie einer Lösung $\psi_0(\vec{r})$ der homogenen Gleichung

$$(\triangle + k^2)\psi_0(\vec{r}) = 0 \tag{5.50}$$

können wir die Lösung der Differentialgleichnung (5.48) als

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}')U(\vec{r}')\psi(\vec{r}')\, d^3r' \tag{5.51}$$

schreiben. Es ist vorteilhaft, die Behandlung des Streuproblems statt auf der Differentialgleichung (5.47) auf der Integralgleichung (5.51) aufzubauen: durch geeignete Wahl von $\psi_0(\vec{r})$ kann man erreichen, daß die Lösung das charakteristische asymptotische Verhalten von Gl. (5.39) hat.

Gl. (5.49) hat die Lösungen

$$G_\pm(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{\pm ikr}}{r} \quad . \tag{5.52}$$

Gl. (5.52) folgt aus

$$\triangle\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\delta^{(3)}(\vec{r}) \quad . \tag{5.53}$$

Damit gilt

$$\triangle\left(\frac{e^{\pm ikr}}{r}\right) = \frac{1}{r}\triangle\left(e^{\pm ikr}\right) + e^{\pm ikr}\triangle\left(\frac{1}{r}\right) + 2\vec{\nabla}\left(\frac{1}{r}\right)\vec{\nabla}\left(e^{\pm ikr}\right)$$

sowie mit Hilfe von

$$\vec{\nabla}\left(e^{\pm ikr}\right) = \pm ike^{\pm ikr}\frac{\vec{r}}{r}$$

$$\triangle\left(e^{\pm ikr}\right) = -k^2 e^{\pm ikr}\underbrace{\frac{\vec{r}}{r}\frac{\vec{r}}{r}}_{1} \pm ik\, e^{\pm ikr}\underbrace{\vec{\nabla}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)}_{\frac{2}{r}} = -k^2 e^{\pm ikr} \pm \frac{2ik}{r}\, e^{\pm ikr}$$

zusammen

$$\begin{aligned}(\triangle + k^2)\frac{e^{\pm ikr}}{r} &= \left[-\frac{k^2}{r} \pm \frac{2ik}{r^2} - 4\pi\delta^{(3)}(\vec{r}) - \frac{2(\pm ik)}{r^2} + \frac{k^2}{r}\right] e^{\pm ikr} \\ &= -4\pi e^{\pm ikr}\delta^{(3)}(\vec{r}) \\ &= -4\pi\delta^{(3)}(\vec{r})\end{aligned}$$

und daher

$$\triangle G_{\pm}(\vec{r}) = -k^2 G_{\pm}(\vec{r}) + \delta^{(3)}(\vec{r}) \quad . \tag{5.54}$$

Die asymptotische Form des stationären Streuzustandes (5.39) legt es nahe, für $\psi_0(\vec{r})$ die einfallende Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ und für $G(\vec{r})$ die auslaufende Green'sche-Funktion $G_+(\vec{r})$ zu wählen. Die Integralgleichung erhält also die Form

$$\psi_k^s(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} + \int G_+(\vec{r}-\vec{r}\,')U(\vec{r}\,')\psi_k^s(\vec{r}\,')\, d^3r' \tag{5.55}$$

($\vec{k}$ weist in Richtung der einfallenden Welle). In großer Entfernung vom Wirkungsbereich des Potentials gilt

$$|\vec{r}-\vec{r}\,'| \simeq |\vec{r}| - \frac{\vec{r}\vec{r}\,'}{|\vec{r}|} \tag{5.56}$$

und damit

$$G_+(\vec{r}-\vec{r}\,') \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikr}}{r}\exp\left(-ik\frac{\vec{r}\vec{r}\,'}{r}\right) \quad . \tag{5.57}$$

Daraus folgt für $\psi_k^s(\vec{r})$

$$\psi_k^s(\vec{r}) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikr}}{r}\int e^{-ik\frac{\vec{r}\vec{r}\,'}{r}}U(\vec{r}\,')\psi_k^s(\vec{r}\,')\, d^3r' \tag{5.58}$$

Abbildung 5.5: Zur Näherung für $r \gg L$

und das ist gerade von der Form (5.39), wobei die Streuamplitude durch

$$f_k(\vartheta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik\frac{\vec{r}\vec{r}'}{r}} U(\vec{r}') \psi_k^s(\vec{r}')\, d^3r' \tag{5.59}$$

gegeben ist.
Gl. (5.55) legt es nahe, die Lösungen durch Iteration zu suchen. Mit der Substitution $\vec{r} \to \vec{r}'$, $\vec{r}' \to \vec{r}''$erhalten wir

$$\psi_k^s(\vec{r}') = e^{i\vec{k}\vec{r}'} + \int G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') \psi_k^s(\vec{r}'')\, d^3r'' \tag{5.60}$$

und durch Einsetzen in (5.55) im Integral

$$\begin{aligned} \psi_k^s(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} + \int G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') e^{i\vec{k}\vec{r}'}\, d^3r' \\ &+ \iint G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') \psi_k^s(\vec{r}'')\, d^3r''\, d^3r' \quad . \end{aligned} \tag{5.61}$$

Diese Prozedur kann wiederholt werden, wir erhalten auf diese Weise die unendliche *Born'sche Reihe*

$$
\begin{aligned}
\psi_k^s(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} + \int G_+(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')e^{i\vec{k}\vec{r}'}\,d^3r' \\
&+ \iint G_+(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')G_+(\vec{r}'-\vec{r}'')U(\vec{r}'')e^{i\vec{k}\vec{r}''}\,d^3r''\,d^3r' \\
&+ \iiint G_+(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')G_+(\vec{r}'-\vec{r}'')U(\vec{r}'')G_+(\vec{r}''-\vec{r}''')U(\vec{r}''') \\
&\qquad e^{i\vec{k}\vec{r}'''}\,d^3r'''\,d^3r''\,d^3r' + \ldots \quad . \qquad (5.62)
\end{aligned}
$$

Gl. (5.62) beschreibt also die Streuwellenfunktion als Überlagerung der einfallenden Welle und einer unendlichen Zahl sekundärer Wellen. Diese sekundären Wellen entstehen durch ein-, zwei-, usw. fache Wechselwirkung mit dem Potential. Vernachlässigen wir alle Mehrfach-Streuereignisse durch dasselbe Teilchen des Targets, beschränken wir uns also auf die erste Zeile in (5.62), dann erhalten wir die *Born'sche Näherung* für die Streuamplitude. In der Näherung (5.56) gilt offenbar

$$
f_k(\vartheta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\int e^{-ik\frac{\vec{r}\vec{r}'}{r}}U(\vec{r}')e^{i\vec{k}\vec{r}'}\,d^3r' \quad . \qquad (5.63)
$$

Berücksichtigen wir, daß für die elastische Streuung $\vec{k}_s = k\frac{\vec{r}}{r}$ gerade der Wellenvektor der gestreuten Welle ist, dann wird aus (5.63)

$$
\begin{aligned}
f_k(\vartheta,\varphi) &= -\frac{1}{4\pi}\int e^{-i(\vec{k}_s-\vec{k})\vec{r}'}U(\vec{r}')d^3r' \\
&= -\frac{1}{4\pi}\int e^{-i\vec{q}\vec{r}'}U(\vec{r}')d^3r' \qquad (5.64)
\end{aligned}
$$

mit $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}$. Dabei bedeutet $\hbar\vec{q}$ die Änderung des Impulses durch die Streuung. Der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$
\sigma_k(\vartheta,\varphi) = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int e^{-i\vec{q}\vec{r}'}V(\vec{r}')d^3r'\right|^2 \qquad (5.65)
$$

ist also in der Born'schen Näherung gerade proportional dem Absolutquadrat der Fourier-Transformierten des Potentials.

5.2.4 Streuung an einem sphärisch-symmetrischen Potential - Partialwellenmethode

Für ein sphärisch-symmetrisches Potential kennen wir die asymptotische Form der Eigenfunktionen ungebundenen Zustände zu einem vorgegebenen Drehimpuls l. Für

ein solches Potential liegt es nahe, die Streuwellenfunktion nach diesen Funktionen zu entwickeln

$$\psi_k^s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l \psi_{kl0}(\vec{r}) \quad . \tag{5.66}$$

Dabei haben wir bereits berücksichtigt, daß die Streuung vom Azimutwinkel φ unabhängig ist und daher nur die Partialwellen mit $m = 0$ einen Beitrag liefern. Im Grenzfall $V(\vec{r}) \to 0$ sind die Koeffizienten gerade die der Entwicklung einer ebenen Welle nach den Drehimpulseigenfunktionen (vgl. (5.22) und (5.29))

$$e^{ikr\cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\, j_l(kr) Y_{l0}(\vartheta) \quad , \tag{5.67}$$

$$c_l = i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \quad . \tag{5.68}$$

Um die Analogie zwischen den Partialwellen und den ebenen Wellen auszunützen, gehen wir von der asymptotischen Form (5.12) der Partialwellen aus. Wir modifizieren den einlaufenden Anteil von (5.12) so, daß er identisch mit dem entsprechenden Anteil in der Entwicklung (5.67) der freien Kugelwelle wird. Dazu definieren wir eine neue Partialwelle $\bar{\psi}_{klm}$ durch Multiplikation von ψ_{klm} mit $e^{i\delta_l}$ (dieser Phasenfaktor hat keine physikalische Bedeutung) und Wahl der Normierungskonstante C so daß

$$\bar{\psi}_{klm}(\vec{r}) \quad \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} \quad Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, \frac{e^{-ikr}e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr}e^{-il\frac{\pi}{2}}e^{2i\delta_l}}{2ikr} \quad . \tag{5.69}$$

Mit dieser Wahl entspricht der einlaufende Anteil von $\bar{\psi}_{kl0}$ dem einlaufenden Anteil in (5.67). Die Streuwellenfunktion $\psi_k^s(\vec{r})$ enthält eine ebene Welle und eine gestreute Welle. Wir erwarten daher, daß bei einer Entwicklung von $\psi_k^s(\vec{r})$ nach den $\bar{\psi}_{kl0}$,

$$\psi_k^s(\vec{r}) = \sum_l \bar{c}_l \bar{\psi}_{kl0}(\vec{r}) \tag{5.70}$$

die Koeffizienten $\bar{c}_l$ die gleichen sind wie in der Entwicklung (5.67), also

$$\psi_k^s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\, \bar{\psi}_{kl0}(\vec{r}) \quad . \tag{5.71}$$

Um zu beweisen, daß Gl. (5.71) gilt, müssen wir zeigen, daß (5.71) auf die richtige asymptotische Form des stationären Streuzustands führt. Wir benützen Gl. (5.69) für die asymptotische Form von $\bar{\psi}_{kl0}$

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\,\bar{\psi}_{kl0} \quad \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow}$$
$$-\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\,Y_{l0}(\vartheta)\frac{1}{2ikr}\left[e^{-ikr}e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr}e^{-il\frac{\pi}{2}}e^{2i\delta_l}\right] \quad , \tag{5.72}$$

schreiben

$$e^{2i\delta_l} = 1 + 2ie^{i\delta_l}\sin\delta_l \tag{5.73}$$

und separieren die Terme die von der Phasenverschiebung unabhängig sind:

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\,\bar{\psi}_{kl0} \quad \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow}$$
$$-\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\,Y_{l0}(\vartheta)\left[\frac{e^{-ikr}e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr}e^{-il\frac{\pi}{2}}}{2ikr} - \frac{e^{ikr}}{r}\frac{1}{k}\,e^{-il\frac{\pi}{2}}e^{i\delta_l}\sin\delta_l\right] . \tag{5.74}$$

Der erste Term in (5.74) stellt gerade die asymptotische Entwicklung der ebenen Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ dar, und wir erhalten

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\,\bar{\psi}_{kl0} \quad \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} \quad e^{i\vec{k}\vec{r}} + f_k(\vartheta)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{5.75}$$

mit (unter Beachtung von $e^{-il\frac{\pi}{2}} = (-i)^l = 1/i^l$)

$$f_k(\vartheta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,e^{i\delta_l}\sin\delta_l\,Y_{l0}(\vartheta) \quad . \tag{5.76}$$

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt gilt mit Gl. (5.46)

$$\sigma(\vartheta) = |f_k(\vartheta)|^2 \;=\; \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,e^{i\delta_l}\sin\delta_l\,Y_{l0}(\vartheta)\right|^2 \tag{5.77}$$

und für den totalen Wirkungsquerschnitt wegen der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen

$$\sigma_{tot} = \int\sigma(\vartheta)d\Omega \;=\; \frac{1}{k^2}\sum_{l,l'} 4\pi\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}\,e^{i(\delta_l-\delta_{l'})}$$
$$\sin\delta_l\sin\delta_{l'}\underbrace{\int d\Omega\,Y^*_{l'0}(\vartheta)Y_{l0}(\vartheta)}_{\delta_{ll'}} \tag{5.78a}$$

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) \quad . \tag{5.78b}$$

Resonanz

Der totale und der differentielle Wirkungsquerschnitt hängen also über die Phasenverschiebungen von der Energie der einfallenden Teilchen ab. In manchen Fällen beobachtet man eine schnelle Änderung des Wirkungsquerschnitts in der Nähe bestimmter Energiewerte. Wenn etwa für einen bestimmten Drehimpuls die Phasenverschiebung durch $\delta_l = \frac{\pi}{2}$ gegeben ist, dann erreicht der entsprechende Beitrag zum Wirkungsquerschnitt sein Maximum und der totale Wirkungsquerschnitt kann für diese Energie ein scharfes Maximum haben. Dieses Phänomen bezeichnet man als "Resonanzstreuung". Es ist völlig analog den Resonanzen im Transmissionskoeffizienten für den eindimensionalen Potentialtopf, die bereits diskutiert wurden.

Als kurzes Beispiel wollen wir die s-Wellen-Streuung am sphärisch-symmetrischen Kastenpotential betrachten. Bei kleinen Energien $ka \ll 1$ können wir Gl. (5.14)

$$\delta_0(k) = n\pi \; - \; ka \; + \; \arctan\left(\frac{k}{\kappa} \tan \kappa a\right)$$

entwickeln und erhalten dann

$$\delta_0(k) \approx n\pi - kb + O(k^3) \tag{5.79}$$

mit

$$b = a\left(1 - \frac{\tan \kappa_0 a}{\kappa_0 a}\right) \qquad , \qquad \kappa_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \quad . \tag{5.80}$$

Um den Verlauf von δ_0 in Abhängigkeit von der Energie, d.h. von k, zu diskutieren, gehen wir davon aus, daß für die durch

$$g(k) := \frac{\tan(ka + \delta_0)}{\tan \kappa a} \tag{5.81}$$

definierte Funktion wegen Gl. (5.13) $g(k) = k/\kappa$ gilt. Es ist somit $g(k)$ eine monoton wachsende Funktion von k mit $0 \leq g(k) < 1$. Aus der Tatsache $g(0) = 0$ und $g(\infty) = 1$ folgt für die Streuphase $\delta_0(k)$, daß diese für $k \to 0$ und $k \to \infty$ gegen ein ganzzahliges Vielfaches von π gehen muß. Per Konvention setzt man

$$\delta_0(\infty) = \lim_{k\to\infty} \delta_0(k) = 0 \quad . \tag{5.82}$$

Für die Streuphase δ_0 für $k = 0$ gilt dann

$$\delta_0(0) = n\pi \quad . \tag{5.83}$$

Gln. (5.82) und (5.83) ergeben zusammen das *Levinson'sche Theorem*

$$\delta_0(0) - \delta_0(\infty) = n\pi \quad , \tag{5.84}$$

wobei n die Anzahl der Bindungszustände im Potential V_0 angibt. Über

$$(n - \tfrac{1}{2})\pi \; < \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}} \; \leq \; (n + \tfrac{1}{2})\pi \tag{5.85}$$

wird n durch die Potentialparameter V_0 und a bestimmt (siehe auch Kap. 2.4.3).
Wählen wir in (5.83) $n = 2$, so erhalten wir für die Streuphase ein Verhalten wie in Bild (5.6a) und daraus ein Verhalten für den s-Wellen-Anteil des totalen Wirkungsquerschnittes σ^0_{tot} wie es qualitativ Bild (5.6b) wiedergibt. Es zeigen sich bereits in diesem einfachen Modell die charakteristischen Maxima ("Resonanzen") und Minima, wie sie in vielen Fällen auch beobachtet werden.

5.2.5 Einfache Anwendungen der Streutheorie

Born'sche Näherung für das Yukawa-Potential

Das Yukawa-Potential

$$V(r) = V_0 \frac{r_0}{r} e^{-\frac{r}{r_0}} \tag{5.86}$$

beschreibt kurzreichweitige Kräfte, wobei die Reichweite des Potentials durch r_0 charakterisiert ist. Im Grenzfall $V_0 \to 0$, $r_0 \to \infty$, $V_0 r_0 = Z_1 Z_2 e^2$ geht das Yukawa-Potential in das Coulomb-Potential mit unendlicher Reichweite über. In der Born'schen Näherung ist die Streuamplitude gegeben durch (vgl. (5.64))

$$f_k(\vartheta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2mV_0r_0}{\hbar^2} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} \frac{e^{-\frac{r}{r_0}}}{r} \, d^3r \tag{5.87}$$

wobei $\vec{q}$ der in Gl. (5.64) definierte Impulsübertrag ist. (5.87) enthält die Fourier-Transformierte des Yukawa-Potentials, es gilt

Abbildung 5.6: Beispiel für die s-Wellen-Streuphase δ_0 und des s-Wellen-Anteils des totalen Wirkungsquerschnittes σ^0_{tot} in Abhängigkeit von k

$$\begin{aligned} f_k(\vartheta,\varphi) &= -\frac{1}{4\pi}\frac{2mV_0r_0}{\hbar^2}\frac{4\pi}{q}\int_0^\infty \sin qr\; e^{-\frac{r}{r_0}}dr \\ &= -\frac{2mV_0r_0}{\hbar^2}\frac{1}{q^2+(1/r_0^2)} \quad . \end{aligned} \tag{5.88}$$

Für den Impulsübertrag gilt (s. Abbildung 5.7)

$$|\vec{q}| = 2k\sin\frac{\vartheta}{2} \quad , \tag{5.89}$$

dabei ist ϑ der Streuwinkel. In der Born'schen Näherung gilt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

Abbildung 5.7: Zum Impulsübertrag $\vec{q}$

$$\sigma(\vartheta) = \frac{4m^2 V_0^2 r_0^2}{\hbar^4} \frac{1}{\left[4k^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + (1/r_0^2)\right]^2} \tag{5.90}$$

und nach Integration für den totalen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{tot} = \frac{4m^2 V_0^2 r_0^2}{\hbar^4} \frac{4\pi r_0^2}{4k^2 + (1/r_0^2)} \quad . \tag{5.91}$$

Bei dem Grenzübergang

$$V_0 \to 0\,, \quad r_0 \to \infty\,, \quad V_0 r_0 = Z_1 Z_2 e^2 = \text{konst.} \tag{5.92}$$

geht das spezielle Yukawa-Potential

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}\, e^{-\frac{r}{r_0}} \tag{5.93}$$

in das Coulombpotential

$$V^c(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \tag{5.94}$$

über. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt folgt dann die *Rutherfordsche Streuformel*

$$\sigma^c(\vartheta) = \frac{m^2}{\hbar^4} \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{4k^4 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \quad . \tag{5.95}$$

Der totale Streuwirkungsquerschnitt (5.91) wird im Grenzfall (5.92) unendlich.

Streuung an einer harten Kugel, Schatteneffekt

Wir betrachten jetzt die Streuung an einer harten Kugel, d.h. an einem Zentralpotential der Form

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \geq a \\ \infty & r < a \end{cases} \quad . \tag{5.96}$$

Den Radialteil der Wellenfunktion außerhalb der Kugel können wir als

$$R_l(r) = A_l \left[\cos\delta_l(k) j_l(kr) + \sin\delta_l(k) n_l(kr)\right] \tag{5.97}$$

ansetzen (vgl. (5.11)). Für die harte Kugel lautet die Randbedingung $R_l(a) = 0$ und daraus folgt für die Phasenverschiebungen

$$\tan\delta_l(k) = -\frac{j_l(ka)}{n_l(ka)} \quad . \tag{5.98}$$

Im Grenzfall niedriger Energie ($ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1$) können wir die sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen durch die führenden Terme ersetzen (siehe Gln. (4.113),(4.114) und Anhang A.3)

$$\tan\delta_l(k) \approx -\frac{\frac{(ka)^l}{(2l+1)!!}}{\left[\frac{(2l-1)!!}{(ka)^{l+1}}\right]} = -\frac{(ka)^{2l+1}}{(2l+1)\left[(2l-1)!!\right]^2} \quad . \tag{5.99}$$

Die Phasenverschiebungen nehmen also mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl schnell ab. Es genügt also im niederenergetischen Grenzfall die s-Wellen-Streuung zu berücksichtigen. Es gilt

$$\tan\delta_0(k) \approx -ka \tag{5.100}$$

und damit

$$\sigma_{tot} \approx \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 \approx 4\pi a^2 \quad . \tag{5.101}$$

Das klassische Ergebnis für den Wirkungsquerschnitt ist gerade der Querschnitt der Kugel, also

$$\sigma_{kl} = \pi a^2 \quad . \tag{5.102}$$

Das quantenmechanische Ergebnis liefert also einen viermal so großen Wirkungsquerschnitt.

Auch im hochenergetischen Grenzfall ($ka \gg 1$) gilt *nicht* das klassische Ergebnis. Aus Gl. (5.98) folgt dafür (siehe Gl. (4.116) und Anhang A.3)

$$\tan\delta_l(k) = -\frac{j_l(ka)}{n_l(ka)} \approx -\frac{\sin(ka - l\frac{\pi}{2})}{\cos(ka - l\frac{\pi}{2})} = -\tan(ka - l\frac{\pi}{2}) \tag{5.103}$$

$$\delta_l(k) \approx -ka + l\frac{\pi}{2} \quad . \tag{5.104}$$

Für den Wirkungsquerschnitt gilt damit

$$\begin{aligned}\sigma_{tot} \approx \frac{4\pi}{k^2} \quad \Big\{ \quad & \sin^2 ka + \sin^2(ka - \frac{\pi}{2}) \\ + \quad & 2\left[\sin^2(ka - \frac{\pi}{2}) + \sin^2(ka - \pi)\right] \\ + \quad & 3\left[\sin^2(ka - \pi) + \cdots\right] + \cdots \Big\}\end{aligned} \tag{5.105a}$$

$$\sigma_{tot} \approx \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{[ka]} l = \frac{4\pi}{k^2}\frac{1}{2}ka(ka+1) \overset{ka\to\infty}{\Longrightarrow} 2\pi a^2 \quad . \tag{5.105b}$$

Die Einschränkung der Summation auf Partialwellen mit $l < l_m = [ka]$ oder $l_m = [2\pi a/\lambda]$ ($[ka]$ ... größte ganze Zahl $\leq ka$) folgt aus der Tatsache, daß Partialwellen mit $l \geq l_m$ für $r \leq a$ eine sehr kleine Amplitude haben. Sie werden daher durch die Kugel praktisch nicht beeinflußt (siehe Gl. (5.18)).

Das Ergebnis im hochenergetischen Grenzfall (in dem wir das klassische Ergebnis erwarten), ist gleich dem doppelten klassischen Wirkungsquerschnitt. Der Grund für die Diskrepanz liegt darin, daß die klassischen Überlegungen davon ausgehen, daß außer der direkten Rückstreuung keine elastische Streuung in Vorwärtsrichtung erfolgt. Das ist jedoch nicht richtig! Durch Interferenzeffekte wird der von der Kugel geworfene Schatten in hinreichend großen Entfernungen aufgefüllt. Wenn dies vollständig geschieht, dann muß die in den Schattenbereich gestreute Intensität πa^2 sein. Das Ergebnis (5.105b) setzt sich also aus der klassischen Absorption und den quantenmechanischen Interferenzeffekten zusammen.

5.2.6 Inelastische Streuung, Absorption

Wir haben bisher nur elastische Streuung betrachtet. Kollisionen zwischen Teilchen können aber auch, speziell bei hohen Energien, zu anderen Reaktionen führen: Erzeugung oder Vernichtung von Teilchen, etc. Wenn nur die elastisch gestreuten Teilchen

Abbildung 5.8: Zur Schattenstreuung

im Detektor registriert werden, dann verhält es sich so, also ob die an diesen Reaktionen beteiligten Teilchen absorbiert worden wären. Wir diskutieren jetzt eine Modifikation der Partialwellenmethode, die diese inelastischen Prozesse in einer phänomenologischen Weise berücksichtigt.

Im Prinzip genügt es, der Phasenverschiebung der auslaufenden Partialwelle einen imaginären Anteil zu geben, sodaß in (5.12) $|e^{2i\delta_l}| < 1$ gilt. Wir setzen also

$$\eta_l = e^{2i\delta_l} \quad , \quad |\eta_l| \leq 1 \tag{5.106}$$

und erhalten damit für das asymptotische Verhalten der Streuwellenfunktion für die elastische Streuung (vgl. (5.72))

$$\psi_k(\vec{r}) \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} -\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\, Y_{l0}(\vartheta) \frac{1}{2ikr} \left[e^{-ikr} e^{il\frac{\pi}{2}} - \eta_l e^{ikr} e^{-il\frac{\pi}{2}} \right] \quad . \tag{5.107}$$

Streuamplitude und Wirkungsquerschnitt können wir dann wie gewohnt berechnen und erhalten ($e^{2i\delta_l} = \eta_l = 1 + 2ie^{i\delta_l} \sin\delta_l$)

$$f_k^{el}(\vartheta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)}\, \frac{\eta_l - 1}{2i}\, Y_{l0}(\vartheta) \tag{5.108}$$

und für den elastischen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{el}(\vartheta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)}\, \frac{\eta_l - 1}{2i}\, Y_{l0}(\vartheta) \right|^2 \tag{5.109}$$

und

$$\sigma_{el} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |1 - \eta_l(k)|^2 \quad . \tag{5.110}$$

Das Ergebnis (5.110) ist bemerkenswert: Nach dem oben vorgebrachten Argument sollte die Absorption der Partialwelle l ein Maximum für $\eta_l = 0$ erreichen. Gl. (5.110) zeigt aber, daß in diesem Grenzfall die elastische Streuung nicht verschwindet (das ist nur der Fall wenn $\eta_l = 1$, d.h. wenn die Phasenverschiebung reell und gleich einem Vielfachen von π ist). D.h. selbst wenn die Wechselwirkung vollständig absorbierend ist, produziert sie eine elastische Streuung. Dies ist ein reiner Quanteneffekt - es ist dies gerade die Schattenstreuung, die wir im letzten Abschnitt diskutiert haben.

Der totale inelastische Wirkungsquerschnitt σ_{inel} beschreibt die Verminderung des gesamten auslaufenden Flusses durch die Absorption. Für jede auslaufende Partialwelle ist der Fluß um einen Faktor $1 - |\eta_l(k)|^2$ vermindert, der inelastische Wirkungsquerschnitt ist daher

$$\sigma_{inel} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[1 - |\eta_l(k)|^2 \right] \quad . \tag{5.111}$$

σ_{inel} ist null, wenn für alle $|\eta_l| = 1$ gilt, d.h. wenn alle Phasenverschiebungen reell sind. Für $\eta_l = 0 \ \forall l$ist dagegen der inelastische Wirkungsquerschnitt maximal.

Für den totalen Wirkungsquerschnitt folgt aus (5.110) und (5.111)

$$\begin{aligned} \sigma_{tot} = \sigma_{el} + \sigma_{inel} &= \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[|1 - \eta_l(k)|^2 + 1 - |\eta_l(k)|^2 \right] \\ &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \text{Re } \eta_l(k)) \quad . \end{aligned} \tag{5.112}$$

Andererseits folgt mit $Y_{l0}(\vartheta = 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$aus Gl. (5.108) für die elastische Streuamplitude

$$\text{Im } f_k^{el}(\vartheta = 0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1 - \text{Re } \eta_l(k)}{2} \quad . \tag{5.113}$$

Durch Vergleich mit (5.112) finden wir

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \text{Im } f_k^{el}(\vartheta = 0) \quad . \tag{5.114}$$

Gleichung (5.114) ist das *optische Theorem*. Es folgt aus der Tatsache, daß der totale Wirkungsquerschnitt gerade den von der einfallenden Welle abgezogenen Fluß mißt. Eine Verminderung des Flusses in Vorwärtsrichtung kann nur durch destruktive Interferenz zwischen der einfallenden Welle und der elastischen in die Vorwärtsrichtung gestreuten Welle erfolgen. Daher hängt der totale Wirkungsquerschnitt linear von $f_k^{el}(\vartheta = 0)$ ab.

Kapitel 6

Mathematischer Formalismus der Quantentheorie 2: Darstellungstheorie, Hilbert-Raum

In der Quantenmechanik wird der physikalische Zustand eines Einteilchen-Systems vollständig durch die normierte Wellenfunktion $\psi(\vec{r},t)$ beschrieben, die wir aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) \tag{6.1}$$

erhalten, die die zeitliche Entwicklung des Zustands angibt. Der auf die ortsabhängige Wellenfunktion wirkende Impulsoperator wird durch den Differentialoperator

$$-i\hbar\vec{\nabla}$$

ausgedrückt. Die Fourier-Transformation und ihre eindeutige Umkehrung

$$\varphi(\vec{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3r\;\psi(\vec{r},t)\,e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} \quad , \tag{6.2a}$$

$$\psi(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3p\;\varphi(\vec{p},t)\,e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} \tag{6.2b}$$

zeigen jedoch, daß der physikalische Zustand auch eindeutig durch die Funktion $\varphi(\vec{p},t)$ charakterisiert werden kann. Physikalisch ist die Funktion $\varphi(\vec{p},t)$ die Amplitude der Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum. Die ebenen Wellen in (6.2a) und (6.2b) sind die Eigenfunktionen des Impulsoperators $\hat{\vec{p}}$:

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} \quad , \quad \hat{\vec{p}}\,\psi_{\vec{p}}(\vec{r})=\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_{\vec{r}}\,\psi_{\vec{p}}(\vec{r})=\vec{p}\,\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \quad , \tag{6.3a}$$

bzw. des Ortsoperators $\hat{\vec{r}}$:

$$\psi_{\vec{r}}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} \quad , \quad \hat{\vec{r}}\,\psi_{\vec{r}}(\vec{p}) = -\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_{\vec{p}}\,\psi_{\vec{r}}(\vec{p}) = \vec{r}\,\psi_{\vec{r}}(\vec{p}) \quad . \tag{6.3b}$$

Dies zeigt, daß die Fourier-Transformationen (6.2a), (6.2b) als Entwicklung der Funktion $\varphi(\vec{p},t)$ nach dem vollständigen Satz der Ortseigenfunktionen $\psi_{\vec{r}}$ (mit den Entwicklungskoeffizienten $\psi(\vec{r},t)$), bzw. der Funktionen $\psi(\vec{r},t)$ nach dem vollständigen Satz der Impulseigenfunktionen $\psi_{\vec{p}}$ (mit den Entwicklungskoeffizienten $\varphi(\vec{p},t)$) aufgefaßt werden können.

Allgemein gilt, daß eine eindeutige Charakterisierung eines physikalischen Zustands durch die Koeffizienten der Entwicklung der Wellenfunktion (WF) ψ nach einem vollständigen System orthonormaler Funktionen gegeben ist. Betrachten wir etwa die *Energiedarstellung*, die gleichermaßen zur Beschreibung eines quantenmechanischen Zustands geeignet ist, wie die uns schon bekannte Orts- und Impulsdarstellung. Gegeben sei ein Hamilton-Operator H mit einem diskreten Eigenwertspektrum $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ und dem dazugehörigen orthonormalen System von Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$. Die zu Gl. (6.2b) entsprechende Entwicklung der WF in Ortsdarstellung $\psi(\vec{r},t)$ nach den Eigenfunktionen der Energie lautet dann

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_n a_n(t)\psi_n(\vec{r}) \quad , \tag{6.4}$$

wobei der Index n die Abhängigkeit von der Energie ausdrückt. Die Entwicklungskoeffizienten $a_n(t)$ erhalten wir durch Multiplikation mit $\psi_m^*(\vec{r})$ und Integration:

$$a_m(t) = \int d^3r\, \psi_m^*(\vec{r})\psi(\vec{r},t) \quad . \tag{6.5}$$

Die Angabe der $a_n(t)$ bestimmt den quantenmechanischen Zustand vollständig. Aus Gl. (6.4) kann der Zustand in der Ortsdarstellung konstruiert werden und umgekehrt können aus (6.5) die Koeffizienten der Energiedarstellung berechnet werden.

Orts-, Impuls- und Energiedarstellung sind nur Beispiele für spezielle Darstellungen quantenmechanischer Zustände. Die Darstellungstheorie zeigt, daß man auch zu anderen Darstellungen der physikalischen Zustände übergehen kann. Der allgemeine Formalismus der zu Grunde liegt, ist die mathematische Theorie des Hilbert-Raums, deren wichtigste Begriffe und Sätze wir im folgenden diskutieren wollen.

6.1 Matrix-Darstellung quantenmechanischer Observablen, unitäre Transformationen

Gegeben sei ein vollständiges Orthonormalsystem $\{\psi_n(\vec{r})\}$. Der Vektor der Koeffizienten $a_n(t)$ (Gl. (6.5)) ist dann eine Darstellung des Zustands $\psi(\vec{r},t)$ in der Basis $\{\psi_n(\vec{r})\}$. Für einen Operator $\hat{A}$ ist dann eine Matrixdarstellung in der Basis $\{\psi_n(\vec{r})\}$ definiert durch

$$A_{nm} = (\psi_n, \hat{A}\psi_m) = \int d^3r\, \psi_n^*(\vec{r})\hat{A}\psi_m(\vec{r}) \quad . \tag{6.6}$$

Die Matrix A_{nm} kann endlich oder i.a. unendlich dimensional sein, abhängig von der Anzahl der Basisfunktionen $\psi_n(\vec{r})$. Die Indices können diskret oder kontinuierlich sein.

Betrachten wir etwa die Gleichung

$$\varphi \;=\; \hat{A}\psi \tag{6.7}$$

zunächst in der Energiedarstellung. Es gilt dann (im folgenden wollen wir den Parameter t weglassen)

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n a_n\psi_n(\vec{r}) \quad , \quad \varphi(\vec{r}) = \sum_n b_n\psi_n(\vec{r}) \quad , \tag{6.8a}$$

$$A_{nm} = \int d^3r\, \psi_n^*(\vec{r})\hat{A}\psi_m(\vec{r}) \quad , \tag{6.8b}$$

und die Gleichung (6.7) wird in der Energiedarstellung zu

$$b_n = \sum_m A_{nm}a_m \quad . \tag{6.9}$$

In der Energiedarstellung wird der Operator $\hat{A}$ daher zu einer quadratischen unendlichen Matrix.

In der Impulsdarstellung gilt

$$\psi(\vec{r}) = \int d^3p\, a(\vec{p})\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \quad , \quad \varphi(\vec{r}) = \int d^3p\, b(\vec{p})\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \quad , \tag{6.10a}$$

$$A_{\vec{p}\vec{p}\,\prime} = \int d^3r\, \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r})\hat{A}\psi_{\vec{p}\,\prime}(\vec{r}) \quad , \tag{6.10b}$$

und die Gleichung (6.7) wird in der Impulsdarstellung zu

$$b(\vec{p}) = \int d^3p'\, A_{\vec{p}\vec{p}\,\prime}\, a(\vec{p}\,') \quad . \tag{6.11}$$

Die "Indices" $\vec{p}$ und $\vec{p}'$ der Matrix $A_{\vec{p}\vec{p}'}$ varieren kontinuierlich. Man müßte eigentlich

$$A_{\vec{p}\vec{p}'} = A(\vec{p}, \vec{p}')$$

schreiben, denn das Matrixelement ist eine *Funktion* der Variablen $\vec{p}$ und $\vec{p}'$. Die unendliche "Matrix" $A_{\vec{p}\vec{p}'}$ ist die Impulsdarstellung des Operators $\hat{A}$.

Die *Darstellungsmatrizen* haben folgende Eigenschaften:

(a) Ist der Operator $\hat{A}$ hermitesch, dann bilden die A_{nm} eine hermitesche Matrix

$$A^*_{nm} = (\psi_n,\, \hat{A}\psi_m)^* = (\hat{A}\psi_m,\, \psi_n) = (\psi_m,\, \hat{A}\psi_n) = A_{mn} \quad . \tag{6.12}$$

(b) Sind die Basisfunktionen der Darstellung Eigenfunktionen $\varphi_l(\vec{r})$ des Operators $\hat{A}$ mit den Eigenwerten a_l,

$$\hat{A}\varphi_l(\vec{r}) = a_l\, \varphi_l(\vec{r}) \quad , \tag{6.13}$$

dann ist die Darstellungsmatrix des Operators $\hat{A}$ diagonal

$$A_{il} = (\varphi_i,\, \hat{A}\varphi_l) = a_l\, (\varphi_i, \varphi_l) = a_l \delta_{il} \quad . \tag{6.14}$$

Diese Darstellung bezeichnet man auch als die *Eigendarstellung* des Operators $\hat{A}$.

(c) Der Erwartungswert $\langle A \rangle$ eines Operators $\hat{A}$ läßt sich in einer Matrixdarstellung bestimmen als

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= (\psi,\, \hat{A}\psi) = \int d^3r\; \psi^*(\vec{r}) \hat{A} \psi(\vec{r}) \\ &= \sum_{n,m} a^*_n A_{nm} a_m \\ &= (a^*_1,\, a^*_2,\, \ldots) \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \ldots \\ A_{21} & A_{22} & \ldots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad . \end{aligned} \tag{6.15}$$

Der Zeilenvektor und der Spaltenvektor sind Darstellungen der Wellenfunktionen $\psi^*(\vec{r})$ und $\psi(\vec{r})$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \psi_m(\vec{r}) \quad , \quad \psi^*(\vec{r}) = \sum_n a^*_n \psi^*_n(\vec{r}) \quad . \tag{6.16}$$

(d) Die Eigenwertgleichung

$$\hat{A}\varphi_a = a\varphi_a \tag{6.17}$$

wird durch die Entwicklung der Eigenfunktionen φ_a nach den Funktionen der Basis $\{\psi_n\}$

$$\varphi_a = \sum_n c_n \psi_n \tag{6.18}$$

zu

$$\hat{A}\sum_n c_n\psi_n = a\sum_n c_n\psi_n \quad . \tag{6.19}$$

Multiplikation mit ψ_k^* und Integration ergibt

$$\sum_n [A_{kn} - a\delta_{kn}]c_n = 0 \quad . \tag{6.20}$$

Gl. (6.20) ist ein unendliches, homogenes und lineares Gleichungssystem. Dieses System ist nur dann nicht trivial lösbar, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet

$$|A_{kn} - a\delta_{kn}| \;=\; 0 \quad . \tag{6.21}$$

Für eine endlich dimensionale Matrixdarstellung ergeben sich die Eigenwerte des Operators $\hat{A}$ als die Wurzeln der Säkulargleichung (6.21). Die Schwierigkeit ist, daß die Darstellungsmatrix im allgemeinen unendlich groß ist, die Säkulargleichung ist also von unendlich hoher Ordnung. In der Praxis wird man in der folgenden Weise vorgehen: Man löst die Säkulargleichung (bzw. diagonalisiert die Darstellungsmatrix) für eine endliche Dimension $n = 1, \ldots, N$ und erhöht schrittweise N. Die niedrigsten Eigenwerte werden durch die Erweiterung der Darstellungsmatrix schließlich nur noch wenig geändert werden. Wir werden dieses Verfahren bei der Behandlung der Quantenmechanik von Molekülen und Festkörpern noch eingehend kennenlernen.

6.1.1 Transformationen zwischen verschiedenen Darstellungen

Ein Operator $\hat{A}$ kann durch Matrizen in verschiedenen Darstellungen angegeben werden. Wir suchen jetzt die Transformation dieser Matrizen beim Übergang von einer Darstellung in eine andere. Der Operator $\hat{A}$ sei einmal in der Eigendarstellung des Operators $\hat{L}$ mit den Eigenfunktionen $\psi_n(\vec{r})$ gegeben

$$A_{mn} = \int d^3r\, \psi_m^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_n(\vec{r}) \quad , \tag{6.22}$$

und einmal in der Eigendarstellung des Operators $\hat{M}$ mit den Eigenfunktionen $\varphi_\mu(\vec{r})$

$$A_{\mu\nu} = \int d^3r\, \varphi_\mu^*(\vec{r}) \hat{A} \varphi_\nu(\vec{r}) \quad . \tag{6.23}$$

Wir unterscheiden die beiden Darstellungen, indem wir die Eigenfunktionen von $\hat{L}$ mit lateinischen, und jene von $\hat{M}$ mit griechischen Buchstaben indizieren. Zur Bestimmung der Transformationsmatrix gehen wir von der Entwicklung der Eigenfunktionen von $\hat{M}$ nach den Eigenfunktionen von $\hat{L}$ aus

$$\varphi_\mu = \sum_n S_{n\mu} \psi_n \quad . \tag{6.24}$$

Multiplikation mit ψ_m^* und Integration ergibt

$$\int d^3r\, \psi_m^* \varphi_\mu = \int d^3r\, \psi_m^* \sum_n S_{n\mu} \psi_n = \sum_n S_{n\mu} \delta_{mn} = S_{m\mu} \quad . \tag{6.25}$$

Das Matrixelement $S_{m\mu}$ der Transformationsmatrix ist also gerade gleich der Projektion des Zustands ψ_m auf den Zustand φ_μ. Ersetzen wir in Gl. (6.23) die Eigenfunktionen von $\hat{M}$ durch ihre Darstellungen in der Basis von $\hat{L}$, so folgt

$$\begin{aligned} A_{\mu\nu} &= \int d^3r\, \varphi_\mu^* \hat{A} \varphi_\nu = \int d^3r \sum_n S_{n\mu}^* \psi_n^* \hat{A} \sum_m S_{m\nu} \psi_m \\ &= \sum_{n,m} S_{n\mu}^* \int d^3r\, \psi_n^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_m(\vec{r}) S_{m\nu} = \sum_{n,m} S_{n\mu}^* A_{nm} S_{m\nu} = \sum_{n,m} S_{\mu n}^\dagger A_{nm} S_{m\nu} \ , \end{aligned} \tag{6.26}$$

wobei wir im letzten Schritt die Elemente der adjungierten Matrix $S^\dagger$ eingeführt haben. In der Matrizenschreibweise lautet das *Transformationsgesetz für die Darstellungen*

$$A_M = S^\dagger A_L S \quad , \tag{6.27}$$

wobei wir die verschiedenen Darstellungen durch die Angabe des Operators unterscheiden, dessen Eigenfunktionen die Basis der Darstellung bilden. Zusammenfassend finden wir, daß sich die Darstellungen von Zuständen wie Vektoren (s. (6.24)), die Darstellungen von Operatoren wie Matrizen (s. (6.26)) transformieren.

Die Transformationsmatrix S ist unitär. Dies folgt aus der Tatsache, daß sowohl die $\{\psi_n\}$ als auch die $\{\varphi_\mu\}$ ein vollständiges Orthonormalsystem bilden:

$$\begin{aligned}\delta_{\mu\nu} &= \int d^3r\, \varphi_\mu^* \varphi_\nu = \int d^3r \sum_n S_{n\mu}^* \psi_n^* \sum_m S_{m\nu} \psi_m \\ &= \sum_{n,m} S_{n\mu}^* \int d^3r\, \psi_n^* \psi_m\, S_{m\nu} = \sum_m S_{m\mu}^* S_{m\nu} = \sum_m S_{\mu m}^\dagger S_{m\nu} = \left(S^\dagger\, S\right)_{\mu\nu} \quad , \end{aligned} \tag{6.28}$$

also

$$S^\dagger\, S = \mathbb{1} \tag{6.29}$$

und damit auch

$$S^\dagger \;=\; S^{-1} \quad . \tag{6.30}$$

Physikalisch gesehen erhält die unitäre Transformation S die Normierung der Wellenfunktion und damit das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit dem Zustand φ_μ im Zustand ψ_n zu finden, ist gemäß (6.24) $|S_{n\mu}|^2$. Summiert man über alle Zustände der Basis ψ_n, so muß die Wahrscheinlichkeit gerade eins ergeben:

$$\sum_n |S_{n\mu}|^2 = \sum_n S_{n\mu}^* S_{n\mu} = \sum_n S_{\mu n}^\dagger S_{n\mu} = 1 \quad . \tag{6.31}$$

Weiters gilt, daß die Spur einer Matrix unter unitären Transformationen invariant ist:

$$\begin{aligned}\sum_\mu A_{\mu\mu} &= \sum_\mu \sum_{n,m} S_{n\mu}^* A_{nm} S_{m\mu} = \sum_{n,m} A_{nm} \sum_\mu S_{m\mu} S_{n\mu}^* \\ &= \sum_{n,m} A_{nm} \sum_\mu S_{m\mu} S_{\mu n}^\dagger = \sum_{n,m} A_{nm} \delta_{mn} = \sum_n A_{nn} \quad . \end{aligned} \tag{6.32}$$

Wir finden also, daß wir je nach Wahl der Basisfunktionen verschiedene Matrixdarstellungen (oder kurz Darstellungen) eines Operators bzw. eines Zustands angeben können. Jede mögliche Darstellung wird durch die Angabe jener Größe charakterisiert, deren Eigenfunktionen als Basis gewählt wurden und deren Eigenwerte die Spalten und Zeilen der Darstellungsmatrix bezeichnen.

Die Eigenwertaufgabe für die Berechnung der Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators läßt sich demnach in den verschiedenen Darstellungen wie folgt formulieren:

(a) **Ortsdarstellung**

Bestimme quadratisch integrierbare Lösungen $\psi_n(\vec{r})$ der Differentialgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle_{\vec{r}} + \frac{m\omega^2}{2}\vec{r}^{\,2}\right)\, \psi_n(\vec{r}) = E_n\, \psi_n(\vec{r}) \quad .$$

(b) **Impulsdarstellung**

Bestimme quadratisch integrierbare Lösungen $\varphi_n(\vec{p})$ der Differentialgleichung

$$\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} - \frac{m\omega^2\hbar^2}{2}\triangle_{\vec{p}}\right)\varphi_n(\vec{p}) = E_n\,\varphi_n(\vec{p}) \quad .$$

Die mathematische Struktur der beiden Differentialgleichungen ist hier übrigens dieselbe. Die Transformation zwischen den beiden Darstellungen des Hamilton-Operators ergibt sich gemäß Gln. (6.24-6.26) und (6.2a-6.3b) durch Fourier-Transformation. Man überzeugt sich leicht, daß dies äquivalent ist mit der Ersetzung des Orts- und Impulsoperators (bzw. ihrer Quadrate) durch die jeweiligen Operatordarstellungen.

(c) **Energiedarstellung**

Bestimme hermitesche Matrizen R^j_{nm} und P^j_{nm}, $j = 1,2,3$, so, daß sie die Vertauschungsrelationen

$$\sum_k \left(P^i_{nk}R^j_{km} - R^j_{nk}P^i_{km}\right) = -i\hbar\delta_{ij}\delta_{nm}$$

erfüllen und bestimme die Eigenwerte der Matrix (d.h. diagonalisiere die Matrix)

$$H_{nm} = \frac{1}{2m}\sum_{k,i} P^i_{nk}P^i_{km} + \frac{m\omega^2}{2}\sum_{k,i} R^i_{nk}R^i_{km} \quad .$$

Dieses Problem werden wir in einem der folgenden Kapitel behandeln.

6.2 Hilbert-Raum, Dirac-Formalismus, Zustandsvektoren

6.2.1 Der Hilbert-Raum

Um die Grundlagen der Quantenmechanik allgemein und unabhängig von einer speziellen Darstellung der Zustände und der Observablen zu formulieren, führen wir das mathematische Konzept des *Hilbert-Raums* ein.

Ein *Hilbert-Raum* $\mathcal{H}$ ist eine abstrakte Menge von Elementen $|a\rangle$, $|b\rangle$, ... (wir nennen die Elemente des *Hilbert-Raums* auch *Vektoren*), die folgende Eigenschaften besitzt:

(1) *Der Raum $\mathcal{H}$ ist ein linearer Vektorraum über dem Körper der komplexen Zahlen $\mathbb{C}$.* Dies heißt ausführlich, daß folgende Relationen gelten:

a) Je zwei Elementen $|a\rangle$, $|b\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H}$ ist ein Summenvektor $|c\rangle = |a\rangle + |b\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H}$ zugeordnet.
Die *Addition* zweier Vektoren ist *kommutativ*

$$|a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle \quad , \tag{6.33a}$$

und *assoziativ*

$$(|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle = |a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle) \quad . \tag{6.33b}$$

b) Es existiert ein Nullelement 0 mit

$$|a\rangle + 0 = |a\rangle \qquad \forall\, |a\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H} \quad . \tag{6.34}$$

c) Für jedes $|a\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H}$ existiert ein inverses Element $-|a\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H}$, sodaß

$$|a\rangle + (-|a\rangle) = 0 \quad . \tag{6.35}$$

d) Es ist eine Multiplikation von Vektoren mit komplexen Zahlen definiert. Mit $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H}$ und α, $\beta \,\epsilon\, \mathbb{C}$ gilt:

$$\begin{aligned} 1\,|a\rangle &= |a\rangle \\ \alpha\,(\beta|a\rangle) &= (\alpha\beta)\,|a\rangle \\ (\alpha+\beta)\,|a\rangle &= \alpha|a\rangle + \beta|a\rangle \\ \alpha\,(|a\rangle + |b\rangle) &= \alpha|a\rangle + \alpha|b\rangle \quad . \end{aligned} \tag{6.36}$$

(2) *Im Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ ist ein Skalarprodukt zweier Vektoren definiert.* Es wird mit $\langle a|b\rangle$ bezeichnet und ist eine komplexe Zahl. Das Skalarprodukt hat folgende Eigenschaften:

$$\circ) \quad \langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^* \tag{6.37}$$

$$\circ) \quad \langle a|\,(\alpha|b\rangle) = \alpha\langle a|b\rangle \tag{6.38}$$

$$\circ) \quad \langle a|\,(|b\rangle + |c\rangle) = \langle a|b\rangle + \langle a|c\rangle \tag{6.39}$$

$$\circ) \quad \langle a|a\rangle \geq 0 \qquad \forall\, |a\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H} \tag{6.40}$$
$$\langle a|a\rangle = 0 \quad \text{dann und nur dann, wenn} \quad |a\rangle = 0$$

Die *Norm eines Vektors* definiert man durch

$$\| \,|a\rangle \,\| = \sqrt{\langle a|a\rangle} \quad . \tag{6.41}$$

Für das Skalarprodukt zweier Vektoren gilt die *Schwarz'sche Ungleichung*

$$|\langle a|b\rangle|^2 \leq \langle a|a\rangle\langle b|b\rangle \quad . \tag{6.42}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn $|a\rangle = \lambda|b\rangle$.

Wir haben hier für das Skalarprodukt die von Dirac eingeführte Schreibweise mit den *bra-Vektoren* $\langle a|$ und den *ket-Vektoren* $|a\rangle$ verwendet. Hinter dieser Schreibweise klingt ein mathematischer Sachverhalt an: Die bra-Vektoren bilden einen zum Hilbert-Raum der ket-Vektoren dualen Vektorraum $\mathcal{H}^\dagger$. Der duale Raum enthält die Menge der Linearformen über dem Ausgangsraum. Das Skalarprodukt $\langle a|b\rangle$ ist bei festgehaltenem $\langle a|$ eine Linearform über den Raum aller ket-Vektoren. Für den Hilbert-Raum ist die Einführung des dualen Raums nicht unbedingt notwendig, da er zu sich selbst dual ist. Die Einführung des dualen Raums erlaubt aber eine sehr elegante symmetrische Formulierung der Quantentheorie.

(3) *Der Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ ist vollständig, d.h. zu jeder Cauchy-Folge von Vektoren aus $\mathcal{H}$ existiert ein Grenzelement in $\mathcal{H}$.* Eine Folge von Vektoren $|a_n\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H}$ heißt (stark) konvergent gegen einen Vektor $|a\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H}$, symbolisch $|a_n\rangle \to |a\rangle$, wenn

$$\lim_{n\to\infty} \| \,|a_n\rangle - |a\rangle \,\| = 0 \tag{6.43}$$

gilt. Unter einer Cauchy-Folge von Vektoren $|a_n\rangle$ versteht man eine Folge, für die $\| \, |a_n\rangle - |a_m\rangle \, \|$ mit wachsendem n und m kleiner als jede beliebige positive Zahl ϵ wird. Jede gegen einen Vektor $|a\rangle$ konvergente Folge $|a_m\rangle$ ist eine Cauchy-Folge.

(4) $\mathcal{H}$ ist von *abzählbar unendlicher Dimension.* Dies bedeutet, daß es Systeme orthogonaler und normierter Vektoren, $\langle a_\nu | a_\mu \rangle = \delta_{\nu\mu}$, mit höchstens abzählbar vielen Elementen gibt. Der Entwicklungssatz lautet dann

$$|f\rangle = \sum_{\nu=1}^{\infty} f_\nu |a_\nu\rangle \tag{6.44a}$$

$$f_\nu = \langle a_\nu | f \rangle \quad . \tag{6.44b}$$

Beispiele von Hilbert-Räumen

Wir wollen nun zwei Beispiele von Hilbert-Räumen betrachten:

(1) $\mathcal{H}_1$ ist die Menge aller Spaltenvektoren

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

mit komplexen Zahlen a_ν als Koordinaten , für die

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu|^2 < \infty$$

gilt. Der zu $\mathcal{H}_1$ duale Raum ist die Menge aller Zeilenvektoren $\langle a| = (a_1^*, a_2^*, \ldots)$, das Skalarprodukt ist durch

$$\langle a | b \rangle = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu^* b_\nu$$

definiert. Man überprüft leicht, daß die Axiome (1), (2) erfüllt sind.

(2) $\mathcal{H}_2$ sei die Menge aller komplexwertigen quadratisch integrierbaren Funktionen über dem dreidimensionalen reellen Raum mit

$$\int_{I\!R^3} |f(\vec{r})|^2 \, d^3r \; < \; \infty \quad .$$

Die Addition von Funktionen und ihre Multiplikation mit komplexen Zahlen ist wie üblich erklärt, und das Skalarprodukt durch

$$\langle f|g\rangle = \int\limits_{I\!R^3} d^3r\, f^*(\vec{r})g(\vec{r})$$

definiert.

Die im vorangegangenen Abschnitt 6.1 diskutierte Transformation bedeutet formal eine eineindeutige Abbildung der Hilbert-Räume $\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{H}_2$ aufeinander. Ist $\{\varphi_\nu(\vec{r})\}$ ein vollständiges Orthonormalsystem, dann ist diese Abbildung durch

$$f(\vec{r}) \quad \longrightarrow \quad a_\nu = \int d^3r\, \varphi_\nu^*(\vec{r}) f(\vec{r}) \tag{6.45a}$$

$$g(\vec{r}) \quad \longrightarrow \quad b_\nu = \int d^3r\, \varphi_\nu^*(\vec{r}) g(\vec{r}) \tag{6.45b}$$

gegeben. Das Skalarprodukt bleibt bei dieser Abbildung erhalten

$$\langle f|g\rangle = \int d^3r\, f^*(\vec{r})g(\vec{r}) = \sum_{\mu,\nu} a_\mu^* b_\nu \int d^3r \varphi_\mu^*(\vec{r})\varphi_\nu(\vec{r}) = \sum_\mu a_\mu^* b_\mu \quad . \tag{6.46}$$

6.2.2 Zustandsvektoren

Nach der Einführung des Hilbert-Raums können wir nun die Quantentheorie unabhängig von einem speziellen Basissystem formulieren. Wir beschreiben den Zustand eines quantenmechanischen Systems durch einen abstrakten Vektor $|f\rangle$ (= Zustandsvektor), den wir in verschiedenen Basissystemen darstellen können. Zur Veranschaulichung betrachten wir ein mathematisches Analogon aus der zweidimensionalen Vektorrechnung: Ein beliebiger Vektor $\vec{v}$ kann in einem Basissystem $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2\}$ oder gleichwertig in einem Basissystem $\{\vec{e}_1', \vec{e}_2'\}$ dargestellt werden (siehe Abb. 6.1). Schreiben wir die Komponentenzerlegung des Vektors $\vec{v}$ in der $\{e\}$- bzw. $\{e'\}$-Basis an, so erhalten wir

$$\vec{v} = \sum_n v_n \vec{e}_n = \sum_n v_n' \vec{e}_n' \tag{6.47}$$

mit

$$v_n = \vec{e}_n \vec{v} \qquad , \qquad v_n' = \vec{e}_n' \vec{v} \quad .$$

Für die Koordinatendarstellungen (= Matrixdarstellungen) des Vektors $\vec{v}$ erhalten wir

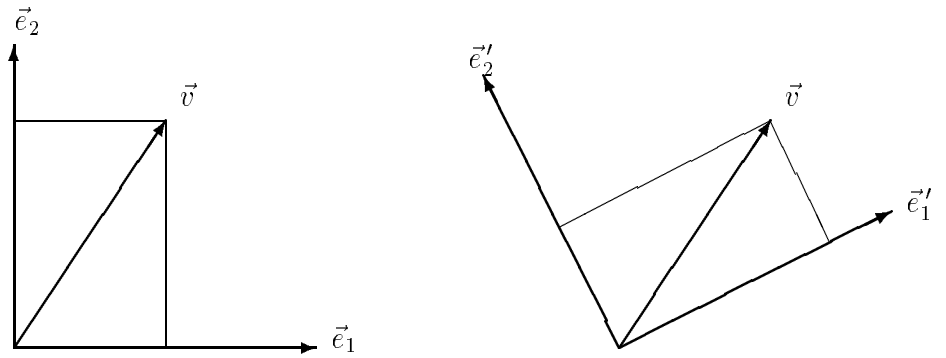


Abbildung 6.1: Darstellung eines Vektors $\vec{v}$ in der $\{e\}$- bzw. $\{e'\}$-Basis.

$$\vec{v} \xrightarrow{\{e\}} v^{\{e\}} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} \quad , \quad \vec{v} \xrightarrow{\{e'\}} v^{\{e'\}} = \begin{pmatrix} v_1' \\ v_2' \end{pmatrix} \quad . \tag{6.48}$$

Gehen wir nun wieder zur Quantenmechanik zurück. Auch dort können wir den Zustandsvektor $|f\rangle$ in verschiedenen Basissystemen darstellen. Wir betrachten hier vor allem die abstrakten Basisvektoren $\{|x\rangle,\ x \,\epsilon\, \mathbb{R}\}$, d.h. wir verwenden die Ortseigenzustände oder die Impulseigenzustände als Basis. Die uneigentlichen Basisvektoren sollen auf die Dirac'sche Deltafunktion normiert sein:

$$\langle x'|x''\rangle = \delta(x' - x'') \quad , \quad \langle p'|p''\rangle = \delta(p' - p'') \quad . \tag{6.49}$$

Die "Komponentenzerlegung" eines Zustandsvektors $|f\rangle$ in den verschiedenen Basissystemen ist gegeben durch

$$|f\rangle \;=\; \int dx\, f(x)|x\rangle \;=\; \int dp\, \tilde{f}(p)|p\rangle \quad , \tag{6.50a}$$

mit den Projektionen des Vektors $|f\rangle$

$$f(x) = \langle x|f\rangle \qquad \text{und} \qquad \tilde{f}(p) = \langle p|f\rangle \tag{6.50b}$$

auf die Basisvektoren $|x\rangle$ bzw. $|p\rangle$.

Man beachte, daß in (6.50a),(6.50b) wegen

$$|f\rangle \;=\; \int dx\, |x\rangle\langle x|f\rangle = \mathbb{1}|f\rangle \tag{6.51a}$$

$$|f\rangle \;=\; \int dp\, |p\rangle\langle p|f\rangle = \mathbb{1}|f\rangle \tag{6.51b}$$

	Ortsdarstellung	*Impulsdarstellung*	*diskrete Darstellung*
Basissystem	$\|x\rangle,\ x \in \mathbb{R}$	$\|p\rangle,\ p \in \mathbb{R}$	$\|n\rangle,\ n \in \mathbb{N}$
Orthogonalität und Normierung	$\langle x'\|x''\rangle = \delta(x'-x'')$	$\langle p'\|p''\rangle = \delta(p'-p'')$	$\langle n'\|n''\rangle = \delta_{n'n''}$
Einheitsoperator	$\int dx\, \|x\rangle\langle x\| = \mathbb{1}$	$\int dp\, \|p\rangle\langle p\| = \mathbb{1}$	$\sum_{n=1}^{\infty} \|n\rangle\langle n\| = \mathbb{1}$
Darstellung von $\|f\rangle$	$\|f\rangle = \int dx\, \langle x\|f\rangle\, \|x\rangle$	$\|f\rangle = \int dp\, \langle p\|f\rangle\, \|p\rangle$	$\|f\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \langle n\|f\rangle\, \|n\rangle$
Koordinaten-darstellung	$\|f\rangle \xrightarrow{\{x\}} f(x)$ $f(x) = \langle x\|f\rangle$	$\|f\rangle \xrightarrow{\{p\}} \tilde{f}(p)$ $\tilde{f}(p) = \langle p\|f\rangle$	$\|f\rangle \xrightarrow{\{n\}} f^{\{n\}}$ $f^{\{n\}} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \end{pmatrix}, f_n = \langle n\|f\rangle$

Tabelle 6.1: Darstellungstheorie in der Diracschreibweise

die *Operatoren* $\int dx\, |x\rangle\langle x|$ und $\int dp\, |p\rangle\langle p|$ Darstellungen des Einheitsoperators in der Basis der Ortseigenfunktionen bzw. der Impulseigenfunktionen sind

$$\int dx\, |x\rangle\langle x| = \mathbb{1} \tag{6.52a}$$

$$\int dp\, |p\rangle\langle p| = \mathbb{1}\ . \tag{6.52b}$$

Vergleiche auch den folgenden Abschnitt über Operatoren im Hilbert-Raum.

Wir verwenden hier eine unterschiedliche Symbolik. Für $\langle p|f\rangle$ benötigen wir ein neues Symbol, da $\langle p|f\rangle = \tilde{f}(p)$ eine andere Funktion als $\langle x|f\rangle = f(x)$ ist (oft wird auch $\varphi(p)$ geschrieben). Für die 'Koordinatendarstellung' des Zustandsvektors $|f\rangle$ gilt somit in den einzelnen Basissystemen

$$|f\rangle \xrightarrow{\{x\}} f(x) \quad , \quad |f\rangle \xrightarrow{\{p\}} \tilde{f}(p)\ . \tag{6.53}$$

Dabei ist $f(x)$ die *Wellenfunktion (WF) in der* $\{x\}$*-Darstellung = Ortsdarstellung* und $\tilde{f}(p)$ die *WF in der* $\{p\}$*-Darstellung = Impulsdarstellung.*
Wir betrachten nun den Übergang zwischen WF der Ortsdarstellung und WF der Impulsdarstellung. Der *Transformationskoeffizient* für den Basiswechsel ist durch

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, e^{\frac{i}{\hbar}\,p\,x} \quad , \qquad x\,\epsilon\,\mathbb{R}\ , \quad p\,\epsilon\,\mathbb{R} \tag{6.54}$$

gegeben. Damit erhalten wir aus

$$\tilde{f}(p) = \langle p|f\rangle$$

durch Einschieben des Einheitsoperators auf der rechten Seite in der Form $\mathbb{1} = \int dx\, |x\rangle\langle x|$

$$\tilde{f}(p) \;=\; \langle p|f\rangle \;=\; \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\, \langle p|x\rangle\langle x|f\rangle \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\frac{i}{\hbar}\,p\,x} f(x) \quad . \tag{6.55}$$

Das ist das wohlbekannte Transformationsgesetz mit $\tilde{f}(p)$ als Fourier-Transformierter von $f(x)$. Ganz analog gilt

$$f(x) \;=\; \int\limits_{-\infty}^{\infty} dp\, \langle x|p\rangle\langle p|f\rangle \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dp\, e^{\frac{i}{\hbar}\,p\,x} \tilde{f}(p) \quad . \tag{6.56}$$

Man beachte, daß $\langle x|p\rangle$ auf drei Arten interpretiert werden kann.

-) Transformationskoeffizient für den Basiswechsel $\{|x\rangle\} \longrightarrow \{|p\rangle\}$.

$$|p\rangle \;=\; \mathbb{1}\,|p\rangle = \int dx\, |x\rangle\langle x|p\rangle \;=\; \int dx\, \langle x|p\rangle\, |x\rangle$$

-) $\langle x|p\rangle = \psi_p(x)$ Impulseigenfunktion in der Ortsdarstellung (aus $f(x) = \langle x|f\rangle$ und entsprechende Interpretation).

-) $\langle x|p\rangle = \langle p|x\rangle^* = \psi_x^*(p)$ konjugiert-komplexe Ortseigenfunktion in der Impulsdarstellung.

In Tabelle 6.1 sind nocheinmal die hier besprochenen Formel der Darstellungstheorie in der Dirac-Schreibweise zusammengestellt.

6.3 Operatoren im Hilbert-Raum

Unter einem Operator $\hat{A}$ im Hilbert-Raum versteht man eine Abbildungsvorschrift, die jeden Vektor $|f\rangle$ eindeutig einen Vektor $|g\rangle = \hat{A}|f\rangle$ in $\mathcal{H}$ zuordnet. Wenn für beliebige $|f\rangle, |g\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H}$ und komplexe Zahlen α, β gilt

$$\hat{A}(\alpha|f\rangle + \beta|g\rangle) = \alpha(\hat{A}|f\rangle) + \beta(\hat{A}|g\rangle) \quad , \tag{6.57}$$

dann ist $\hat{A}$ ein *linearer Operator*. In der Quantenmechanik werden fast ausschließlich lineare Operatoren verwendet. Ein Operator $\hat{A}$ für den

$$\| \hat{A}|f\rangle \| \leq c \, \| \, |f\rangle \, \| \qquad \forall \, |f\rangle \,\epsilon\, \mathcal{H} \quad , \tag{6.58}$$

(c feste positive Zahl) gilt, heißt *beschränkt*.
Zu einem Operator $\hat{A}$ dessen Abbildungsvorschrift $\hat{A}|g\rangle = |h\rangle$ lautet, definieren wir einen adjungierten Operator $\hat{A}^\dagger$ durch die Abbildungsvorschrift

$$\langle g|\hat{A}^\dagger = \langle h| \qquad . \tag{6.59}$$

Im Dirac-Formalismus gilt *per Definition*

$$(\langle u|\hat{B})\,|v\rangle = \langle u|\,(\hat{B}|v\rangle) = \langle u|\hat{B}|v\rangle \quad . \tag{6.60}$$

Somit gilt

$$\langle h|f\rangle = \langle g|\hat{A}^\dagger|f\rangle = \langle f|h\rangle^* = \langle f|\hat{A}|g\rangle^* \tag{6.61}$$

also

$$\langle g|\hat{A}^\dagger|f\rangle = \langle f|\hat{A}|g\rangle^* \quad . \tag{6.62}$$

Ein Operator $\hat{A}$ heißt *selbstadjungiert* oder *hermitesch*, wenn $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ gilt. Daraus folgt der reelle Charakter der Erwartungswerte für hermitesche Operatoren

$$\langle f|\hat{A}|f\rangle = \langle f|\hat{A}^\dagger|f\rangle^* = \langle f|\hat{A}|f\rangle^* = \quad \text{reell} \qquad . \tag{6.63}$$

Spezielle Operatoren ergeben sich durch die Bildung *dyadischer Produkte* aus Zustandsvektoren. Betrachten wir einen Operator $\hat{A}$ im Raum der quadratintegrablen Funktionen der definiert ist durch (u, v fest vorgegeben)

$$\hat{A}f = (v, f)u \,, \qquad \forall \, f \,\epsilon\, \mathcal{H} \tag{6.64}$$

und den dazu adjungierten Operator $\hat{A}^\dagger$

$$\hat{A}^\dagger g = (u, g)v \,, \qquad \forall\, g \,\epsilon\, \mathcal{H} \quad . \tag{6.65}$$

Die entsprechenden Formulierungen in der Diracschreibweise sind

$$\begin{aligned} \hat{A}|f\rangle &= \langle v|f\rangle|u\rangle = |u\rangle\langle v|f\rangle & \text{(6.66a)} \\ \langle f|\hat{A}^\dagger &= \langle f|v\rangle\langle u| & \text{(6.66b)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{A}^\dagger|g\rangle &= \langle u|g\rangle|v\rangle = |v\rangle\langle u|g\rangle & \text{(6.67a)} \\ \langle g|\hat{A} &= \langle g|u\rangle\langle v| & \text{(6.67b)} \end{aligned}$$

d.h.

$$\hat{A} = |u\rangle\langle v| \quad , \quad \hat{A}^\dagger = |v\rangle\langle u| \quad . \tag{6.68}$$

Das dyadische Produkt eines Ket- und eines Bra-Vektors ergibt einen Operator im Hilbert-Raum. Siehe dazu die Darstellungen (6.52a), (6.52b) des Einheitsoperators.

6.3.1 Beispiele

Ortsoperator $\hat{x}_i$

Abbildungsvorschrift: $g(\vec{x}) = \hat{x}_i f(\vec{x}) = x_i f(\vec{x})$

Drehimpulsoperator $\hat{L_z} = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi}$

Abbildungsvorschrift: $\hat{L_z} f = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi} f$

6.3.2 Eigenwertgleichungen im Hilbert-Raum

Die Eigenwertgleichung eines Operators im Hilbert-Raum lautet in der Dirac-Schreibweise

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad . \tag{6.69}$$

Für hermitesche Operatoren überzeugen wir uns leicht davon, daß ihre Eigenwerte reell und ihre Eigenvektoren orthogonal sind. Aus (6.69) folgt

$$\langle a|\,(\hat{A}|a\rangle) = a\langle a|a\rangle = (\langle a|\hat{A})\,|a\rangle = a^*\,\langle a|a\rangle \quad , \tag{6.70}$$

also ist a reell. Aus

$$\hat{A}|a_1\rangle = a_1|a_1\rangle \qquad , \qquad \hat{A}|a_2\rangle = a_2|a_2\rangle$$

folgt

$$a_1\langle a_2|a_1\rangle = \langle a_2|\,(\hat{A}|a_1\rangle) = (\langle a_2|\hat{A})\,|a_1\rangle = a_2\langle a_2|a_1\rangle$$

und daher

$$\langle a_2|a_1\rangle = 0\;, \qquad a_2 \neq a_1 \quad . \tag{6.71}$$

6.3.3 Projektionsoperatoren

Eine wichtige Klasse selbstadjungierter Operatoren sind die Projektionsoperatoren. Gilt

$$\hat{P}^\dagger = \hat{P} \tag{6.72a}$$
$$\hat{P}^2 = \hat{P} \quad , \tag{6.72b}$$

so heißt $\hat{P}$ *Projektionsoperator*. Spezielle Projektionsoperatoren erhalten wir durch folgende Überlegungen.

Wir gehen von der Darstellung eines Zustandsvektors $|f\rangle$ in der vollständigen orthonormierten Basis $\{|m\rangle\}$ aus,

$$|f\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|f\rangle \quad . \tag{6.73}$$

Schränken wir die Summe in (6.73) auf jene Vektoren der Basis $\{|m\rangle\}$ ein, die zusammen einen Unterraum $\mathcal{N}$ des Hilbert-Raums aufspannen, $|n\rangle\,\epsilon\,\mathcal{N}$, dann definiert

$$\hat{P}_\mathcal{N}|f\rangle = \sum_{\substack{n \\ |n\rangle\,\epsilon\,\mathcal{N}}} |n\rangle\langle n|f\rangle \qquad \forall\,|f\rangle\,\epsilon\,\mathcal{H} \tag{6.74}$$

die Projektion des Vektors $|f\rangle$ auf den Unterraum $\mathcal{N}$.

$$\hat{P}_\mathcal{N} = \sum_{\substack{n \\ |n\rangle\,\epsilon\,\mathcal{N}}} |n\rangle\langle n| \tag{6.75}$$

ist der *Projektionsoperator auf den Unterraum* $\mathcal{N}$. Der Projektionsoperator hängt nur von dem betrachteten Unterraum ab, aber nicht von einem speziellen Orthonormalsystem. Wählen wir ein anderes Orthonormalsystem $\{|\nu\rangle\}$, das denselben Unterraum aufspannt, dann kann man die Vektoren $|\nu\rangle$ nach den $|n\rangle$ entwickeln und umgekehrt:

$$|n\rangle = \sum_{\nu} |\nu\rangle\langle\nu|n\rangle \qquad , \qquad |\nu\rangle = \sum_{n} |n\rangle\langle n|\nu\rangle$$

$$\langle\nu'|\nu\rangle = \sum_{n} \langle\nu'|n\rangle\langle n|\nu\rangle = \delta_{\nu'\nu} \quad ; \quad |n\rangle,\, |\nu\rangle,\, |\nu'\rangle,\, \in \mathcal{N}.$$

Für den Projektionsoperator gilt

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\mathcal{N}} = \sum_{\substack{n \\ |n\rangle \epsilon \mathcal{N}}} |n\rangle\langle n| &= \sum_{n} \sum_{\nu',\nu} |\nu'\rangle\langle\nu'|n\rangle\langle n|\nu\rangle\langle\nu| = \\ &= \sum_{\nu',\nu} |\nu'\rangle \underbrace{\sum_{n} \langle\nu'|n\rangle\langle n|\nu\rangle}_{\delta_{\nu'\nu}} \langle\nu| = \sum_{\substack{\nu \\ |\nu\rangle \epsilon \mathcal{N}}} |\nu\rangle\langle\nu| \quad . \end{aligned} \tag{6.76}$$

Projektionsoperatoren sind *idempotent*, d.h es gilt $\hat{P}^2 = \hat{P}$ (siehe (6.72b)). Wir verifizieren (6.72b) durch

$$\hat{P}^2 = \sum_{n} |n\rangle\langle n| \sum_{m} |m\rangle\langle m| = \sum_{n,m} |n\rangle\langle n|m\rangle\langle m| = \sum_{n} |n\rangle\langle n| = \hat{P} \quad .$$

Der Unterraum auf den der Operator $\hat{P}$ projiziert ist gegeben durch die Menge aller $|f\rangle\, \epsilon\, \mathcal{H}$ mit $\hat{P}|f\rangle = |f\rangle$. Ein Projektionsoperator kann nur die Eigenwerte 1 und 0 besitzen:

$$\hat{P}|f\rangle = p|f\rangle \qquad , \qquad p = 0, 1 \tag{6.77}$$

Dies ist eine Folge der Idempotenz. Der EW $p = 1$ gilt für alle $|f\rangle\, \epsilon \mathcal{N}$, der EW $p = 0$ für Vektoren, die zu dem zu $\mathcal{N}$ orthogonalen Unterraum des Hilbert-Raums gehören. Für ein vollständiges Orthonormalsystem $\{|n\rangle\}$ ist der Projektionsoperator gleich dem Einheitsoperator, es gilt

$$\sum_{n} |n\rangle\langle n| \; = \; \mathbb{1} \quad . \tag{6.78}$$

Dies ist ja gerade eine Operator-Formulierung des Entwicklungssatzes. Damit können wir auch sehr einfach das Transformationsgesetz für Matrixdarstellungen von Operatoren ableiten. Durch Multiplikation von $\hat{A}$ mit dem Einheitsoperator folgt mit (6.78)

$$\hat{A} = \sum_{n,m} |n\rangle \underbrace{\langle n|\hat{A}|m\rangle}_{\equiv A_{nm}} \langle m| = \sum_{n,m} |n\rangle A_{nm} \langle m| \quad . \tag{6.79}$$

Gl. (6.79) ist die Dirac-Schreibweise für die Matrixdarstellung. Durch ein zweimaliges Einschieben des Einheitsoperators in der Form (6.78) folgt

$$\begin{aligned}
\hat{A} &= \sum_{n,m} |n\rangle\langle n|\hat{A}|m\rangle\langle m| \\
&= \sum_{n,m} |n\rangle\langle n| \sum_{\nu} |\nu\rangle\langle\nu|\hat{A} \sum_{\mu} |\mu\rangle\langle\mu|m\rangle\langle m| \\
&= \sum_{n,m} \sum_{\nu,\mu} |n\rangle\langle n|\nu\rangle\langle\nu|\hat{A}|\mu\rangle\langle\mu|m\rangle\langle m| \\
&= \sum_{n,m} |n\rangle \underbrace{\sum_{\nu,\mu} S^*_{\nu n} A_{\nu\mu} S_{\mu m}}_{A_{nm}} \langle m| \qquad (6.80)
\end{aligned}$$

mit

$$S_{\mu m} = \langle\mu|m\rangle \qquad (6.81)$$

als Transformationskoeffizient. Die konkrete Darstellung der Matrixelemente der Transformationsmatrix S erhalten wir wieder durch Einschieben des Einheitsoperators

$$S_{\mu m} = \langle\mu|m\rangle = \int d^3r\ \langle\mu|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|m\rangle = \int d^3r\ \varphi^*_\mu(\vec{r})\psi_m(\vec{r}) \quad . \qquad (6.82)$$

Verwenden wir anstatt der $|n\rangle$, $|m\rangle$ die Eigenvektoren $|a\rangle$, $|a'\rangle$ des Operators $\hat{A}$, dann erhalten wir aus (6.79) die Darstellung

$$\hat{A} = \sum_{a,a'} |a\rangle\langle a|\hat{A}|a'\rangle\langle a'| = \sum_{a} |a\rangle a\langle a| \quad . \qquad (6.83)$$

Gl. (6.83) definiert die *Spektralform* eines Operators. Mit den Projektionsoperatoren $P_a = |a\rangle\langle a|$, die auf die EV von $\hat{A}$ projizieren, kann man die Spektralform eines hermiteschen Operators als

$$\hat{A} = \sum_{a} aP_a \qquad (6.84)$$

schreiben. Da die Projektionsoperatoren idempotent sind, folgt für jede in eine Potenzreihe entwickelbare Funktion $f(\hat{A})$

$$f(\hat{A}) = \sum_{a} f(a)P_a = \sum_{a} |a\rangle f(a)\langle a| \quad . \qquad (6.85)$$

Ohne Beweis merken wir noch an, daß nicht nur alle hermiteschen Operatoren in Spektralform angegeben werden können, sondern auch alle *Normaloperatoren*, das sind Operatoren $\hat{A}$ für die der Kommutator von $\hat{A}$ mit $\hat{A}^\dagger$ verschwindet

$$[\hat{A}, \hat{A}^\dagger] = 0 \quad . \qquad (6.86)$$

6.4 Die Grundlagen der Quantenmechanik im Dirac-Formalismus

Wir fassen nun nochmals die im Abschnitt 3.10 formulierten Grundlagen der Quantenmechanik im Dirac-Formalismus zusammen:

(1) Der Zustand eines quantenmechanischen Systems wird durch den Zustandsvektor $|\psi\rangle$ im Hilbert-Raum beschrieben.

(2) Der physikalischen Observablen A entspricht ein hermitescher Operator $\hat{A}$, der Observablen $f(A)$ die Operatorfunktion $f(\hat{A})$.

(3) Der Mittelwert der Observablen A im Zustand $|\psi\rangle$ ist durch $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$ gegeben.

(4) Unabhängig vom Zustand $|\psi\rangle$ sind die einzig möglichen Ergebnisse einer Messung der Größe A die Eigenwerte a_n des Operators $\hat{A}$

$$\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle \quad .$$

Nach einer Messung von A, die den nicht entarteten EW a_n ergeben hat, befindet sich das System im Zustand $|n\rangle$.

Ist der EW a_n entartet, so befindet sich das System nach der Messung im Zustand

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_n|\psi\rangle}}$$

($\hat{P}_n$ ist der Projektionsoperator auf den von den EV zum EW a_n aufgespannten Unterraum).

(5) Die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung von A den Wert a_n zu finden ist durch das Absolutquadrat der Projektion des Zustandsvektors $|\psi\rangle$ auf den Vektor $|n\rangle$ gegeben, d.h. sie ist $|\langle n|\psi\rangle|^2$.

Dies beinhaltet die Wahrscheinlichkeitsinterpretation des Zustandsvektors $|\psi\rangle$.

(6) Die zeitliche Entwicklung des Systems wird durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle$$

bestimmt.

Der Vorteil der Dirac-Formulierung ist, daß sie völlig unabhängig von der Wahl einer bestimmten Basis ist - spezielle Darstellungen lassen sich leicht daraus ableiten. Wir demonstrieren dies am Beispiel der Schrödinger-Gleichung.

Ortsdarstellung

Multiplikation der Schrödinger-Gleichung mit dem Ortseigenvektor $\langle x|$ ergibt

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\psi(t)\rangle &= \int dx'\,\langle x|H|x'\rangle\langle x'|\psi(t)\rangle \\ &= \int dx'\,\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\delta(x-x') + V(x)\delta(x-x')\right]\psi(x',t) \end{aligned} \tag{6.87a}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\psi(x,t) \tag{6.87b}$$

die wohlbekannte Schrödinger-Gleichung in der Ortsdarstellung.

Impulsdarstellung

Projektion der basisunabhängigen Schrödinger-Gleichung auf den Impulseigenvektor $\langle p|$ ergibt

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle p|\psi(t)\rangle = \int dp'\,\langle p|H|p'\rangle\langle p'|\psi(t)\rangle \quad . \tag{6.88}$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \langle p|H|p'\rangle &= \frac{p^2}{2m}\delta(p-p') + \int dx\int dx'\,\langle p|x\rangle\langle x|V|x'\rangle\langle x'|p'\rangle \\ &= \frac{p^2}{2m}\delta(p-p') + \underbrace{\frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\,V(x)e^{-\frac{i}{\hbar}(p-p')x}}_{\equiv\,\tilde{V}(p-p')} \quad . \end{aligned} \tag{6.89}$$

Damit lautet die Schrödinger-Gleichung in der Impulsdarstellung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(p,t) = \frac{p^2}{2m}\varphi(p,t) + \int dp'\,\tilde{V}(p-p')\varphi(p',t) \quad . \tag{6.90}$$

Dies ist i.a. eine Integro-Differentialgleichung. Der Integralterm läßt sich jedoch für den Fall, daß $\tilde{V}(p)$ ein Polynom in p ist mit Hilfe der Beziehung

$$e^{-\frac{i}{\hbar}px}\,V(x) = V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)e^{-\frac{i}{\hbar}px} \tag{6.91}$$

in die Form

$$\begin{aligned}\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp'\int dx\, e^{-\frac{i}{\hbar}(p-p')x}V(x)\varphi(p',t) &= \\ &= V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)\frac{1}{2\pi\hbar}\iint dp'\,dx\; e^{-\frac{i}{\hbar}(p-p')x}\,\varphi(p',t) \\ &= V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)\varphi(p,t)\end{aligned}$$

bringen. Die Schrödinger-Gleichung wird damit zu

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(p,t) = \left[\frac{p^2}{2m} + V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)\right]\varphi(p,t) \quad . \tag{6.92}$$

Darstellung in einem beliebigen diskreten Basissystem

Projektion auf ein beliebiges diskretes Basissystem ergibt mit

$$\langle n|\psi(t)\rangle = c_n(t)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_n(t) = \sum_m \langle n|H|m\rangle\langle m|\psi(t)\rangle \quad . \tag{6.93}$$

Die Schrödinger-Gleichung nimmt hier die Form eines linearen gekoppelten Differential-Gleichungssystems an:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}c_n(t) = \sum_m H_{nm}c_m(t) \quad . \tag{6.94}$$

6.5 Bewegungsgleichungen

Bis jetzt haben wir nur unitäre Transformationen behandelt, deren Operatoren zeitunabhängig sind. Durch gleichzeitige Änderung der Darstellung der Zustandsvektoren und der Operatoren sind wir zu verschiedenen Schreibweisen für ein und denselben Zustand zu einem gegebenen Zeitpunkt gekommen. Die unitäre Transformation der Wellenfunktion (des Zustandsvektors) und der Operatoren nach den Regeln (6.24, 6.26), bzw. (6.79) ändert deren Gestalt, verändert aber den Zustand des Systems nicht. Jetzt zeigen wir, daß wir mit unitären Transformationen auch die zeitliche Änderung von Zuständen beschreiben können. Dies ist auf verschiedene Weise möglich. Im folgenden Abschnitt diskutieren wir diese verschiedenen Möglichkeiten.

6.5.1 Schrödinger-Bild

Im Schrödinger-Bild (man spricht auch von einer Schrödinger-Darstellung, aber da wir die Bezeichung Darstellung für die Wahl eines bestimmten Basissystems verwendet haben - Orts-, Impulsdarstellung - sprechen wir besser vom Schrödinger-Bild) nimmt man an, daß sich das Spektrum der Eigenwerte des Hamilton-Operators zeitlich nicht ändert. Man kann dann Operatoren verwenden die nicht von der Zeit abhängen, die zeitliche Änderung eines Zustands wird in diesem Fall durch die Änderung (Drehung) des Zustandsvektors beschrieben, die durch die Schrödinger-Gleichung festgelegt ist. Symbolisch kann man die Zeitabhängigkeit des Zustandsvektors im Schrödinger-Bild durch eine unitäre Transformation beschreiben

$$|\psi(t)\rangle = S(t)|\psi(0)\rangle \quad . \tag{6.95}$$

Der Operator $S(t)$ ändert sich dabei stetig mit der Zeit. $|\psi(0)\rangle$ ist der Zustandsvektor zur Zeit $t = 0$. Für $t = 0$ ist der Operator $S(t)$ gleich dem Einheitsoperator $S(0) = \mathbb{1}$. Die Unitarität des Operators $S(t)$,

$$S^\dagger(t)\, S(t) = \mathbb{1} \quad , \tag{6.96}$$

folgt aus der Bedingung, daß die Normierung des Zustands für alle Zeiten erhalten bleiben muß

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|S^\dagger(t)\, S(t)|\psi(0)\rangle = \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle \quad . \tag{6.97}$$

Durch Einsetzen von (6.95) in die Schrödinger-Gleichung erhalten wir

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}S(t) - HS(t)\right]|\psi(0)\rangle = 0 \tag{6.98}$$

und daraus die Operatorbeziehung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}S(t) = HS(t) \tag{6.99}$$

mit der formalen Lösung

$$S(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right) \quad . \tag{6.100}$$

Die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors ist also durch

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)\,|\psi(0)\rangle \tag{6.101}$$

bestimmt. Die Wirkung der Operatorfunktion $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)$ auf einen Zustand finden wir durch Verwendung ihrer Spektralform (siehe (6.83)-(6.85))

$$\begin{aligned}
\langle x|\psi(t)\rangle = \psi(x,t) &= \langle x|\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)|\psi(0)\rangle \\
&= \langle x|\sum_{n=0}^{\infty}|n\rangle\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_nt\right)\langle n|\psi(0)\rangle \\
&= \sum_{n=0}^{\infty}\underbrace{\langle n|\psi(0)\rangle}_{\equiv c_n}\underbrace{\langle x|n\rangle}_{\psi_n(x)}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_nt\right) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty}c_n\,\psi_n(x)\,\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_nt\right)
\end{aligned} \tag{6.102}$$

mit

$$c_n = \langle n|\psi(0)\rangle = \int dx'\,\langle n|x'\rangle\langle x'|\psi(0)\rangle = \int dx'\,\psi_n^*(x')\psi(x',0) \quad . \tag{6.103}$$

6.5.2 Heisenberg-Bild

Im Heisenberg-Bild dagegen bleiben die Zustandsvektoren zeitlich unverändert, es ändern sich die Operatoren für die physikalischen Größen. Die Bewegungsgleichungen für die Operatoren folgen wieder aus der Schrödinger-Gleichung. Nach Gl. (6.95) und (6.101) erfolgt der Übergang vom Schrödinger- zum Heisenberg-Bild durch die Transformation

$$|\psi_H\rangle = S^{-1}(t)|\psi_S(t)\rangle \quad , \quad |\psi_H\rangle = |\psi_S(t=0)\rangle \quad . \tag{6.104}$$

Wenn sich die Zustandsvektoren nach (6.101) transformieren, dann gilt für die Operatoren A_H, A_S im Heisenberg- und im Schrödinger-Bild nach den allgemeinen Regeln für die unitären Transformationen

$$A_H(t) = S^{-1}(t) A_S S(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right)\, A_S\, \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) \tag{6.105}$$

$$A_H(t=0) = A_S \quad .$$

Wegen $S(0) = \mathbb{1}$ stimmen die Zustandsvektoren und die Operatoren im Heisenberg- und im Schrödinger-Bild zur Zeit $t = 0$ überein, der Erwartungswert bleibt bei der Transformation erhalten. Die Bewegungsgleichungen der Heisenberg-Operatoren erhält man, indem man (6.105) nach der Zeit ableitet

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} S^{-1}(t)\right) A_S S(t) \;+\; S^{-1}(t) A_S \left(\frac{\partial}{\partial t} S(t)\right) \;+\; S^{-1} \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S\right) S(t) \quad . \tag{6.106}$$

Aus (6.100) folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} S(t) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right)\right) = -\frac{i}{\hbar} H S(t) \quad .$$

Der letzte Term tritt nur dann auf, wenn der Operator A explizit von der Zeit abhängt. Durch eine Potenzreihenentwicklung der Operatorfunktion $A(x, p, \ldots, t)$ kann man zeigen, daß

$$\begin{aligned} &\exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) \left(\frac{\partial}{\partial t} A(x, p, \ldots, t)\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) = \\ &\quad = \frac{\partial}{\partial t} A(x_H(t), p_H(t), \ldots, t) = \frac{\partial}{\partial t} A_H \end{aligned} \tag{6.107}$$

gilt. Damit erhalten wir die *Bewegungsgleichungen für Heisenberg-Operatoren*

$$\frac{d}{dt} A_H(t) \;=\; \frac{i}{\hbar} [H, A_H(t)] + \frac{\partial}{\partial t} A_H(t) \quad . \tag{6.108}$$

Man vergleiche mit den in Kapitel 3.6 abgeleiteten Bewegungsgleichungen für Erwartungswerte von quantenmechanischen Operatoren.

Beispiel: Für den 1-dim. harmonischen Oszillator lauten die Bewegungsgleichungen für die Operatoren x_H und p_H

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \\ \dot{x}_H &= \frac{i}{\hbar}[H, x_H] = \frac{1}{m}p_H \\ \dot{p}_H &= \frac{i}{\hbar}[H, p_H] = -m\omega^2 x_H \end{aligned}$$

in völliger Analogie zu den klassischen Bewegungsgleichungen.

6.5.3 Wechselwirkungs-Bild

Das Wechselwirkungs-Bild liegt zwischen Schrödinger- und Heisenberg-Bild. Man teilt den Hamilton-Operator in einen zeitunabhängigen Anteil H_0 und in eine eventuell zeitabhängige Störung $V(t)$:

$$H = H_0 + V(t) \quad . \tag{6.109}$$

Der Übergang von den Zustandsvektoren des Schrödinger-Bildes zu jenen des Wechselwirkungs-Bildes erfolgt durch die unitäre Transformation

$$|\psi_W(t)\rangle = S_0^{-1}(t)\,|\psi_S(t)\rangle \tag{6.110}$$

mit dem Operator

$$S_0(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 t\right) \quad . \tag{6.111}$$

Einsetzen der zu (6.110) inversen Beziehung $|\psi_S(t)\rangle = S_0(t)\,|\psi_W(t)\rangle$ in die Schrödinger-Gleichung ergibt

$$\begin{aligned} i\hbar\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 S_0(t)\right)|\psi_W(t)\rangle + i\hbar S_0(t)\frac{\partial}{\partial t}|\psi_W(t)\rangle = \\ = H_0 S_0(t)\,|\psi_W(t)\rangle + V(t)S_0(t)\,|\psi_W(t)\rangle \end{aligned}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_W(t)\rangle = S_0^{-1}(t)V(t)S_0(t)\,|\psi_W(t)\rangle = V_W(t)\,|\psi_W(t)\rangle \quad , \tag{6.112}$$

die Bewegungsgleichung für die Zustandsvektoren im Wechselwirkungs-Bild mit

$$V_W(t) = S_0^{-1}\, V(t)\, S_0(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right)\, V(t)\, \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \quad . \tag{6.113}$$

Gl. (6.113) gilt entsprechend für jeden beliebigen Operator

$$A_W(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right)\, A_S(t)\, \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \quad . \tag{6.114}$$

Analog zur Ableitung von Gl. (6.108) erhält man für die Bewegungsgleichung eines Operators im Wechselwirkungs-Bild

$$\frac{d}{dt} A_W(t) \;=\; \frac{i}{\hbar}[H_0, A_W(t)] + \frac{\partial}{\partial t} A_W(t) \quad . \tag{6.115}$$

6.6 Gemischte Zustände, Dichte-Operator

Wir sind bisher immer davon ausgegangen, daß sich der Zustand des betrachteten Systems durch einen einzigen Zustandsvektor beschreiben läßt. Es gibt in der Quantenmechanik aber auch Zustände, denen man keine Wellenfunktion zuordnen kann. Ein Beispiel dafür sind Zustände die durch einen Satz von nicht negativen Zahlen $p_1, p_2, \ldots, p_i, \ldots$ mit $p_i = |a_i|^2$ charakterisiert sind, die die Wahrscheinlichkeiten angeben, daß sich das System in den Zuständen $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \ldots, |\psi_i\rangle, \ldots$ befindet. Konkrete Beispiele dafür sind etwa unpolarisierte Photonen- oder Elektronenstrahlen. In diesem Fall kann man keinen Zustandsvektor als Linearkombination der $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \ldots, |\psi_i\rangle, \ldots$ konstruieren, da die Kenntnis der Betragsquadrate der Koeffizienten a_i nicht die Phasenbeziehung zwischen den $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \ldots, |\psi_m\rangle, \ldots$ enthält, die zur Bestimmung des Zustandsvektors wesentlich sind. Im Gegensatz zu den durch eine Wellenfunktion beschriebenen Zuständen, die man als *reine Quantenzustände* bezeichnet, spricht man in diesem Fall von *gemischten Zuständen.*

Man kann einen gemischten Zustand als ein inkohärentes Gemisch reiner Zustände $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \ldots, |\psi_i\rangle, \ldots$ mit den statistischen Gewichten $p_1, p_2, \ldots, p_i, \ldots$ auffassen. Dabei gilt

$$p_i \geq 0 \qquad , \qquad \sum_i p_i = 1 \quad . \tag{6.116}$$

Mit der Bezeichnung inkohärentes Gemisch soll ausgedrückt werden, daß p_i bei der Bestimmung des Erwartungswertes $\langle A \rangle$ einer physikalischen Größe A in einem gemischten Zustand die Wahrscheinlichkeit für die möglichen Werte dieser Größe in den reinem Zustand $|\psi_i\rangle$ bestimmt, d.h. daß die $\langle \psi_i | A | \psi_i \rangle$ berechnet werden müssen und die erhaltenen Größen mit den statistischen Gewichten p_i zu mitteln sind. Es ist dann

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle \quad . \tag{6.117}$$

Es ist üblich die gemischten Zustände durch den *Dichteoperator* oder *statistischen Operator*

$$\rho = \sum_i |\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i| \tag{6.118}$$

zu beschreiben. Es gilt dann

$$\langle A \rangle = \text{Sp } \rho A \qquad . \tag{6.119}$$

Die Berechnung der Spur ergibt

$$\text{Sp } \rho A \;\; = \;\; \sum_n \sum_i \langle n | \psi_i \rangle p_i \langle \psi_i | A | n \rangle =$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_n \sum_i p_i \langle\psi_i|A|n\rangle\langle n|\psi_i\rangle \\
&= \sum_i p_i \langle\psi_i|A|\psi_i\rangle \;=\; \langle A\rangle \quad , \qquad (6.120)
\end{aligned}
$$

wobei die $\{|n\rangle\}$ ein beliebiges vollständiges Orthonormalsystem bilden. Mit $A = \mathbb{1}$ folgt aus (6.119) die Normierungsbeziehung

$$
\text{Sp } \rho = 1 \quad . \qquad (6.121)
$$

Weiters folgt aus der Definition des Dichteoperators

$$
\rho^2 = \sum_i \sum_j p_i p_j |\psi_i\rangle\langle\psi_i|\psi_j\rangle\langle\psi_j| \overset{\text{i.a.}}{\neq} \rho \qquad (6.122)
$$

sowie

$$
\begin{aligned}
\text{Sp } \rho^2 &= \sum_n \sum_{i,j} \langle n|\psi_i\rangle p_i \langle\psi_i|\psi_j\rangle p_j \langle\psi_j|n\rangle \\
&= \sum_{i,j} \sum_n p_i p_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle\langle\psi_j|n\rangle\langle n|\psi_i\rangle \\
&= \sum_{i,j} p_i p_j \, |\langle\psi_i|\psi_j\rangle|^2 \leq \sum_i p_i \sum_j p_j \;=\; 1 \quad , \\
\text{Sp } \rho^2 &\leq 1 \quad . \qquad (6.123)
\end{aligned}
$$

Das Gleichheitszeichen in (6.123) gilt nur, wenn in (6.118) nur ein p_i von Null verschieden ist, d.h. wenn sich das System in einen reinen Quantenzustand befindet. Damit ein Dichteoperator ρ einen reinen Quantenzustand beschreibt ist es notwendig und hinreichend, daß

$$
\text{Sp } \rho^2 = 1 \qquad , \qquad \rho^2 = \rho \qquad (6.124)
$$

gilt. Andererseits beschreibt der Dichteoperator im allgemeinen einen gemischten Zustand für den Sp $\rho^2 < 1$, $\rho^2 \neq \rho$ gilt.

Der wesentliche Unterschied zwischen der intrinsischen quantenmechanischen Meßwahrscheinlichkeit und dem statistischen Charakter eines gemischten Zustands erscheint sehr klar, wenn wir den Mittelwert des Projektionsoperators $P = |m\rangle\langle m|$ in einem gemischten Zustand bilden. Es gilt

$$
\langle P\rangle = \text{Sp } P\rho = \text{Sp } (|m\rangle\langle m|\rho) = \sum_i p_i \, |\langle m|\psi_i\rangle|^2 = \sum_i p_i \, |c_m^i|^2 \quad . \qquad (6.125)
$$

Der Mittelwert $\langle P \rangle$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, bei einer Messung das System im Zustand $|m\rangle$ zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch die Summe über das Produkt aus der quantenmechanischen Meßwahrscheinlichkeit $|c_m^i|^2$ im Gemischzustand $|\psi_i\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit p_i, daß der reine Zustand $|\psi_i\rangle$ zum gemischten Zustand beiträgt.

Der Dichteoperator charakterisiert auch einen Zustand eines Systems, das Teil eines größeren Systems ist. Wir zeigen dies am Beispiel eines aus zwei Teilsystemen $1, 2$ mit den Zuständen $|1n\rangle, |2m\rangle$ bestehenden Gesamtsystems. Ein allgemeiner reiner Zustand im Produkt-Hilbert-Raum ist dann

$$|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} \, |1n\rangle |2m\rangle \quad , \tag{6.126}$$

und der dazugehörige Dichteoperator ist

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{n,m} \sum_{n',m'} c_{nm} c^*_{n'm'} \, |1n\rangle |2m\rangle\langle 1n'| \langle 2m'| \quad . \tag{6.127}$$

Wenn man Messungen durchführt, die nur das Teilsystem 1 betreffen, wenn also die der untersuchten Observablen entsprechenden Operatoren A nur auf die Zustände $|1n\rangle$ wirken, dann ist

$$\langle A \rangle = \mathrm{Sp}_1 \, \mathrm{Sp}_2 \, \, (\rho A) = \mathrm{Sp}_1 \, [(\mathrm{Sp}_2 \, \rho) A] \quad . \tag{6.128}$$

Es ist in diesem Fall der über das System 2 gemittelte Dichteoperator $\tilde{\rho}$

$$\tilde{\rho} = \mathrm{Sp}_2 \, \, \rho = \sum_{n,m} \sum_{n'} c_{nm} c^*_{n'm} |1n\rangle\langle 1n'| \tag{6.129}$$

zu berechnen. Dessen Quadrat ist

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}^2 &= \sum_{n,m} \sum_{n'} c_{nm} c^*_{n'm} \sum_{n_1,m_1} \sum_{n_1'} c_{n_1 m_1} c^*_{n_1' m_1} \, |1n\rangle\langle 1n'|1n_1\rangle\langle 1n_1'| \\ &= \sum_{n,n',n_1'} \left(\sum_m c_{nm} c^*_{n'm} \right) \left(\sum_{m_1} c_{n'm_1} c^*_{n_1' m_1} \right) \, |1n\rangle\langle 1n_1'| \quad . \end{aligned} \tag{6.130}$$

Im allgemeinen gilt $\tilde{\rho}^2 \neq \tilde{\rho}$. Nur wenn die c_{nm} die Form

$$c_{nm} = b_n d_m \quad \text{mit} \quad \sum_n |b_n|^2 = 1 \quad \text{und} \quad \sum_m |d_m|^2 = 1 \tag{6.131}$$

annehmen, ist $\tilde{\rho}^2 = \tilde{\rho}$. In diesem Fall ist

$$|\psi\rangle = \left(\sum_n b_n|1n\rangle\right)\left(\sum_m d_m|2m\rangle\right) \tag{6.132}$$

das direkte Produkt zweier reiner Quantenzustände in den Faktorräumen 1 und 2 und unter dieser Voraussetzung gilt auch

$$\mathrm{Sp}_1\ \tilde{\rho}^2 = \sum_{n,n'}\left(\sum_m c_{nm}c^*_{n'm}\right)\left(\sum_{m_1} c_{n'm_1}c^*_{nm_1}\right) = 1 \quad . \tag{6.133}$$

In allen anderen Fällen stellt $\tilde{\rho}$ den Dichteoperator eines gemischten Zustands dar. Obwohl sich das Gesamtsystem in einen reinen Zustand befindet, repräsentiert der Dichteoperator $\tilde{\rho}$, mittels dessen sich alle Erwartungswerte von nur das Teilsystem 1 betreffenden Observablen ergeben, einen gemischten Zustand.

Eine sehr wichtige Anwendung stellt der Dichteoperator eines sehr kleinen Systems dar, das sich mit der Umgebung (d.h. mit einem großen System) im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T, $\Theta = k_B T$, befindet. In diesem Fall kann man mit Hilfe des Dichteoperators die Mittelwerte beliebiger physikalischer Größen für ein *Gibbs'sches Ensemble* berechnen. Ein Gibbs'sches Ensemble ist ein Ensemble aus vielen identischen dynamischen Systemen, deren Quantenzustände Eigenzustände des Hamilton-Operators H, $(H-\epsilon_S)|\varphi_S\rangle = 0$, sind. Nach der statistischen Mechanik wird der Zustand des Systems durch eine inkohärente Überlagerung der Zustände mit den Energien ϵ_S mit dem Gewichtsfaktor (Boltzmann-Faktor)

$$f(\epsilon_S) = Z^{-1}(\Theta)\ \exp\left(-\frac{\epsilon_S}{\Theta}\right) \tag{6.134}$$

dargestellt. Der statistische Operator ρ ist daher durch

$$\rho = Z^{-1}(\Theta)\ \exp\left(-\frac{H}{\Theta}\right) \tag{6.135}$$

mit der Zustandssumme

$$Z(\Theta) = \mathrm{Sp}\ \left[\exp\left(-\frac{H}{\Theta}\right)\right] = \sum_s \exp\left(-\frac{\epsilon_S}{\Theta}\right) \tag{6.136}$$

gegeben. Die Normierungsbedingung $\mathrm{Sp}\ \rho = 1$ ist damit erfüllt. Mit der freien Energie $F = -\Theta\ \ln|Z(\Theta)|$ kann man den statistischen Operator auch als

$$\rho = \exp\left[(F-H)/\Theta\right] \tag{6.137}$$

schreiben. Der statistische Operator spielt in der Quantenstatistik eine ähnliche Rolle wie die Verteilungsfunktion in der klass. statistischen Mechanik.

Für die Bewegungsgleichung des Dichteoperators gilt im Schrödinger-Bild

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\rho = -\frac{i}{\hbar}[H,\rho] \quad , \tag{6.138}$$

wobei wir angenommen haben, daß die p_i nicht explizit von der Zeit abhängen.

Beweis: Mit

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_i\rangle = H\,|\psi_i\rangle \qquad , \qquad -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi_i| = \langle\psi_i|H$$

folgt

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = \sum_i\, p_i\left(|\dot{\psi}_i\rangle\langle\psi_i| + |\psi_i\rangle\langle\dot{\psi}_i|\right) = \frac{1}{i\hbar}\sum_i p_i\,(H\,|\psi_i\rangle\langle\psi_i| - |\psi_i\rangle\langle\psi_i|H) = \frac{1}{i\hbar}\,[H,\rho]\,. \tag{6.139}$$

Gl. (6.138) ist nicht mit der Bewegungsgleichung im Heisenberg-Bild zu verwechseln. Die zeitliche Veränderung des Erwartungswertes einer Meßgröße A in einem gemischten Zustand ist durch

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = -\frac{i}{\hbar}\mathrm{Sp}\;(A\,[H,\rho]) + \mathrm{Sp}\left(\left(\frac{\partial}{\partial t}A\right)\rho\right) \tag{6.140}$$

gegeben.

6.7 Anwendungen des Dirac-Formalismus

6.7.1 Der lineare harmonische Oszillator

Der eindimensionale harmonische Oszillator bietet ein einfaches Beispiel dafür, daß die Lösung quantenmechanischer Aufgaben nicht notwendig in einer speziellen Darstellung durchgeführt werden muß. Im Gegenteil können allgemeine, im abstrakten Hilbert-Raum gehaltene Rechnungen eleganter und instruktiver sein als der entsprechende Vorgang in einer speziellen Darstellung. Um die Notation zu vereinfachen, lassen wir im folgenden (wie zu Beginn des Kap. 3 angedeutet) die Kennzeichnung von Operatoren durch das Symbol ˆ weg, soweit Verwechslungen ausgeschlossen sind.

Wir wollen also die Eigenwerte des Operators (vgl. Abschnitt 2.4.5)

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\, x^2 \tag{6.141}$$

berechnen.

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, Besetzungszahloperatoren

H ist die Summe von Quadraten zweier Operatoren. Analog zu der Zerlegung $\alpha^2 + \beta^2 = (\alpha + i\beta)\,(\alpha - i\beta)$ ist die Definition zweier hermitesch adjungierter Operatoren a und $a^\dagger$ naheliegend:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\, x + \frac{i}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\, p \tag{6.142a}$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\, x - \frac{i}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\, p \quad . \tag{6.142b}$$

Unter der Berücksichtigung der bekannten Vertauschungsrelation $[x, p] = i\hbar$ ergibt sich damit für den Hamilton-Operator H die Darstellung

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad . \tag{6.143}$$

Für die Operatoren a und $a^\dagger$ finden wir die Vertauschungsrelation

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad . \tag{6.144}$$

Die Berechung des Eigenwertspektrums von H ist also äquivalent der Bestimmung der Eigenwerte des Operators

$$N = a^\dagger a \quad . \tag{6.145}$$

Dazu können wir ganz allgemein folgende Überlegungen anstellen:

(a) Aus Gl. (6.144) folgen die Vertauschungsrelationen

$$[N,a] = a^\dagger aa - aa^\dagger a = -[a,a^\dagger]\,a = -a \tag{6.146a}$$
$$[N,a^\dagger] = a^\dagger aa^\dagger - a^\dagger a^\dagger a = a^\dagger\,[a,a^\dagger] = a^\dagger \quad . \tag{6.146b}$$

(b) Daraus folgt, daß man die Operatoren a und $a^\dagger$ benützen kann, um ausgehend von einem gegebenen Eigenvektor von N weitere Eigenvektoren zu konstruieren. Aus der Eigenwertgleichung des Operators N

$$N\,|n\rangle = n\,|n\rangle \quad , \quad \langle n|n'\rangle = \delta_{nn'} \tag{6.147}$$

folgt

$$N\,(a|n\rangle) = aN\,|n\rangle - a|n\rangle = (n-1)\,(a|n\rangle) \tag{6.148a}$$

$$\|\,a|n\rangle\,\|^2 = \langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n|N|n\rangle = n \geq 0 \tag{6.148b}$$

und

$$N\,(a^\dagger\,|n\rangle) = a^\dagger N\,|n\rangle + a^\dagger|n\rangle = (n+1)\,(a^\dagger\,|n\rangle) \tag{6.148c}$$

$$\|\,a^\dagger|n\rangle\,\|^2 = \langle n|aa^\dagger\,|n\rangle = \langle n|(N+1)\,|n\rangle = n+1 \geq 0 \quad . \tag{6.148d}$$

Aus (6.148a), (6.148c) folgt, daß die Vektoren $a|n\rangle$ und $a^\dagger|n\rangle$ Eigenvektoren von N zu den EW $n-1$, bzw. $n+1$ sind.

Aus (6.148b) folgt insbesondere, daß der Operator N keine negativen Eigenwerte haben kann, da die Norm eines Vektors größer oder gleich Null sein muß.

(c) Wenn $n \neq 0$, dann gilt auch $a\,|n\rangle \neq 0$ und wir können den Operator a nochmals auf diesen Vektor anwenden.

$$
\begin{aligned}
a\Big| \qquad Na|n\rangle &= (n-1)\,a\,|n\rangle \\
aNa\,|n\rangle &= (n-1)\,a^2\,|n\rangle \\
(Na+a)\,a\,|n\rangle &= (n-1)\,a^2\,|n\rangle \\
Na^2\,|n\rangle &= (n-2)\,a^2\,|n\rangle \;\Rightarrow\; a^2|n\rangle \text{ ist EV von } N \text{ zum EW } n-2\,.
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\| a^2|n\rangle \|^2 &= \langle n|(a^\dagger)^2\,a^2|n\rangle = \langle n|(a^\dagger a^\dagger aa)|n\rangle \\
&= \langle n|(a^\dagger aa^\dagger a - a^\dagger a)|n\rangle \\
&= \langle n|(N^2-N)|n\rangle = n^2-n = n(n-1) \quad . \qquad (6.149)
\end{aligned}
$$

Daraus ergibt sich unmittelbar, daß n nur ganzzahlige positive Werte annehmen kann. Wäre der Eigenwert n nicht ganzzahlig und $[n]$ die kleinste ganze Zahl die größer als n ist, dann hätten wir

$$
\| a^{[n]}|n\rangle \|^2 = \langle n|(a^\dagger)^{[n]}\,a^{[n]}\,|n\rangle = n\,(n-1)\,\ldots\,(n-[n]+1) \quad , \qquad (6.150a)
$$

$$
N\,(a^{[n]}\,|n\rangle) = (n-[n])\,(a^{[n]}\,|n\rangle) \quad . \qquad (6.150b)
$$

$a^{[n]}\,|n\rangle$ wäre also Eigenvektor zu einem negativen Eigenwert ($(n-[n]) < 0$), im Widerspruch zu (6.148b). Das Eigenwertspektrum von N besteht also aus den nichtnegativen ganzen Zahlen. Wenn eine beliebige Zahl n Eigenwert ist, dann sind auch die Zahlen $n-1, n-2, \ldots, 1, 0$ Eigenwerte, wie die wiederholte Anwendung des Operators a auf den Eigenvektor $|n\rangle$ von N zum Eigenwert n ergibt. Insbesondere muß ein Eigenvektor $|0\rangle$ zum Eigenwert $n=0$ existieren für den

$$
a\,|0\rangle = 0 \qquad (6.151)
$$

gilt.

(d) Durch wiederholte Anwendung des Operators $a^\dagger$ auf den Vektor $|0\rangle$ können die Eigenvektoren zu allen positiven ganzzahligen Eigenwerten konstruiert werden. Aus (6.148c), (6.148d) folgt

$$
\begin{aligned}
N\,(a^\dagger)^n\,|0\rangle &= n\,(a^\dagger)^n\,|0\rangle \qquad (6.152a) \\
\| (a^\dagger)^n\,|0\rangle \|^2 &= n! \quad . \qquad (6.152b)
\end{aligned}
$$

Die normierten Eigenvektoren des Operators N sind daher gegeben durch

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad . \tag{6.153}$$

(e) Da H selbstadjungiert ist und ein rein diskretes Spektrum besitzt, bilden die EV $|n\rangle$, $n = 0, 1, 2, \ldots$, ein vollständiges Orthonormalsystem.

Der Hamilton-Operator des linearen harmonischen Oszillators hat also die nicht entarteten Eigenwerte

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})\,\hbar\omega \;, \qquad n \,\epsilon\, \mathbb{N}_0 \quad . \tag{6.154}$$

Für die Eigenvektoren gelten die Rekursionsformeln

$$a\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle \qquad , \qquad a^\dagger\,|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \quad . \tag{6.155}$$

Da $\hbar\omega$ gerade die Energie eines "Schwingungsquantums" (= Phonons) darstellt, sagt man auch, im Zustand $|n\rangle$ seien n Schwingungsquanten angeregt. Die Operatoren $a^\dagger$ ("Erzeugungsoperator") und a ("Vernichtungsoperator") erzeugen bzw. vernichten ein Schwingungsquantum (Phonon).

Von diesen allgemeinen Ergebnissen kann man sofort zu den speziellen Darstellungen übergehen. In der Energiedarstellung erhalten wir mit (vgl. (6.142a),(6.142b))

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,(a^\dagger + a) \;, \qquad p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\,(a^\dagger - a) \tag{6.156}$$

die Matrix-Darstellungen

$$H_{nn'} = \langle n|H|n'\rangle = (n + \tfrac{1}{2})\,\hbar\omega\,\delta_{nn'} \tag{6.157a}$$

$$\begin{aligned} x_{nn'} = \langle n|x|n'\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,\left[\langle n|a^\dagger|n'\rangle + \langle n|a|n'\rangle\right] = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,\left[\,\sqrt{n'+1}\,\delta_{n,n'+1} \;+\; \sqrt{n'}\,\delta_{n,n'-1}\right] \end{aligned} \tag{6.157b}$$

bzw. in voller Matrixschreibweise

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & & & \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & & \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \\ & 0 & \sqrt{3} & 0 & \sqrt{4} & \\ & & 0 & \sqrt{4} & 0 & \ddots \\ & & & 0 & \ddots & \end{pmatrix}$$

und

$$p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & & & \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & & \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & 0 & \\ & 0 & \sqrt{3} & 0 & -\sqrt{4} & \\ & & 0 & \sqrt{4} & 0 & \ddots \\ & & & 0 & \ddots & \end{pmatrix} \quad .$$

Für die Ortsdarstellung erhalten wir mit (6.142a), (6.142b) ausgehend von (6.151) und (6.153) ($\langle x|0\rangle = \psi_0(x)$ und $\langle x|n\rangle = \psi_n(x)$)

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\, x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\frac{d}{dx}\right) \psi_0(x) = 0 \tag{6.158a}$$

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\, x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\frac{d}{dx}\right)^n \psi_0(x) \quad . \tag{6.158b}$$

Die Integration der Differentialgleichung (6.158a) führt unmittelbar auf

$$\psi_0(x) = C\, \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \quad . \tag{6.159}$$

C wird aus der Normierungsbedingung bestimmt,

$$C = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \quad . \tag{6.160}$$

Die Rekursionsformel (6.158b) lautet mit $u = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x$

$$\psi_n(x) \;=\; \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\, \frac{1}{\sqrt{2^n\, n!}} \left(u - \frac{d}{du}\right)^n e^{-\frac{u^2}{2}} \quad . \tag{6.161}$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß Gl. (6.161) genau auf die Hermiteschen Polynome $H_n(u)$ führt (siehe Gln. (2.106) – (2.110) und Anhang A.1).

6.7.2 Freie Elektronen im Magnetfeld

Als weiteres Beispiel, das direkt an den eben eingeführten Formalismus anschließt, wollen wir freie Elektronen in einem äußeren Magnetfeld behandeln. Der Hamilton-Operator für geladene Teilchen in einem elektromagnetischen Feld ergibt sich durch Ersetzung des kanonischen Impulses durch den kinetischen Impuls, $\vec{p} \to \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$, als (vgl. Kap. 3.5.2, Gl. (3.100) ff)

$$H = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + i\frac{e\hbar}{mc}\vec{A}\vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2 + e\varphi. \tag{6.162}$$

Dabei haben wir für das Vektorpotential $\vec{A}$ die Coulomb-Eichung $\vec{\nabla}\vec{A} = 0$ angenommen. Es gilt

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{A} - \vec{\nabla}\varphi \quad , \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad . \tag{6.163}$$

In einem statischen Magnetfeld in z-Richtung ($\vec{B} \| z$-Achse, $\varphi = 0$) hat das Vektorpotential nur Komponenten senkrecht zu der z-Achse

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} \quad , \quad \vec{A} = \frac{B}{2}\begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix} \quad . \tag{6.164}$$

Der Hamilton-Operator kann daher in der Form

$$H = H_\perp + \frac{p_z^2}{2m} \tag{6.165}$$

geschrieben werden. Der transversale Anteil kann mit dem *kinetischen Impuls* $m\dot{\vec{r}} = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$ in der Form

$$H_\perp = \frac{m}{2}\left(\dot{x}^2 + \dot{y}^2\right) \tag{6.166}$$

geschrieben werden. p_z kommutiert selbstverständlich mit $\dot{x}$ und $\dot{y}$. Für die Komponenten des kinetischen Impulses gelten die Kommutator-Relationen

$$[x_i, m\dot{x}_j] = i\hbar\delta_{ij} \tag{6.167a}$$

$$\begin{aligned}[m\dot{x}_i, m\dot{x}_j] &= \left(p_i - \frac{e}{c}A_i\right)\left(p_j - \frac{e}{c}A_j\right) - \left(p_j - \frac{e}{c}A_j\right)\left(p_i - \frac{e}{c}A_i\right) \\ &= -\frac{e}{c}A_i p_j - \frac{e}{c}p_i A_j + \frac{e}{c}A_j p_i + \frac{e}{c}p_j A_i\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= -i\hbar\frac{e}{c}\left(-A_i\frac{\partial}{\partial x_j} - \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i}\right) - A_j\frac{\partial}{\partial x_i} + A_j\frac{\partial}{\partial x_i} + \left(\frac{\partial A_i}{\partial x_j}\right) + A_i\frac{\partial}{\partial x_j}\right) \\
&= i\hbar\frac{e}{c}\left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j}\right) \\
&= i\hbar\frac{e}{c}\epsilon_{ijk}\,B_k \qquad (6.167b)
\end{aligned}
$$

mit $B_k = \epsilon_{klm}\,\frac{\partial A_m}{\partial x_l}$. Man beachte $\epsilon_{ijk}\,\epsilon_{lmk} = \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}$.
Für $\vec{B}\|z$ gilt also

$$
[m\dot{x}, m\dot{y}] = i\hbar\frac{e}{c}B \quad . \qquad (6.168)
$$

Mit der Definition der Operatoren (beachte $e = -e_0$, $e_0 \ldots$ Elementarladung)

$$
\Pi_x = \frac{m\dot{x}}{\sqrt{\frac{e_0}{c}B}} \qquad\qquad \Pi_y = \frac{m\dot{y}}{\sqrt{\frac{e_0}{c}B}} \qquad (6.169)
$$

welche die kanonische Vertauschungsbeziehung

$$
[\Pi_x, \Pi_y] = i\hbar\frac{e}{e_0} = \frac{\hbar}{i} \qquad (6.170)
$$

erfüllen, erhält der Hamilton-Operator $H_\perp$ die Form

$$
H_\perp = \frac{1}{2}\frac{e_0 B}{mc}\left(\Pi_x^2 + \Pi_y^2\right) \quad . \qquad (6.171)
$$

Mit der Definition der *Zyklotronfrequenz* $\omega_c = \frac{e_0 B}{mc}$ und durch die Definition der Operatoren

$$
\begin{aligned}
a &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\Pi_y + i\Pi_x\right) \qquad (6.172a) \\
a^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\Pi_y - i\Pi_x\right) \qquad (6.172b)
\end{aligned}
$$

transformiert man $H_\perp$ auf die Standard-Form für den Hamilton-Operator des harmonischen Oszillators

$$
H_\perp = \hbar\omega_c\left(a^\dagger a + \tfrac{1}{2}\right) \quad . \qquad (6.173)
$$

Freie Elektronen in einem Magnetfeld haben also quantisierte Energieniveaus - sogenannte *Landau-Niveaus*

Abbildung 6.2:
Eindimensionale magnetische Teilbänder für freie Elektronen (Gl. (6.174b)) (a). Zylindrische Flächen konstanter Energie im $\vec{k}$-Raum für freie Elektronen im Magnetfeld. Die in der Abbildung gezeichneten Zylinderflächen enthalten zusammen jeweils gleich viele Elektronen wie die strichliert gezeichnete Fermi-Kugel (b).

$$E_n = \hbar\omega_c \left(n + \tfrac{1}{2}\right) \quad . \tag{6.174a}$$

Zusammen mit (6.166) ergibt sich für die Eigenwerte

$$E_{n,k_z} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left(n + \tfrac{1}{2}\right) \quad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots \quad . \tag{6.174b}$$

Diese Zustände sind bezüglich der z-Komponente des Impulses entartet. Die Energie des Elektrons setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der kräftefreien Bewegung in z-Richtung und der quantisierten Energie der oszillatorischen Bewegung in der dazu senkrechten Ebene. Abb. 6.2a zeigt die durch Gl. (6.174b) definierten eindimensionalen magnetischen Teilbänder für freie Elektronen im Magnetfeld. Ohne Magnetfeld sind die Elektronenzustände homogen im $\vec{k}$-Raum verteilt (siehe Kap. 4.1.1). Im Magnetfeld liegen die Zustände auf konzentrischen Zylindern (Abb. 6.2b).

Die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen lauten im Heisenberg-Bild

$$m\dot{\vec{r}} = \frac{i}{\hbar}[H, m\vec{r}] = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \tag{6.175a}$$

$$m\ddot{\vec{r}} = \frac{i}{\hbar}[H, m\dot{\vec{r}}] = \frac{e}{c}(\dot{\vec{r}} \times \vec{B}) \quad . \tag{6.175b}$$

Gl. (6.175b) folgt aus

$$\begin{aligned}
[m\dot{x}_i^2, m\dot{x}_j] &= \dot{x}_i(m\dot{x}_i m\dot{x}_j) - m\dot{x}_j m\dot{x}_i\dot{x}_i \\
&= \dot{x}_i m\dot{x}_j m\dot{x}_i - m\dot{x}_i m\dot{x}_j\dot{x}_i - 2i\hbar\frac{e}{c}\epsilon_{ijk}\,B_k\dot{x}_i \\
&= -2i\hbar\frac{e}{c}\epsilon_{ijk}\,\dot{x}_i B_k \quad . \qquad (6.176)
\end{aligned}$$

Die Beziehung (6.175b) ist gerade das quantenmechanische Analogon zur Newton-Gleichung mit Lorentz-Kraft. Für $\vec{B}\|z$ gilt also

$$m\ddot{x} = \frac{e}{c}\,\dot{y}B \qquad (6.177a)$$

$$m\ddot{y} = -\frac{e}{c}\,\dot{x}B \quad , \qquad (6.177b)$$

bzw. in einer Zwei-Komponenten Schreibweise $X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$

$$\ddot{X}(t) = -\omega_c\tau\dot{X}(t) \qquad (6.178)$$

mit $\tau = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, $\tau^2 = -\mathbb{1}$, $\tau^3 = -\tau = \tau^{-1}$, $\tau^4 = \mathbb{1}$. Durch Integration folgt

$$\dot{X}(t) = \exp(-\omega_c\tau t)\;\dot{X}(0) \qquad (6.179a)$$

$$X(t) = \xi + \omega_c^{-1}\tau\exp(-\omega_c\tau t)\;\dot{X}(0) \quad . \qquad (6.179b)$$

Man beachte, daß die Integrationskonstanten $\dot{X}(0)$, ξ in diesem Fall Operatoren sind. Mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung der Matrix-Exponentialfunktion kann man zeigen, daß

$$\dot{X}(t) = \exp(-\omega_c\tau t)\;\dot{X}(0) = (\cos(\omega_c t)\,\mathbb{1} - \sin(\omega_c t)\tau)\,\dot{X}(0) \qquad (6.180)$$

gilt. Mit $\tau^\dagger = -\tau$ folgt durch Quadrieren von (6.180)

$$\dot{X}^2(t) = \dot{X}^2(0) \qquad (6.181)$$

als Ausdruck der Energieerhaltung. Ebenso finden wir

$$(X(t) - \xi)^2 = \omega_c^{-2}\,\dot{X}^2(0) \qquad (6.182)$$

in völliger Analogie zur klassischen Lösung: Kreisbahnen senkrecht zur Feldrichtung mit dem Mittelpunkt $\xi = (\xi_x, \xi_y)$. Quantenmechanisch sind die $\xi_x,\ \xi_y$ Operatoren, die nicht miteinander vertauschbar sind. Aus $\xi = X - \omega_c^{-1}\tau\dot{X}$ folgt

$$[\xi_x, \xi_y] = i\,\frac{\hbar}{m\omega_c} \quad . \tag{6.183}$$

Im Gegensatz zur klassischen Lösung ist der Mittelpunkt der Kreisbahnen der freien Elektronen in einem homogenen Magnetfeld nicht scharf definiert, sondern der aus der Kommutator-Relation (6.183) folgenden quantenmechanischen Unschärfe unterworfen.

Kapitel 7

Spin, Addition von Drehimpulsen

7.1 Experimentelle Entdeckung des inneren Drehimpulses

Wir wollen zunächst kurz an den experimentellen Befund erinnern, der die Existenz eines Elektronenspins, also eines inneren Drehimpulses des Elektrons neben dem Bahndrehimpuls, deutlich macht. Denken wir etwa an den Stern-Gerlach Versuch: Ein Strahl von Wasserstoff-Atomen wird senkrecht zur Feldrichtung durch ein inhomogenes Magnetfeld gelenkt. Wenn wir uns das Wasserstoff-Atom nach dem Bohr'schen Atommodell aufgebaut denken, dann entspricht einem Elektron, das sich auf einer Kreisbahn mit dem Radius r um eine Fläche der Größe $f = \pi r^2$ bewegt, ein Kreisstrom vom Betrag $I = ev/2\pi r$. Nach der klassischen Elektrodynamik erzeugt dieser Kreisstrom ein magnetisches Dipolmoment senkrecht zur Bahnebene

$$\mu = \frac{If}{c} = \frac{evr}{2c} = \frac{eL}{2mc} \quad . \tag{7.1}$$

Dabei ist L der Betrag des Bahndrehimpulses und m die Masse des Elektrons. Die Energie der Wechselwirkung zwischen Dipol und Magnetfeld ist gegeben durch

$$E_w = -\vec{\mu}\vec{B} = -\frac{e}{2mc}\vec{L}\vec{B} \quad . \tag{7.2}$$

Die Kraft auf einen Dipol im inhomogenen Magnetfeld ist

$$\vec{K} = \vec{\nabla}(\vec{\mu}\vec{B}) = \frac{e}{2mc}\vec{\nabla}(\vec{L}\vec{B}) \quad . \tag{7.3}$$

Mit $B_z \gg B_x, B_y$ und $\frac{\partial B_z}{\partial z} \gg \frac{\partial B_z}{\partial x}, \frac{\partial B_z}{\partial y}$ gilt also

$$K_z \approx \frac{e}{2mc} L_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad . \tag{7.4}$$

Wie wir schon zu Beginn dieser Vorlesung besprochen haben, wäre also nach der klassischen Physik eine kontinuierliche Auffächerung des Atomstrahls zu erwarten. Im Experiment beobachtet man allerdings diskrete Teilstrahlen, was zunächst als Folge der Richtungsquantisierung des Bahndrehimpulses erscheint. Der klassische Ausdruck (7.4) wäre also durch den quantenmechanischen Eigenwert

$$\langle K_z \rangle = \frac{e}{2mc} \langle L_z \rangle \frac{\partial B_z}{\partial z} \tag{7.5}$$

zu ersetzen, wobei der Eigenwert der z-Komponente des Drehimpulses nach Kapitel 4.2 die Werte $m = -l, \ldots, l-1, l$ annehmen kann ($\langle L_z \rangle = \hbar m$).

Damit sollte aber bei Wasserstoff-Atomen im Grundzustand mit $l = 0$ der Erwartungswert $\langle K_z \rangle = 0$ sein und keine Aufspaltung des Atomstrahls zu beobachten sein. Tatsächlich beobachtet man aber eine Aufspaltung entsprechend einer ablenkenden Kraft der Größe

$$\langle K_z \rangle = \pm \frac{e\hbar}{2mc} \frac{\partial B_z}{\partial z} = \pm \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad . \tag{7.6}$$

($\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ ist dabei das Bohr'sche Magneton).

Zur Erklärung der Aufspaltung des Atomstrahls muß man also annehmen, daß *das Elektron einen "inneren Drehimpuls", Spin genannt, der Größe* $\frac{\hbar}{2}$ *besitzt,* verbunden mit einem gyromagnetischen Verhältnis $\frac{e}{mc}$. In einem Magnetfeld hat der Spin zwei diskrete Einstellungsmöglichkeiten mit den Werten $+\frac{\hbar}{2}$ und $-\frac{\hbar}{2}$.

Weitere experimentelle Hinweise auf den Spin des Elektrons kommen von der Feinstruktur der Atome und dem anomalen Zeeman-Effekt. Auch andere Elementarteilchen wie das Proton und das Neutron haben einen Spin $\frac{\hbar}{2}$, allerdings mit einem wesentlich kleineren magnetischen Moment.

7.2 Beschreibung des Spins in der Quantenmechanik

Wir müssen jetzt eine mathematische Beschreibung für einen Drehimpuls der Größe $\frac{\hbar}{2}$ finden. In Kap. 4.1 haben wir Drehimpulse durch Differentialoperatoren und ihre Eigenfunktionen durch Funktionen der Koordinaten dargestellt. Die direkte Verallgemeinerung dieser Darstellung stößt allerdings auf Schwierigkeiten.
Wir wenden uns daher einer Matrizendarstellung zu. Die Grundlagen dafür haben wir bereits in Kapitel 4.2 geschaffen als wir mit einer algebraischen Methode, die nur Vertauschungsrelationen der Drehimpulsoperatoren benützt, deren Eigenwertspektrum untersucht haben.

Ausgangspunkt waren die Vertauschungsrelationen

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k \tag{7.7a}$$
$$[\vec{J}^2, J_i] = 0 \qquad \text{mit} \quad \vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \tag{7.7b}$$

für die Komponenten und das Betragsquadrat eines beliebigen Drehimpulsoperator $\vec{J}$. (Wir verwenden hier das Symbol $\vec{J}$ um anzudeuten, daß es sich entweder um einen Bahndrehimpuls $\vec{L}$, einen Spin $\vec{S}$ oder einen Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ handeln kann). Die Ergebnisse können wir im Dirac-Formalismus wie folgt formulieren:

(1) Die Eigenvektoren eines Operators $\vec{J}^2$ spannen einen Vektorraum $\mathcal{R}_j$ auf, der durch eine Zahl j charakterisiert ist, die einen der folgenden Werte haben kann

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots \quad . \tag{7.8}$$

(2) Zu jedem dieser möglichen Werte von j gehört ein Satz von $2j+1$ orthogonalen Basisvektoren, d.h. der Raum $\mathcal{R}_j$ ist $(2j+1)$-dimensional. Als Basisvektoren können wir die Eigenvektoren $|j,m\rangle$ der Operatoren $\{\vec{J}^2, J_z\}$ wählen.

(3) Die möglichen Werte von m sind gegeben durch

$$m = j, j-1, \ldots, -j+1, -j \quad . \tag{7.9}$$

(4) Damit gilt

$$\vec{J}^2|j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j,m\rangle \tag{7.10a}$$
$$J_z|j,m\rangle = \hbar m|j,m\rangle \quad . \tag{7.10b}$$

Wenn ein Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ und in ihm drei Operatoren gegeben sind, die die Relationen (7.7a), (7.7b) erfüllen, dann müssen wir uns fragen, welche der durch (7.10a), (7.10b) definierten möglichen Darstellungen nun wirklich auftreten. Anders formuliert: Der Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ ist zu zerlegen in Unterräume, die jeweils einem Vektorraum $\mathcal{R}_j$ isomorph sind. Im Kapitel 4 haben wir den Hilbert-Raum der quadrat-integrablen Funktionen und in ihm die explizit durch

$$L_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

usw. definierten Bahndrehimpulsoperatoren betrachtet. In diesem Fall treten nur die Darstellungen zu ganzzahligen Werten von j auf, die Quantenzahlen des Bahndrehimpulsoperators können also nur die Werte $l = 0, 1, 2, \ldots$ annehmen. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß die Eigenwerte des Operators $L_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ ganzzahlige Vielfache von $\hbar$ sein müssen. Dies folgt aus der Bedingung, daß die Eigenfunktionen von L_z periodisch in φ mit der Periode 2π sind. Eine Drehung um 2π um eine feste Achse führt einen dreidimensionalen Raum in sich selbst über.

Für die quantenmechanische Beschreibung des Spins brauchen wir eine Darstellung der Drehimpulsoperatoren zu $j = \frac{1}{2}$. Der allgemeinste Vektor des Raums $\mathcal{R}_{\frac{1}{2}}$ kann in der Schreibweise der Gl. (7.10b) als

$$\alpha|\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle + \beta|\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle$$

geschrieben werden. Stattdessen können wir auch einen zweikomponentigen Spaltenvektor

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad ,$$

Spinor genannt, einführen. Die Basisvektoren sind dann durch die Spinoren

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

gegeben. Gesucht ist nun eine Abbildung der Spinoperatoren auf zweireihige Matrizen. Die Spinoperatoren genügen den Vertauschungsrelationen (vgl. (4.52) bis (4.54), (4.59) bis (4.61))

$$\begin{array}{rcll} [S_i, S_j] & = & i\hbar\epsilon_{ijk}S_k & \\ [\vec{S}^2, S_i] & = & 0 & \text{mit} \quad \vec{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \\ [S_z, S_\pm] & = & \pm\hbar S_\pm & \text{mit} \quad S_\pm = S_x \pm iS_y \\ [S_+, S_-] & = & 2\hbar S_z \quad . & \end{array} \tag{7.11}$$

Wie für den Bahndrehimpuls die Operatoren $L_\pm$, so führen die Operatoren $S_\pm$ einen Eigenvektor mit gegebenen m in einen Eigenvektor mit $m+1$ bzw. $m-1$ über:

$$\begin{aligned} S_+|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle \\ S_-|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle \\ S_+|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle &= 0 \\ S_-|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle &= 0 \quad . \end{aligned} \tag{7.12}$$

Aus Gl. (7.10a), (7.10b) mit $j=\frac{1}{2}$ und (7.12) leitet man leicht die Matrixdarstellungen

$$S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad S_+ = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_- = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.13}$$

ab. Es gilt also

$$\begin{aligned} S_z\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ S_z\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ S_+\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ S_+\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

usw. Mit $S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$, $S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)$ folgt weiter

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \qquad S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad . \tag{7.14}$$

Durch die Definition

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} \tag{7.15}$$

führt man die *Pauli-Matrizen* $\vec{\sigma}$ ein. Nach (7.13) und (7.14) sind diese explizit durch

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{7.16}$$

gegeben. Die Pauli Matrizen erfüllen die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\sigma_j^2 &= \mathbb{1} && (7.17a)\\
[\sigma_i, \sigma_j] &= 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k && (7.17b)\\
\{\sigma_i, \sigma_j\} &= 0 && (7.17c)\\
\sigma_i\sigma_j &= -\sigma_j\sigma_i = i\sigma_k && (7.17d)\\
\sigma_x\sigma_y\sigma_z &= i\mathbb{1} && (7.17e)\\
\sigma_j^\dagger &= \sigma_j && (7.17f)\\
\text{Sp } \sigma_j &= 0 && (7.17g)\\
\text{Det } \sigma_j &= -1 \quad . && (7.17h)
\end{aligned}$$

In (7.17d) müssen dabei die Indices i, j, k eine gerade Permutation von $1, 2, 3$ sein.

7.3 Räumliche Freiheitsgrade und Spin, Pauli-Gleichung

Der Spin eines Elektrons ist ein zusätzlicher ("innerer") Freiheitsgrad, der unabhängig von den räumlichen Freiheitsgraden ist. Spin und Ort (bzw. Impuls) können also gleichzeitig und unabhängig voneinander scharfe Werte haben. Die entsprechenden Operatoren kommutieren:

$$[\vec{S},\vec{r}\,]=0 \qquad [\vec{S},\vec{p}\,]=0 \qquad [\vec{S},\vec{L}\,]=0 \tag{7.18}$$

Nach Kap. 3.4 wird eine Menge von untereinander vertauschbarer Operatoren als ein vollständiger Satz von Observablen bezeichnet, wenn das gemeinsame System von Eigenfunktionen nicht mehr entartet ist. Bisher hatten wir implizit vorausgesetzt, daß die Ortskoordinaten x, y, z eines Elektrons einen solchen vollständigen Satz bilden. Nun finden wir, daß eine weitere Observable, eine Komponente des Spins, mit den Ortskomponenten vertauscht. Wir müssen daher nun postulieren:

> *Die Komponenten x, y, z des Ortsoperators und eine Komponente des Spinoperators (etwa S_z) bilden einen vollständigen Satz vertauschbarer Observablen des Elektrons (Protons, Neutrons).*

Bisher sind keine physikalischen Ergebnisse bekannt, die diesem Postulat widersprechen.

7.3.1 Zustände im Produktraum

Der Zustandsvektor eines Elektrons kann aus den direkten Produkten von Orts- und Spineigenvektoren aufgebaut werden. Mit den Abkürzungen $|\uparrow\rangle = |\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$, $|\downarrow\rangle = |\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$ können wir die Basisvektoren als $|\vec{r}\rangle|\uparrow\rangle$ und $|\vec{r}\rangle|\downarrow\rangle$ schreiben. Ein allgemeiner Zustand ist eine Superposition derartiger Zustände und durch

$$|\Psi\rangle = \int d^3r\ [\psi_+(\vec{r})|\vec{r}\rangle|\uparrow\rangle + \psi_-(\vec{r})|\vec{r}\rangle|\downarrow\rangle] \tag{7.19}$$

gegeben. Die Projektionen auf Orts- und Spineigenzustände sind

$$\langle\vec{r}|\Psi\rangle = \psi_+(\vec{r})|\uparrow\rangle + \psi_-(\vec{r})|\downarrow\rangle \tag{7.20}$$

und

$$\langle\uparrow|\langle\vec{r}|\Psi\rangle = \psi_+(\vec{r}) \qquad \langle\downarrow|\langle\vec{r}|\Psi\rangle = \psi_-(\vec{r}) \quad . \tag{7.21}$$

Die Funktionen $|\psi_\pm(\vec{r})|^2$ geben die Wahrscheinlichkeitsdichten an, am Ort $\vec{r}$ ein Teilchen mit einem Spin in positiver (negativer) z-Richtung zu finden.

Die Komponenten $\psi_\pm(\vec{r})$ können wir auch zu einen zweikomponentigen Spinor zusammenfassen

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \qquad \text{mit} \quad \begin{array}{rclcl} \psi_+(\vec{r}) & = & \langle\vec{r}|\langle\uparrow|\Psi\rangle & = & \langle\vec{r},+|\Psi\rangle \\ \psi_-(\vec{r}) & = & \langle\vec{r}|\langle\downarrow|\Psi\rangle & = & \langle\vec{r},-|\Psi\rangle \end{array} \quad . \tag{7.22}$$

Die Vollständigkeitsrelation im Produktraum ist dann gegeben durch

$$\mathbb{1} = \sum_{s_z=+,-} \int d^3r\, |\vec{r},s_z\rangle\langle\vec{r},s_z| = \int d^3r\, |\vec{r},+\rangle\langle\vec{r},+| + \int d^3r\, |\vec{r},-\rangle\langle\vec{r},-| \quad . \tag{7.23}$$

Die Entwicklung eines beliebigen Zustandsvektors in dieser Basis ist dann durch

$$|\Psi\rangle = \sum_{s_z} \int d^3r\, |\vec{r},s_z\rangle\langle\vec{r},s_z|\Psi\rangle = \int d^3r\, \left[\psi_+(\vec{r})|\vec{r},+\rangle + \psi_-(\vec{r})|\vec{r},-\rangle\right] \tag{7.24}$$

gegeben. Mit dieser Notation wird das Skalarprodukt zweier Zustandsvektoren zu

$$\begin{aligned} \langle\Psi|\Phi\rangle &= \sum_{s_z} \int d^3r\, \langle\Psi|\vec{r},s_z\rangle\langle\vec{r},s_z|\Phi\rangle \\ &= \int d^3r\, \left[\psi_+^*(\vec{r})\varphi_+(\vec{r}) + \psi_-^*(\vec{r})\varphi_-(\vec{r})\right] \quad . \end{aligned} \tag{7.25}$$

7.3.2 Operatoren im Produktraum

In dieser Darstellung ist mit jedem linearen Operator A eine 2×2 Matrix $[A]$ verbunden. Wir verwenden im folgenden die eckige Klammer, um Operatoren im Produktraum von Operatoren im Bahn-Hilbert-Raum oder im Spin-Hilbert-Raum zu unterscheiden

So ergibt etwa die Anwendung des Operators $[S_+]$ (Gl. (7.13)) auf einen durch die Entwicklung (7.24) beschriebenen Zustand gerade

$$\begin{aligned} [S_+]\,|\Psi\rangle &= S_+ \int d^3r\, \left[\psi_+(\vec{r})|\vec{r},+\rangle + \psi_-(\vec{r})|\vec{r},-\rangle\right] \\ &= \hbar \int d^3r\, \psi_-(\vec{r})|\vec{r},+\rangle \quad , \end{aligned} \tag{7.26}$$

da der Operator S_+ die $|\vec{r},+\rangle$ vernichtet und $|\vec{r},-\rangle$ in $|\vec{r},+\rangle$ transformiert. Dies entspricht gerade der Matrixmultiplikation des Spinors mit der Matrix für S_+

$$[S_+]\,|\Psi\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \psi_-(\vec{r}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad . \tag{7.27}$$

Operatoren im Hilbert-Raum der räumlichen Freiheitsgrade ("Bahn-Hilbert-Raum") lassen den Index s_z der Basisvektoren unverändert, ihre 2×2 Matrixdarstellung im Produktraum ist daher proportional der Einheitsmatrix, zum Beispiel

$$[x] = \begin{pmatrix} x & 0 \\ 0 & x \end{pmatrix} \qquad [p_x] = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \quad . \tag{7.28}$$

Die allgemeinsten Operatoren im Produktraum sind 2×2 Matrizen, deren Matrixelemente Differentialoperatoren sind. So gilt etwa:

$$[L_z S_z] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \tag{7.29}$$

und

$$\begin{aligned} [\vec{S}\vec{p}] &= \frac{\hbar}{2}(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) \\ &= \frac{\hbar^2}{2i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y} & -\frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \quad . \end{aligned} \tag{7.30}$$

Mit

$$[S_z]|\Psi\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ -\psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \tag{7.31}$$

erhalten wir für den Erwartungswert der z-Komponente des Spinoperators

$$\langle\Psi|[S_z]|\Psi\rangle = \frac{\hbar}{2} \int d^3r \, \left[|\psi_+(\vec{r})|^2 - |\psi_-(\vec{r})|^2\right] \quad . \tag{7.32}$$

7.3.3 Schrödinger-Gleichung für Teilchen mit Spin

Wie zu Beginn dieses Kapitels diskutiert, ist mit dem Bahndrehimpuls $\vec{L}$ ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu}_{Bahn} = \frac{e}{2mc}\vec{L} \tag{7.33}$$

verbunden. Es gibt aber keinen Anlaß anzunehmen, daß das magnetische Moment auf Grund des Eigendrehimpulses (Spins) im gleichen Verhältnis steht wie in Gl. (7.33). Man schreibt deshalb

$$\vec{\mu}_{Spin} = g\frac{e}{2mc}\vec{S} \quad . \tag{7.34}$$

wobei g der *Landé-Faktor* oder *gyromagnetische Faktor* ist. Der experimentelle Befund (Stern-Gerlach Versuch, Zeeman-Effekt) legt einen Wert $g = 2$ nahe, exakt folgt der Wert für g aus der relativistischen Wellengleichung für Fermionen (der Dirac-Gleichung). Mit (7.33) und (7.34) finden wir, daß der Hamilton-Operator für ein Elektron in einem äußeren Magnetfeld $\vec{B}$ durch

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \mu_B \left(\frac{\vec{L}}{\hbar} + \vec{\sigma} \right) \vec{B} \tag{7.35}$$

gegeben ist. Dabei haben wir $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{Bahn} + \vec{\mu}_{Spin} = \frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})$ und $\mu_B = \frac{\hbar e}{2mc}$ gesetzt. μ_B ist das Bohr'sche Magneton. Die Schrödinger-Gleichung $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle$ lautet in einer Spinor Formulierung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r},t) \\ \psi_-(\vec{r},t) \end{pmatrix} = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\vec{r}) + \frac{\mu_B}{\hbar}\vec{L}\vec{B} \right) \mathbb{1} + \mu_B \vec{\sigma}\vec{B} \right] \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r},t) \\ \psi_-(\vec{r},t) \end{pmatrix} \quad . \tag{7.36}$$

Diese nichtrelativistische Gleichung nennt man auch die *Pauli-Gleichung*. In der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung treten also zusätzliche Terme auf, wenn Spinabhängige Anteile im Hamilton-Operator berücksichtigt werden. Solange diese jedoch näherungsweise vernachlässigt werden, spaltet die Pauli-Gleichung (7.36) in zwei identische nicht gekoppelte Gleichungen

$$H_0\psi_+(\vec{r}) = E\,\psi_+(\vec{r}) \tag{7.37a}$$
$$H_0\psi_-(\vec{r}) = E\,\psi_-(\vec{r}) \tag{7.37b}$$

der im Kapitel 4 behandelten Form auf. Nur beim Entartungsgrad der Eigenwerte ist der Spin zu berücksichtigen.

7.4 Dichteoperator für Spinzustände, Polarisation

Bei der Untersuchung der Streuung von Teilchen mit Spin müßte der einfallende Teilchenstrahl polarisiert sein, d.h. die Gesamtheit der einfallenden Teilchen müßte sich in einem reinen Spinzustand befinden. Weiters müßte an den gestreuten Teilchen eine Messung des Spins durchgeführt werden. Im allgemeinen mißt man aber nur die Verteilung der gestreuten Teilchen über den Raumwinkel, der Spin der einfallenden Teilchen wird nicht untersucht.

Wenn für den einfallenden Teilchenstrahl bezüglich des Spins ein gemischter Zustand vorliegt, dann beschreiben wir dies am besten durch einen statistischen Operator. Der allgemeinste Dichteoperator im Spinraum ist gegeben durch

$$\rho = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \vec{b}\vec{\sigma}) \quad , \tag{7.38}$$

da jede 2×2 Matrix als Linearkombination der Einheitsmatrix und der Paulimatrizen dargestellt werden kann und Sp $\mathbb{1} = 2$ und Sp $\sigma_i = 0$ gilt. Legt man den Vektor $\vec{b}$ in die z-Richtung, dann gilt in Matrixschreibweise

$$\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+b & 0 \\ 0 & 1-b \end{pmatrix} \quad , \tag{7.39a}$$

bzw.

$$\rho = |\uparrow\rangle\frac{1+b}{2}\langle\uparrow| \; + \; |\downarrow\rangle\frac{1-b}{2}\langle\downarrow|. \tag{7.39b}$$

$\frac{1}{2}(1 \pm b)$ ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Spinzustand $|\uparrow\rangle$ bzw. $|\downarrow\rangle$ zu finden, denn es gilt (beachte Sp $\sigma_i\sigma_j = 2\delta_{ij}$)

$$\langle\sigma_i\rangle = \text{Sp } \rho\sigma_i = \text{Sp } \left[\frac{1}{2}(1 + b_j\sigma_j)\sigma_i\right] = b_i \quad . \tag{7.40}$$

Der Mittelwert von $\vec{\sigma}$ ist also gerade $\vec{b}$, der Polarisationsgrad ist durch $b = |\vec{b}|$ bestimmt. $b = 0$ repräsentiert einen unpolarisierten Strahl und der reine Spinzustand mit $b = \pm 1$ einen vollständig polarisierten Strahl. Es gilt

$$\rho^2 = \frac{1}{4}(\mathbb{1} + 2\vec{\sigma}\vec{b} + (\vec{\sigma}\vec{b})(\vec{\sigma}\vec{b})) = \frac{1}{2}\left(\frac{1+b^2}{2}\mathbb{1} + \vec{\sigma}\,\vec{b}\right) \tag{7.41}$$

und $\rho^2 = \rho$ für $b = \pm 1$. Dabei haben wir die Beziehungen

$$\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij}\mathbb{1} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k \tag{7.42}$$

$$(\vec{\sigma}\vec{a})(\vec{\sigma}\vec{b}) = (\vec{a}\vec{b})\mathbb{1} + i\vec{\sigma}(\vec{a} \times \vec{b}) \tag{7.43}$$

verwendet (vgl. (7.17a)-(7.17d)).

7.5 Symmetrie und Spin

Bereits in Kapitel 3.6 sind wir kurz auf den Zusammenhang zwischen den Symmetrie-Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems und seinen physikalischen Eigenschaften eingegangen. Wir haben gezeigt, daß die Impulserhaltung für ein freies Teilchen eine Folge der Homogenität des Raumes (also der Translationsinvarianz des Hamilton-Operators) ist. In Kapitel 4.2 haben wir weiters gezeigt, daß für ein rotationssymmetrisches System der Drehimpuls eine Erhaltungsgröße ist. Hier wollen wir die Rolle der Symmetrie in der Quantenmechanik noch etwas eingehender diskutieren und vor allem auch den Spin eines Teilchens in unsere Überlegungen einbeziehen.

7.5.1 Räumliche und zeitliche Verschiebungen

Wir betrachten zunächst eine Verschiebung eines physikalischen Systems, dessen Zustand durch den Ket $|\alpha\rangle$ oder die Wellenfunktion $\psi_\alpha(\vec{r})$ beschrieben wird, von $\vec{r}$ nach $\vec{r}+\vec{\rho}$. Diese Verschiebung ändert den Zustand des Systems von $|\alpha\rangle$ nach $|\alpha'\rangle$, bzw. von $\psi_\alpha(\vec{r})$ nach $\psi_{\alpha'}(\vec{r})$ so daß gilt:

$$\psi_{\alpha'}(\vec{r}+\vec{\rho}) = \psi_\alpha(\vec{r}) \quad \text{oder } (\vec{r} \to \vec{r}-\vec{\rho}) \quad \psi_{\alpha'}(\vec{r}) = \psi_\alpha(\vec{r}-\vec{\rho}) \quad . \tag{7.44}$$

Da die Normierung der Wellenfunktion erhalten bleiben muß, wird dieser Übergang durch eine unitäre Transformation $T(\vec{\rho})$ beschrieben. Es gilt

$$T(\vec{\rho})\,|\alpha\rangle = |\alpha'\rangle \;, \quad \text{bzw.}\,, \quad \mathcal{T}(\vec{\rho})\,\psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_{\alpha'}(\vec{r}) \tag{7.45}$$

und mit (7.44)

$$\mathcal{T}(\vec{\rho})\,\psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_\alpha(\vec{r}-\vec{\rho}) \quad . \tag{7.46}$$

In Gl. (7.45) schreiben wir dabei den wellenmechanischen Funktionaloperator $\mathcal{T}$ mit geschwungenen Symbolen, um ihn vom Operator T im Hilbertraum zu unterscheiden. Den Operator $T(\vec{\rho})$ bezeichnen wir als *Translationsoperator*. Um den Translationsoperator zu berechnen, betrachten wir eine infinitesimale Verschiebung $d\vec{\rho}$. Durch eine Taylor-Entwicklung der rechten Seite von Gl. (7.46) finden wir

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(d\vec{\rho})\,\psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_\alpha(\vec{r}-d\vec{\rho}) &= \psi_\alpha(\vec{r}) - d\vec{\rho}\,\vec{\nabla}\psi_\alpha(\vec{r}) + \ldots \\ &\approx \left(1 - d\vec{\rho}\,\vec{\nabla}\right)\psi_\alpha(\vec{r}) = \\ &= \left(1 - \frac{i}{\hbar}d\vec{\rho}\,\vec{p}\right)\psi_\alpha(\vec{r}) \quad . \end{aligned} \tag{7.47}$$

Für eine infinitesimale Translation ist der Translationsoperator $T(d\vec{\rho})$ gegeben durch

$$T(d\vec{\rho}) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} d\vec{\rho}\,\vec{p} \quad . \tag{7.48}$$

Für eine Translation um einen endlichen Vektor $\vec{\rho}$ müssen wir die Taylor-Reihe aufsummieren und es folgt

$$T(\vec{\rho}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\vec{\rho}\,\vec{p}\right) \quad . \tag{7.49}$$

Der physikalische Zustand eines translationsinvarianten Systems wird durch die räumliche Verschiebung nicht geändert. Der Ket $|\alpha'(t)\rangle$ genügt derselben Schrödingergleichung wie $|\alpha(t)\rangle$, also gilt

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha(t)\rangle = H|\alpha(t)\rangle \tag{7.50a}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha'(t)\rangle = H|\alpha'(t)\rangle \quad . \tag{7.50b}$$

Unter Beachtung von

$$T|\alpha(t)\rangle = |\alpha'(t)\rangle \tag{7.51a}$$

$$T^\dagger|\alpha'(t)\rangle = |\alpha(t)\rangle \tag{7.51b}$$

erhalten wir somit aus (7.50b)

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left(T|\alpha(t)\rangle\right) = HT|\alpha(t)\rangle \tag{7.52}$$

oder

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha(t)\rangle = T^\dagger HT|\alpha(t)\rangle \quad . \tag{7.53}$$

Aus dem Vergleich von (7.53) mit (7.50a) erhalten wir

$$T^\dagger HT = H \tag{7.54}$$

oder

$$[H,T] = 0 \quad . \tag{7.55}$$

Diese Relation ist äquivalent zu

$$[H, \vec{p}] = 0 \quad , \tag{7.56}$$

da der Translationsoperator von dem Impulsoperator erzeugt wird. *In einem translationsinvarianten System ist der Gesamtimpuls $\vec{p}$ eine Erhaltungsgröße.*

Eine ähnliche Argumentation läßt sich auch für *zeitliche Verschiebungen*

$$|\alpha'(t-\tau)\rangle = |\alpha(t)\rangle \tag{7.57}$$

durchziehen. Man findet unmittelbar, daß der unitäre Operator $S(\tau)$ der $|\alpha\rangle$ in $|\alpha'\rangle$ überführt

$$S(\tau)|\alpha(t)\rangle = |\alpha'(t)\rangle \tag{7.58}$$

durch

$$S(\tau) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H\tau\right) \tag{7.59}$$

gegeben ist, wenn H nicht von der Zeit abhängt. Trivialerweise gehorcht $|\alpha'(t)\rangle$ derselben Schrödinger-Gleichung wie $|\alpha(t)\rangle$.

7.5.2 Räumliche Drehungen

Im nächsten Schritt betrachten wir Drehungen eines physikalischen Systems im Raum (vgl. Kapitel 4.2). Wir beschreiben eine Drehung, die den Vektor $\vec{r}$ in einen Vektor $\vec{r}\,'$ überführt, durch einen linearen Operator D im $\mathbb{R}^3$, $\vec{r}\,' = D\vec{r}$. Die Wellenfunktion wird durch die Drehung von $\psi_\alpha(\vec{r})$ nach $\psi_{\alpha'}(\vec{r})$ geändert, es gilt entsprechend (7.44)

$$\psi_{\alpha'}(\vec{r}\,') = \psi_{\alpha'}(D\vec{r}) = \psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_\alpha(D^{-1}\vec{r}\,') \quad . \tag{7.60}$$

Für eine infinitesimale Drehung um $\delta\varphi$ (Drehachse $\vec{e}$) gemäß

$$\vec{r}\,' = \vec{r} + (\vec{e} \times \vec{r})\,\delta\varphi \tag{7.61}$$

ist der Drehoperator D offensichtlich durch die Matrix

$$D = \begin{pmatrix} 1 & -\delta\varphi\, e_z & \delta\varphi\, e_y \\ \delta\varphi\, e_z & 1 & -\delta\varphi\, e_x \\ -\delta\varphi\, e_y & \delta\varphi\, e_x & 1 \end{pmatrix} \tag{7.62}$$

gegeben. Die entsprechende Transformation der Wellenfunktion wird durch den unitären Operator $R(\vec{e},\delta\varphi)$ im Hilbert-Raum beschrieben

$$\mathcal{R}(\vec{e},\delta\varphi)\psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_{\alpha'}(\vec{r}) \quad \text{oder} \quad R(\vec{e},\delta\varphi)|\alpha\rangle = |\alpha'\rangle \quad . \tag{7.63}$$

Gl. (7.63) und (7.60) ergeben zusammen in einer Taylor-Entwicklung

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\vec{e},\delta\varphi)\,\psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_\alpha(D^{-1}\vec{r}) &= \psi_\alpha(\vec{r}-(\vec{e}\times\vec{r})\delta\varphi) \\ &= \psi_\alpha(\vec{r}) - \delta\varphi(\vec{e}\times\vec{r})\vec{\nabla}\,\psi_\alpha(\vec{r}) + \ldots \\ &\approx \left(1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi(\vec{e}\times\vec{r})\vec{p}\right)\psi_\alpha(\vec{r}) = \\ &= \left(1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi\,\vec{e}\,\vec{L}\right)\psi_\alpha(\vec{r}) \end{aligned} \tag{7.64}$$

mit dem Drehimpulsoperator $\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p}$. Der Rotationsoperator, der die Änderung des Zustandsvektors bei einer infinitesimalen Drehung des Koordinatensystems beschreibt, ist also durch

$$R(\vec{e},\delta\varphi) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\delta\varphi\,\vec{e}\,\vec{L} \tag{7.65}$$

gegeben. Für einen endlichen Winkel finden wir durch Aufsummieren der Taylor-Reihe in (7.64)

$$R(\vec{e},\varphi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varphi\,\vec{e}\,\vec{L}\right) \quad . \tag{7.66}$$

Für Vektoren im Zustandsraum lautet das Transformationsgesetz also

$$|\psi'\rangle = R(\vec{e},\varphi)|\psi\rangle \tag{7.67}$$

oder für die Wellenfunktion formuliert

$$\psi'(\vec{r}) = \mathcal{R}(\vec{e},\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(D^{-1}\vec{r}) \quad . \tag{7.68}$$

Wir suchen nun das entsprechende Transformationsgesetz für quantenmechanische Operatoren. Wir erwarten, daß physikalische Gesetzmäßigkeiten invariant unter Drehungen des Koordinatensystems sind. Die Eigenwertgleichung

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle \tag{7.69}$$

lautet in den transformierten Größen

$$A'|n'\rangle = a_n|n'\rangle \quad . \tag{7.70}$$

Benützen wir das Transformationsgesetz für Zustandsvektoren (7.67) dann gilt

$$AR|n\rangle = a_n R|n\rangle \quad . \tag{7.71}$$

Nach der Multiplikation mit $R^\dagger$ und Vergleich mit (7.69) finden wir

$$R^\dagger A' R = A \tag{7.72a}$$

oder die dazu inverse Transformation

$$A' = RAR^\dagger \quad . \tag{7.72b}$$

Nach ihren Transformationseigenschaften können wir Skalar- und Vektoroperatoren definieren.

Skalare Operatoren

Ein skalarer Operator S ist invariant unter Drehungen

$$S' = RSR^\dagger = S \quad . \tag{7.73}$$

Aus Gl. (7.73) folgt unmittelbar

$$[R, S] = 0 \quad . \tag{7.74}$$

Da der Rotationsoperator durch den Drehimpulsoperator erzeugt wird heißt dies, daß ein skalarer Operator mit dem Drehimpulsoperator vertauscht

$$[\vec{L}, S] = 0 \quad . \tag{7.75}$$

Vektoroperatoren

Drei Operatoren $V_1 \equiv V_x$, $V_2 \equiv V_y$, $V_3 \equiv V_z$ bilden die kartesischen Komponenten eines Vektoroperators $\vec{V}$, wenn für jeden beliebigen Zustand $|\alpha\rangle$ der Erwartungswert einer Komponente V_i im Zustand $|\alpha'\rangle = R|\alpha\rangle$ aus den Erwartungswerten von V_1, V_2, V_3 im Zustand $|\alpha\rangle$ gemäß einer Vektortransformation linear kombiniert wird

$$\langle\alpha'|V_i|\alpha'\rangle = \sum_k D_{ik}\langle\alpha|V_k|\alpha\rangle \quad . \tag{7.76}$$

Dies ist dann und nur dann der Fall, wenn

$$\langle\alpha|R^\dagger V_i R|\alpha\rangle = \langle\alpha| \sum_k D_{ik}V_k \,|\alpha\rangle \tag{7.77}$$

und damit

$$R^\dagger V_i R = \sum_k D_{ik}V_k \tag{7.78}$$

bzw.

$$V_i = \sum_k D_{ik} R V_k R^\dagger \tag{7.79}$$

gilt. Mit Hilfe der Umkehrtransformation D^{-1} finden wir:
Drei Operatoren V_i bilden die Komponenten eines Vektoroperators, wenn sie sich bei einer Drehung des physikalischen Systems ($x_i' = \sum_k D_{ik}x_k$) wie die Komponenten eines Vektors bei einer Drehung D^{-1} transformieren:

$$RV_iR^\dagger = \sum_k D_{ik}^{-1}V_k = \sum_k D_{ki}V_k \quad . \tag{7.80}$$

Eigenschaften von Vektoroperatoren

Benützen wir die Darstellung (7.65) des Rotationsoperators durch den Drehimpulsoperator, dann finden wir für infinitesimale Rotationen das Transformationsgesetz

$$V_i' = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\varphi\vec{e}\,\vec{L}\right) V_i \left(1 + \frac{i}{\hbar}\delta\varphi\vec{e}\,\vec{L}\right) = V_i - \frac{i}{\hbar}\delta\varphi\,[\vec{e}\,\vec{L}, V_i] + \ldots \quad . \tag{7.81}$$

Betrachten wir die Komponenten eines Vektoroperators $\vec{V}$. Die Komponente V_x ändert sich bei einer Rotation um die x-Achse offensichtlich nicht, es gilt also

$$[L_x, V_x] = 0 \quad . \tag{7.82}$$

Bei einer Rotation um die y-Achse gilt nach (7.81)

$$V_x' = V_x - \frac{i}{\hbar}\delta\varphi\,[L_y, V_x] \quad . \tag{7.83}$$

Die Rotation um $\vec{e}_y$ transformiert $\vec{e}_x$ in

$$\vec{e}_x' = \vec{e}_x + \delta\varphi\,(\vec{e}_y \times \vec{e}_x) = \vec{e}_x - \delta\varphi\,\vec{e}_z \quad . \tag{7.84}$$

Wenn $\vec{V}$ eine Vektor-Observable ist, dann muß V_x' gerade $\vec{V}\vec{e}_x'$ sein:

$$V_x' = \vec{V}\vec{e}_x' = \vec{V}\vec{e}_x - \delta\varphi\vec{V}\vec{e}_z = V_x - \delta\varphi V_z \quad . \tag{7.85}$$

Aus dem Vergleich mit (7.83) folgt

$$[L_y, V_x] = -i\hbar V_z \quad . \tag{7.86}$$

Aus analogen Überlegungen für Drehungen um die z-Achse erhalten wir

$$[L_z, V_x] = i\hbar V_y \quad . \tag{7.87}$$

Die Kommutatorrelationen (7.82),(7.86) und (7.87) charakterisieren einen Vektoroperator wie das Transformationsgesetz (7.80). Analoge Beziehungen für V_y, V_z folgen durch zyklische Permutation.

Die Definition des Gesamtdrehimpulses $\vec{J}$ durch

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{7.88}$$

garantiert, daß nicht nur $\vec{x}$ und $\vec{p}$, sondern auch $\vec{S}$ und $\vec{J}$ vektorielle Observable sind. Dies läßt sich unmittelbar aus den Kommutatorrelationen für die kartesischen Komponenten dieser Operatoren und die Komponenten von $\vec{J}$ zeigen.

Vektoroperatoren im Produktraum

Wir wollen diese Überlegungen nun auch noch auf Teilchen mit Spin ausdehnen. Im Produktraum ist der Rotationsoperator durch das direkte Produkt der Rotationsoperatoren im Bahnraum und im Spinraum gegeben

$$R = R^{Ort} \otimes R^{Spin} \quad . \tag{7.89}$$

Mit

$$R^{Ort} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varphi\vec{e}\,\vec{L}\right) \quad \text{und} \quad R^{Spin} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varphi\vec{e}\,\vec{S}\right) \tag{7.90}$$

folgt

$$R(\vec{e},\varphi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varphi\vec{e}\,\vec{J}\right) \quad . \tag{7.91}$$

Die explizite Form des Operators R^{Spin} erhalten wir durch die Taylor-Entwicklung der Matrix-Exponentialfunktion mit $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$

$$[R^{Spin}] = \exp\left(-i\frac{\varphi}{2}\vec{e}\vec{\sigma}\right) = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n i^n \left(\frac{\varphi}{2}\right)^n \frac{(\vec{\sigma}\vec{e})^n}{n!} \quad . \tag{7.92}$$

Berücksichtigen wir

$$(\vec{\sigma}\vec{e})^2 = \mathbb{1}\vec{e}^{\,2} = \mathbb{1} \tag{7.93}$$

und

$$(\vec{\sigma}\vec{e})^n = \begin{cases} \mathbb{1} & n \text{ gerade} \\ \vec{\sigma}\vec{e} & n \text{ ungerade} \end{cases} \quad , \tag{7.94}$$

dann erhalten wir

$$\begin{aligned} [R^{Spin}] &= \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{2n}\left(\frac{\varphi}{2}\right)^{2n}\frac{i^{2n}}{(2n)!}\,\mathbb{1} \quad + \quad \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{2n+1}\left(\frac{\varphi}{2}\right)^{2n+1}\frac{i^{2n+1}}{(2n+1)!}\,\vec{\sigma}\vec{e} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{n}\left(\frac{\varphi}{2}\right)^{2n}\frac{1}{(2n)!}\,\mathbb{1} \quad - \quad i\,\vec{\sigma}\vec{e}\,\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{n}\left(\frac{\varphi}{2}\right)^{2n+1}\frac{1}{(2n+1)!} \\ &= \cos\frac{\varphi}{2}\mathbb{1} \; - \; i\vec{\sigma}\vec{e}\,\sin\frac{\varphi}{2} \quad . \end{aligned} \tag{7.95}$$

Für die Rotation von Zweikomponenten-Spinoren gilt

$$|\Psi'\rangle = [R]|\Psi\rangle \tag{7.96}$$

oder in Komponentenschreibweise

$$\psi'_{s_z}(\vec{r}) = \langle\vec{r},s_z|\Psi'\rangle = \langle\vec{r},s_z|[R]|\Psi\rangle = \sum_{s'_z}\int d^3r'\,\langle\vec{r},s_z|R|\vec{r}\,',s'_z\rangle\langle\vec{r}\,',s'_z|\Psi\rangle \quad . \tag{7.97}$$

Mit

$$\begin{aligned}
\langle \vec{r}, s_z | R | \vec{r}', s_z' \rangle &= \langle \vec{r} \, | R^{Ort} | \vec{r}' \rangle \langle s_z | R^{Spin} | s_z' \rangle & (7.98a) \\
\langle \vec{r} \, | R^{Ort} | \vec{r}' \rangle &= \langle D^{-1} \vec{r} \, | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r}' - D^{-1} \vec{r}) & (7.98b) \\
\langle s_z | R^{Spin} | s_z' \rangle &= R_{s_z s_z'} & (7.98c)
\end{aligned}$$

($R_{s_z s_z'}$ ist die Matrixdarstellung des Rotationsoperators im Spinraum) gilt das Transformationsgesetz

$$\psi'_{s_z}(\vec{r}) = \sum_{s_z'} R_{s_z s_z'} \, \psi_{s_z'}(D^{-1} \vec{r}) \quad . \tag{7.99}$$

Jede Komponente des neuen Spinors $|\Psi'\rangle$ in der $\{\vec{r}, s_z\}$-Darstellung am Punkt $\vec{r}$ ist eine Linearkombination der Komponenten des Spinors $|\Psi\rangle$ berechnet am Ort $D^{-1}\vec{r}$.

7.6 Addition von Drehimpulsen

Es sind $\vec{J}^{(1)}$ und $\vec{J}^{(2)}$ zwei Sätze von Operatoren, die jeweils den Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren genügen

$$[J_i^{(\alpha)}, J_j^{(\alpha)}] = i\hbar\epsilon_{ijk} J_k^{(\alpha)} \qquad \text{mit} \quad \alpha = 1,2 \quad . \tag{7.100}$$

Wir können dabei etwa an den Bahndrehimpuls und den Spin eines Teilchens oder an die Spins zweier Teilchen oder an die Bahndrehimpulse zweier Teilchen denken. In jedem Fall gehören die Operatoren $\vec{J}^{(1)}$ und $\vec{J}^{(2)}$ zu verschiedenen Freiheitsgraden, daher kommutieren sie untereinander

$$[\vec{J}^{(1)}, \vec{J}^{(2)}] = 0 \quad . \tag{7.101}$$

Gl. (7.100) und (7.101) ergeben zusammen für den Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$

$$\vec{J} = \vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)} \tag{7.102}$$

die Vertauschungsrelationen

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk} J_k \quad . \tag{7.103}$$

Aus den Eigenzuständen $|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle$ mit j_1, j_2 fest und $m_\alpha = -j_\alpha, \ldots, j_\alpha$ der Operatoren $(\vec{J}^{(\alpha)})^2$ und $J_z^{(\alpha)}$ können wir die Produktzustände

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \tag{7.104}$$

bilden. Die Produktzustände spannen einen $(2j_1+1)(2j_2+1)$-dimensionalen Vektorraum auf, sie sind auch Eigenfunktionen von J_z

$$J_z|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \hbar(m_1+m_2)|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \hbar m|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \tag{7.105}$$

nicht aber Eigenzustände von $\vec{J}^2$, da

$$[\vec{J}^2, J_z^{(\alpha)}] \neq 0 \quad . \tag{7.106}$$

$J_z^{(\alpha)}$ erzeugt nämlich Drehungen im Unterraum $\mathcal{R}_{j_\alpha}$, während $\vec{J}^2$ nur für die durch $J_z = J_z^{(1)} + J_z^{(2)}$ erzeugte Gesamtdrehung ein Skalar (invariant) ist.

Gesucht sind Zustände für die auch der Operator des Quadrats des Gesamtdrehimpulses diagonal ist, d.h. *wir suchen die Eigenzustände* $|jmj_1j_2\rangle$ *der vier untereinander kommutierenden Operatoren*

$$\vec{J}^2 \quad , \quad J_z \quad , \quad (\vec{J}^{(1)})^2 \quad , \quad (\vec{J}^{(2)})^2 \tag{7.107}$$

mit den Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned}
\vec{J}^2|jmj_1j_2\rangle &= \hbar^2 j(j+1)|jmj_1j_2\rangle && \text{(7.108a)}\\
J_z|jmj_1j_2\rangle &= \hbar m|jmj_1j_2\rangle && \text{(7.108b)}\\
(\vec{J}^{(1)})^2|jmj_1j_2\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1+1)|jmj_1j_2\rangle && \text{(7.108c)}\\
(\vec{J}^{(2)})^2|jmj_1j_2\rangle &= \hbar^2 j_2(j_2+1)|jmj_1j_2\rangle \quad . && \text{(7.108d)}
\end{aligned}$$

Wir müssen zuerst die möglichen Werte von j bei gegebenen j_1 und j_2 bestimmen. Offensichtlich erhalten wir den größten möglichen Wert von m, wenn wir das größte mögliche $m_1, m_1 = j_1$, und das größte mögliche $m_2, m_2 = j_2$, nehmen. Folglich gilt

$$j_{max} = m_{max} = j_1 + j_2 \quad . \tag{7.109}$$

Als nächstes betrachten wir den Wert $m = j_1 + j_2 - 1$. Dieser Wert kann entweder für $m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1$ oder aber für $m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2$ realisiert sein. Also gibt es zwei unabhängige Zustände zum Eigenwert $m\hbar$, $m = j_1 + j_2 - 1$. Da $j \leq j_{max}$ gelten muß, können die möglichen Werte von j nur $j = j_1 + j_2$ und $j = j_1 + j_2 - 1$ sein. Reduzieren wir m weiter um eine Einheit, dann finden wir drei mögliche Zustände zum Eigenwert $m\hbar$, $m = j_1 + j_2 - 2$

$$\begin{array}{lll}
(1) & m_1 = j_1 & m_2 = j_2 - 2\\
(2) & m_1 = j_1 - 1 & m_2 = j_2 - 1\\
(3) & m_1 = j_1 - 2 & m_2 = j_2
\end{array}$$

und für die Quantenzahl j die möglichen Werte $j = j_1 + j_2, j = j_1 + j_2 - 1, j = j_1 + j_2 - 2$. Verfolgen wir diese Überlegungen weiter, dann finden wir, daß für gegebenes j_1 und j_2 die Quantenzahl j die Werte

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \ldots, |j_1 - j_2| \tag{7.110}$$

annehmen kann. Die Tabelle 7.1 enthält die Quantenzahlen m von J_z und gibt die Zahl n_m der zu einem gegebenen Wert von m gehörigen Eigenfunktionen an. Die Gesamtzahl der möglichen Zustände zu gegebenen Werten von j_1 und j_2 ist

m	n_m	(m_1, m_2)
$j_1 + j_2$	1	(j_1, j_2)
$j_1 + j_2 - 1$	2	$(j_1 - 1, j_2), (j_1, j_2 - 1)$
$j_1 + j_2 - 2$	3	$(j_1 - 2, j_2), (j_1 - 1, j_2 - 1), (j_1, j_2 - 2)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$j_1 - j_2$	$2j_2 + 1$	$(j_1 - 2j_2, j_2), \ldots, (j_1, j_2 - 2j_2)$
$j_1 - j_2 - 1$	$2j_2 + 1$	$(j_1 - 2j_2 - 1, j_2), \ldots, (j_1 - 1, -j_2)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$-(j_1 - j_2)$	$2j_2 + 1$	$(-j_1, j_2), \ldots, (-j_1 + 2j_2, -j_2)$
$-(j_1 - j_2) - 1$	$2j_2$	$(-j_1, j_2 - 1), \ldots, (-j_1 + 2j_2 - 1, -j_2)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$-j_1 - j_2 + 1$	2	$(-j_1, -j_2 + 1), (-j_1 + 1, -j_2)$
$-j_1 - j_2$	1	$(-j_1, -j_2)$

Tabelle 7.1: Quantenzahlen m von J_z und Anzahl n_m der orthogonalen Eigenzustände zu gegebenem m. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei $j_1 \geq j_2$.

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \tag{7.111}$$

wie es sein muß. Dieses Resultat folgt auch aus dem Vektormodell für die Addition von Drehimpulsen, das schon vor der Begründung der Quantenmechanik vorgeschlagen wurde. Im Vektormodell wird angenommen, daß sich die Länge des Vektors $\vec{\mathcal{J}}$, der sich durch die Vektoraddition von $\vec{\mathcal{J}}_1$ und $\vec{\mathcal{J}}_2$ ergibt, nur diskontinuierlich jeweils um eine Einheit $\hbar$ ändern kann. Die Extremwerte ergeben sich für "parallele" $\vec{\mathcal{J}} = \vec{\mathcal{J}}_1 + \vec{\mathcal{J}}_2$ und "antiparallele" $\vec{\mathcal{J}} = \vec{\mathcal{J}}_1 - \vec{\mathcal{J}}_2$ Anordnung der Drehimpulse $\vec{\mathcal{J}}_1$ und $\vec{\mathcal{J}}_2$.

Neben den möglichen Werten von j wollen wir auch die Wahrscheinlichkeiten berechnen, daß die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses des Systems für gegebenes j_1 und j_2 einen der möglichen Werte j (siehe Gl. (7.110)) annimmt. Dazu entwickeln wir die Zustände $|jmj_1j_2\rangle$ nach der vollständigen Basis der Produktzustände $|j_1m_1j_2m_2\rangle$

$$|jmj_1j_2\rangle = \sum_{j_1',j_2'} \sum_{m_1,m_2} |j_1'm_1j_2'm_2\rangle\langle j_1'm_1j_2'm_2|jmj_1j_2\rangle \quad . \tag{7.112}$$

Zunächst untersuchen wir die Entwicklungskoeffizienten $\langle j_1'm_1j_2'm_2|jmj_1j_2\rangle$. Wegen

$$\begin{aligned} \langle j_1'm_1j_2'm_2|(\vec{J}^{(\alpha)})^2|jmj_1j_2\rangle &= \hbar^2 j_\alpha(j_\alpha+1)\langle j_1'm_1j_2'm_2|jmj_1j_2\rangle \\ &= \hbar^2 j_\alpha'(j_\alpha'+1)\langle j_1'm_1j_2'm_2|jmj_1j_2\rangle \end{aligned} \tag{7.113}$$

folgt, daß die Skalarprodukte in (7.112) nur für $j_1 = j_1'$ und $j_2 = j_2'$ von Null verschieden sind. Ebenso folgt aus

$$\begin{aligned} \langle j_1' m_1 j_2' m_2 | J_z | j m j_1 j_2 \rangle &= \hbar(m_1 + m_2) \langle j_1' m_1 j_2' m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \\ &= \hbar m \langle j_1' m_1 j_2' m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \quad , \end{aligned} \tag{7.114}$$

daß die Skalarprodukte nur für $m = m_1 + m_2$ von Null verschieden sind. Mit Hilfe von (7.113) und (7.114) wird nun Gl. (7.112) zu

$$\begin{aligned} |j m j_1 j_2\rangle &= \sum_{\substack{m_2 \\ m_1 = m - m_2}} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \\ &= \sum_{m_2} C^j_{m-m_2, m_2} |j_1, m - m_2, j_2, m_2\rangle \quad . \end{aligned} \tag{7.115}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $C^j_{m_1,m_2}$, die durch die Skalarprodukte

$$C^j_{m_1,m_2} = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \tag{7.116}$$

gegeben sind, heißen *Clebsch-Gordan Koeffizienten* oder Wigner-Koeffizienten oder Vektorkopplungskoeffizienten. Umgekehrt können wir auch die Produktzustände nach den $|j m j_1 j_2\rangle$ entwickeln. Es gilt

$$\begin{aligned} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= \sum_{j,m} |j m j_1 j_2\rangle \langle j m j_1 j_2 | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \\ &= \sum_j \left(C^j_{m_1,m_2} \right)^* |j, m_1 + m_2, j_1, j_2\rangle \quad . \end{aligned} \tag{7.117}$$

In der Literatur sind viele verschiedene Bezeichnungen für die Clebsch-Gordan Koeffizienten üblich. Wir verwenden hier die Schreibweise des Skalarprodukts $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle$, sowie die in Gl. (7.116) definierte Kurzschreibweise. Diese gilt jedoch nur für vorgegebene Werte der Quantenzahlen j_1, j_2.

Wir wollen jetzt die Clebsch-Gordan Koeffizienten für den Fall $j_2 = \frac{1}{2}$ und beliebiges j_1 berechnen. Damit gilt $m_2 = \pm\frac{1}{2}$ und die Entwicklung (7.115) reduziert sich auf

$$|j m j_1 j_2\rangle = C_{\frac{1}{2}} |j_1, m - \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle + C_{-\frac{1}{2}} |j_1, m + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle \tag{7.118}$$

(bei den Clebsch-Gordan Koeffizienten haben wir überflüssige Indizes weggelassen). Wir wenden auf diese Gleichung den Operator $\vec{J}^2$ an, wobei wir

$$
\begin{aligned}
\vec{J}^2 &= (\vec{J}^{(1)})^2 + (\vec{J}^{(2)})^2 + 2\vec{J}^{(1)}\vec{J}^{(2)} \\
&= (\vec{J}^{(1)})^2 + (\vec{J}^{(2)})^2 + (J_x^{(1)} + iJ_y^{(1)})(J_x^{(2)} - iJ_y^{(2)}) + \\
&\quad + (J_x^{(1)} - iJ_y^{(1)})(J_x^{(2)} + iJ_y^{(2)}) + 2J_z^{(1)}J_z^{(2)} \\
&= (\vec{J}^{(1)})^2 + (\vec{J}^{(2)})^2 + J_+^{(1)}J_-^{(2)} + J_-^{(1)}J_+^{(2)} + 2J_z^{(1)}J_z^{(2)} \qquad (7.119)
\end{aligned}
$$

verwenden. Zur Definition der Operatoren $J_\pm^\alpha$ siehe Gl. (4.58). Dabei gilt (wir verwenden die Standardphasenkonvention, siehe Gl. (4.76) ff.)

$$
\begin{aligned}
J_-^{(2)}|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle &= J_+^{(2)}|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle = 0 && (7.120a)\\
J_-^{(2)}|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle && (7.120b)\\
J_+^{(2)}|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle && (7.120c)\\
J_+^{(1)}|j_1,m-\tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar\sqrt{(j_1-m+\tfrac{1}{2})(j_1+m+\tfrac{1}{2})}\,|j_1,m+\tfrac{1}{2}\rangle && (7.120d)\\
J_-^{(1)}|j_1,m+\tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar\sqrt{(j_1-m+\tfrac{1}{2})(j_1+m+\tfrac{1}{2})}\,|j_1,m-\tfrac{1}{2}\rangle\ . && (7.120e)
\end{aligned}
$$

Die Beziehungen (a-c) sind im Unterraum (2), (d+e) im Unterraum (1) definiert. Mit Hilfe dieser Beziehungen erhalten wir durch Anwendung von (7.119) auf (7.118)

$$
\begin{aligned}
\hbar^2 j(j+1)|jmj_1j_2\rangle &= \hbar^2\Big\{C_{\frac{1}{2}}[j_1(j_1+1)+\tfrac{1}{4}+m] \\
&\quad + C_{-\frac{1}{2}}\sqrt{(j_1+m+\tfrac{1}{2})(j_1-m+\tfrac{1}{2})}\Big\}\,|j_1,m-\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle \\
&\quad + \hbar^2\Big\{C_{-\frac{1}{2}}[j_1(j_1+1)+\tfrac{1}{4}-m] \\
&\quad + C_{\frac{1}{2}}\sqrt{(j_1-m+\tfrac{1}{2})(j_1+m+\tfrac{1}{2})}\Big\}\,|j_1,m+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle \quad . \qquad (7.121)
\end{aligned}
$$

Einsetzen von $|jmj_1j_2\rangle$ aus (7.118) auf der linken Seite von (7.121) und anschließender Koeffizientenvergleich führt uns auf zwei allerdings nicht unabhängige Gleichungen für $C_{\frac{1}{2}}$ und $C_{-\frac{1}{2}}$:

$$
\begin{aligned}
j(j+1)C_{\frac{1}{2}} &= [j_1(j_1+1)+m+\tfrac{1}{4}]C_{\frac{1}{2}} + \\
&\quad + \sqrt{(j_1+m+\tfrac{1}{2})(j_1-m+\tfrac{1}{2})}\,C_{-\frac{1}{2}} && (7.122a)\\
j(j+1)C_{-\frac{1}{2}} &= [j_1(j_1+1)-m+\tfrac{1}{4}]C_{-\frac{1}{2}} + \\
&\quad + \sqrt{(j_1+m+\tfrac{1}{2})(j_1-m+\tfrac{1}{2})}\,C_{\frac{1}{2}} && (7.122b)
\end{aligned}
$$

$$C_{\frac{1}{2}}\left\{j(j+1)-j_1(j_1+1)-m-\tfrac{1}{4}\right\} = \sqrt{(j_1+m+\tfrac{1}{2})(j_1-m+\tfrac{1}{2})}\,C_{-\frac{1}{2}} \quad (7.123a)$$

$$C_{-\frac{1}{2}}\left\{j(j+1)-j_1(j_1+1)+m-\tfrac{1}{4}\right\} = \sqrt{(j_1+m+\tfrac{1}{2})(j_1-m+\tfrac{1}{2})}\,C_{\frac{1}{2}}\,. \quad (7.123b)$$

Es bleibt

$$C_{-\frac{1}{2}} = C_{\frac{1}{2}}\,\frac{j(j+1)-j_1(j_1+1)-\frac{1}{4}-m}{\sqrt{(j_1+m+\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{1}{2})}} \quad . \quad (7.124)$$

Da man voraussetzt, daß die Zustände $|jmj_1j_2\rangle$ gemäß

$$\langle j'm'j_1j_2|jmj_1j_2\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'} \quad (7.125)$$

orthonormiert sind, ist die Matrix der Clebsch-Gordan Koeffizienten unitär

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}\langle j'm'j_1j_2|j_1m_1j_2m_2\rangle\langle j_1m_1j_2m_2|jmj_1j_2\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'} \quad (7.126a)$$

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\sum_{m=-j}^{j}\langle j_1m_1'j_2m_2'|jmj_1j_2\rangle\langle jmj_1j_2|j_1m_1j_2m_2\rangle = \delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'} \quad . \quad (7.126b)$$

In unserem Spezialfall muß also gelten

$$|C_{-\frac{1}{2}}|^2 + |C_{\frac{1}{2}}|^2 = 1 \quad . \quad (7.127)$$

Damit erhalten wir für die Clebsch-Gordan Koeffizienten das Ergebnis der Tabelle 7.2. Wenden wir dieses Ergebnis etwa auf die Addition von zwei Spin-$\frac{1}{2}$-Operatoren an, erhalten wir daraus das Ergebnis der Tabelle 7.3. Für die Zustände $|ss_zs_1s_2\rangle$, die den Gesamtspin s und dessen z-Komponente s_z charakterisieren, erhalten wir

$$|1,1,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle = |\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle \quad (7.128a)$$

$$|1,0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle + |\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle) \quad (7.128b)$$

$$|1,-1,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle = |\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle \quad (7.128c)$$

$$|0,0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle + |\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle) \quad . \quad (7.128d)$$

$C^{j}_{m_1,m_2}$	$m_2=\frac{1}{2}$	$m_2=-\frac{1}{2}$
$j=j_1+\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$
$j=j_1-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}}$

Tabelle 7.2: *Clebsch-Gordan Koeffizienten* für $j_2=\frac{1}{2}$ und j_1 beliebig

$C^{s}_{s_z^{(1)}s_z^{(2)}}$	$s_z^{(2)}=\frac{1}{2}$	$s_z^{(2)}=-\frac{1}{2}$
$s=1$	$\sqrt{\frac{s_z+1}{2}}$	$\sqrt{\frac{-s_z+1}{2}}$
$s=0$	$-\sqrt{\frac{-s_z+1}{2}}$	$\sqrt{\frac{s_z+1}{2}}$

Tabelle 7.3: *Clebsch-Gordan Koeffizienten* für die Addition zweier Spins $\frac{1}{2}$

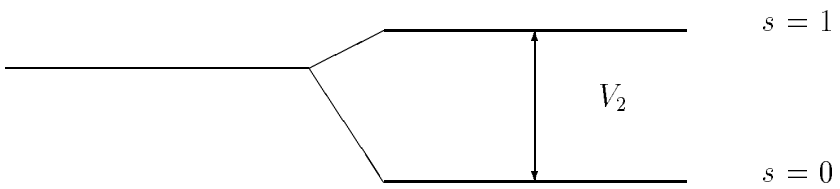
Die vier Eigenzustände von $\vec{S}^2$ zerfallen also in ein *Triplett* von Zuständen zum Gesamtspin $s=1$ und $s_z=1,0,-1$ und in einen *Singulett* Zustand zum Gesamtspin $s=0$. Für freie Spins sind Triplett- und Singulettzustand entartet. Wenn wir aber ein System betrachten, in dem die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen vom Spin abhängt, etwa durch ein Potential der Form

$$V(\vec{r})=V_1(\vec{r})+\frac{1}{\hbar^2}\vec{S}^{(1)}\vec{S}^{(2)}V_2 \quad , \tag{7.129}$$

dann ist ein vollständiger Satz von Observablen nur noch durch $H,\vec{S}^2,S_z,(\vec{S}^{(1)})^2,(\vec{S}^{(2)})^2$ gegeben. Es gilt $\vec{S}^{(1)}\vec{S}^{(2)}=\frac{1}{2}(\vec{S}^2-(\vec{S}^{(1)})^2-(\vec{S}^{(2)})^2)$ und damit folgt für die Erwartungswerte von (7.129)

$$\begin{aligned}\langle V(\vec{r})\rangle &= \langle V_1(\vec{r})\rangle+\frac{1}{2}V_2\left[s(s+1)-\tfrac{3}{2}\right] \\ &= \langle V_1(\vec{r})\rangle+\frac{1}{4}\begin{pmatrix}1\\-3\end{pmatrix}V_2 \qquad \begin{cases}s=1\\ s=0\end{cases} .\end{aligned} \tag{7.130}$$

Bei Vorliegen einer derartigen Wechselwirkung liegt also die Energie des Singulettzustandes tiefer als die der Triplettzustände. Zuletzt wollen wir noch die Kombination



von Bahndrehimpuls und Spin zum Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{7.131}$$

betrachten. (Beachte, daß $\hbar m$ hier für den Eigenwert des Operators J_z steht). In diesem Fall wird die Tabelle 7.2 für die Clebsch-Gordan Koeffizienten zur Tabelle 7.4.

$C^j_{m_l,s_z}$	$s_z = \frac{1}{2}$	$s_z = -\frac{1}{2}$
$j = l + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}$	$\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}$
$j = l - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}$	$\sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}$

Tabelle 7.4: *Clebsch-Gordan Koeffizienten* für die Addition von Bahndrehimpuls und Spin

Damit erhalten wir für die Eigenzustände $|jmls\rangle$ von $\vec{J}^2, J_z, \vec{L}^2, \vec{S}^2$ die Darstellung

$$|l+\tfrac{1}{2}, m, l, \tfrac{1}{2}\rangle = \sqrt{\tfrac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\,|l, m-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle + \sqrt{\tfrac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\,|l, m+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle \tag{7.132}$$

mit

$$m = l + \tfrac{1}{2}, \ldots, -(l+\tfrac{1}{2})$$

und

$$|l-\tfrac{1}{2}, m, l, \tfrac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\tfrac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\,|l, m-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle + \sqrt{\tfrac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\,|l, m+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle \tag{7.133}$$

mit

$$m = l - \tfrac{1}{2}, \ldots, -(l-\tfrac{1}{2}) \qquad .$$

Die Eigenwertgleichungen für diese Zustände lauten

$$
\begin{aligned}
J_z|l \pm \tfrac{1}{2}, m, l, \tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar m|l \pm \tfrac{1}{2}, m, l, \tfrac{1}{2}\rangle && \text{(7.134a)}\\
\vec{J}^2|l + \tfrac{1}{2}, m, l, \tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar^2(l + \tfrac{1}{2})(l + \tfrac{3}{2})|l + \tfrac{1}{2}, m, l, \tfrac{1}{2}\rangle && \text{(7.134b)}\\
\vec{J}^2|l - \tfrac{1}{2}, m, l, \tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar^2(l - \tfrac{1}{2})(l + \tfrac{1}{2})|l - \tfrac{1}{2}, m, l, \tfrac{1}{2}\rangle \quad . && \text{(7.134c)}
\end{aligned}
$$

7.7 Wigner-Eckart Theorem

In Kapitel 7.5.2 haben wir bereits das Konzept von Skalar- und Vektoroperatoren definiert. Ein skalarer Operator A kommutiert mit dem Drehimpulsoperator $\vec{J}$, d.h. $[\vec{J}, A] = 0$. In der Basis der Eigenzustände von $\vec{J}^2$ und J_z mit den Basisvektoren $|\tau jm\rangle$ (τ steht dabei für alle Quantenzahlen, die zu einem Satz von untereinander und mit allen Komponenten von $\vec{J}$ vertauschbarer Operatoren gehören) hat daher ein skalarer Operator eine bzgl. j und m diagonale Matrixdarstellung

$$\langle \tau, j, m|A|\tau', j', m'\rangle = a_j(\tau, \tau')\delta_{jj'}\delta_{mm'} \quad . \tag{7.135}$$

Bei festgehaltenen Werten von τ und j (das heißt, wenn wir die Wirkung des Operators A auf den von den $2j+1$ Kets $|\tau, j, m\rangle$, $m = -j, \ldots, j$, aufgespannten Unterraum beschränken), ist die Matrixdarstellung von A proportional der Einheitsmatrix. Eine entsprechende Aussage gilt auch für jeden anderen skalaren Operator B. Bezeichnen wir mit $P(\tau, j)$ den Projektionsoperator auf den Unterraum $\mathcal{R}_j^\tau$ der $|\tau, j, m\rangle$, dann gilt offenbar ($P = P^\dagger$)

$$P(\tau, j)BP(\tau, j) = \lambda(\tau, j)P(\tau, j)AP(\tau, j) \quad . \tag{7.136}$$

Eine entsprechende Aussage gilt auch für Vektoroperatoren $\vec{V}, \vec{W}$: Ihre Matrixelemente genügen bestimmten Auswahlregeln, innerhalb des Unterraums $\mathcal{R}_j^\tau$ sind alle Vektoroperatoren proportional

$$P(\tau, j)\vec{W}P(\tau, j) = \mu(\tau, j)P(\tau, j)\vec{V}P(\tau, j) \quad . \tag{7.137}$$

Die Gl. (7.136) und (7.137) stellen das *Wigner-Eckart-Theorem* für Skalar- und Vektoroperatoren dar.

7.7.1 Wigner-Eckart Theorem für Vektoroperatoren

Vektoroperatoren erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[J_x, V_x] = 0 \tag{7.138a}$$
$$[J_x, V_y] = i\hbar V_z \tag{7.138b}$$
$$[J_x, V_z] = -i\hbar V_y \quad , \tag{7.138c}$$

(vgl. (7.82),(7.86) und (7.87)) sowie die daraus durch zyklische Permutation der Indices folgenden Beziehungen. Für die Operatoren

$$J_\pm = J_x \pm iJ_y \qquad \text{und} \qquad V_\pm = V_x \pm iV_y$$

folgen aus (7.138a)-(7.138c) die Kommutatorrelationen

$$
\begin{aligned}
[J_x, V_\pm] &= \mp\hbar V_z && \text{(7.139a)}\\
[J_y, V_\pm] &= -i\hbar V_z && \text{(7.139b)}\\
[J_z, V_\pm] &= \pm\hbar V_\pm && \text{(7.139c)}
\end{aligned}
$$

und daraus weiter die Kommutatorrelationen für $J_\pm$ und $V_\pm$

$$
\begin{aligned}
[J_+, V_+] &= 0 && \text{(7.140a)}\\
[J_+, V_-] &= 2\hbar V_z && \text{(7.140b)}\\
[J_-, V_+] &= -2\hbar V_z && \text{(7.140c)}\\
[J_-, V_-] &= 0 \quad . && \text{(7.140d)}
\end{aligned}
$$

Wir betrachten nun die Matrixelemente von $\vec{V}$ in der Basis der $|\tau, j, m\rangle$. Offensichtlich folgt aus $[J_z, V_z] = 0$, daß die Matrixelemente von V_z nur für $m = m'$ ungleich null sein können:

$$\langle \tau, j, m|V_z|\tau, j, m'\rangle = 0 \qquad \forall m \neq m' \quad . \tag{7.141}$$

Aus Gl. (7.139c) folgt

$$J_z V_\pm = V_\pm J_z \pm \hbar V_\pm \quad . \tag{7.142}$$

Wendet man beide Seiten dieser Gleichung auf den Ket $|\tau, j, m'\rangle$ an, so folgt

$$
\begin{aligned}
J_z V_\pm|\tau, j, m'\rangle &= V_\pm J_z|\tau, j, m'\rangle \pm \hbar V_\pm|\tau, j, m'\rangle\\
&= (m' \pm 1)\hbar V_\pm|\tau, j, m'\rangle \quad , && \text{(7.143)}
\end{aligned}
$$

also ist $V_\pm|\tau, j, m'\rangle$ ein Eigenvektor von J_z zum Eigenwert $\hbar(m' \pm 1)$. Damit gilt, da Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten notwendigerweise orthogonal sind,

$$\langle \tau, j, m|V_\pm|\tau, j, m'\rangle = 0 \qquad \forall m \neq m' \pm 1 \quad . \tag{7.144}$$

Die Gln. (7.141) und (7.144) stellen die *Auswahlregeln* für die Matrixelemente von Vektoroperatoren dar:

$$V_z \quad \Rightarrow \quad \triangle m = m - m' = 0 \tag{7.145a}$$
$$V_+ \quad \Rightarrow \quad \triangle m = m - m' = +1 \tag{7.145b}$$
$$V_- \quad \Rightarrow \quad \triangle m = m - m' = -1 \quad . \tag{7.145c}$$

Aus der Kommutatorbeziehung (7.140a) folgt

$$\langle \tau, j, m+2 | J_+ V_+ | \tau, j, m \rangle = \langle \tau, j, m+2 | V_+ J_+ | \tau, j, m \rangle \quad . \tag{7.146}$$

Durch Einschieben des Einheitsoperators in der Form

$$\mathbb{1} = \sum_{\tau', j', m'} |\tau', j', m'\rangle\langle \tau', j', m'| \tag{7.147}$$

zwischen den Operatoren J_+, V_+ auf beiden Seiten von (7.146) folgt mit Hilfe der Auswahlregel (7.145b) (die ja auch für J_+ gilt)

$$\frac{\langle \tau, j, m+2 | V_+ | \tau, j, m+1 \rangle}{\langle \tau, j, m+2 | J_+ | \tau, j, m+1 \rangle} = \frac{\langle \tau, j, m+1 | V_+ | \tau, j, m \rangle}{\langle \tau, j, m+1 | J_+ | \tau, j, m \rangle} \quad . \tag{7.148}$$

Diese Beziehungen können wir für alle möglichen Werte von m anschreiben. Das Verhältnis der nicht verschwindenden Matrixelemente von V_+ und J_+ ist also unabhängig von m, es gilt

$$\langle \tau, j, m+1 | V_+ | \tau, j, m \rangle = \alpha_+(\tau, j) \langle \tau, j, m+1 | J_+ | \tau, j, m \rangle \quad . \tag{7.149}$$

Ausgehend von Gl. (7.140d) folgt eine entsprechende Beziehung für die Matrixelemente der Operatoren V_- und J_-

$$\langle \tau, j, m | V_- | \tau, j, m+1 \rangle = \alpha_-(\tau, j) \langle \tau, j, m | J_- | \tau, j, m+1 \rangle \quad . \tag{7.150}$$

Aus den diagonalen Matrixelementen der Beziehung (7.140c) folgt

$$\begin{aligned} -2\hbar \langle \tau, j, m | V_z | \tau, j, m \rangle &= \\ &= \langle \tau, j, m | (J_- V_+ - V_+ J_-) | \tau, j, m \rangle \\ &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\, \langle \tau, j, m+1 | V_+ | \tau, j, m \rangle \\ &\quad - \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\, \langle \tau, j, m | V_+ | \tau, j, m-1 \rangle \quad . \end{aligned} \tag{7.151}$$

Mit (7.149) folgt daraus

$$\begin{aligned}
&\langle \tau, j, m|V_z|\tau, j, m\rangle = \\
&\quad = -\frac{1}{2}\alpha_+(\tau, j)\Big\{\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\langle \tau, j, m+1|J_+|\tau, j, m\rangle \\
&\qquad\quad - \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\langle \tau, j, m|J_+|\tau, j, m-1\rangle\Big\} \\
&\quad = -\frac{\hbar}{2}\alpha_+(\tau, j)\,\{j(j+1)-m(m+1)-j(j+1)-m(m-1)\} \\
&\quad = \hbar m\alpha_+(\tau, j) \quad . \qquad (7.152)
\end{aligned}$$

Eine ähnliches Argument auf der Basis der Beziehungen (7.140b) und (7.150) ergibt

$$\langle \tau, j, m|V_z|\tau, j, m\rangle = \hbar m\alpha_-(\tau, j) \quad , \qquad (7.153)$$

also gilt

$$\alpha_+(\tau, j) = \alpha_-(\tau, j) = \alpha(\tau, j) \quad . \qquad (7.154)$$

Jede Komponente des Vektoroperators $\vec{V}$ läßt sich als Linearkombination von V_z, V_+ und V_- schreiben. Innerhalb des von den Drehimpulseigenfunktionen $|\tau, j, m\rangle$ mit festem τ, j aufgespannten Unterraums $\mathcal{R}_j^\tau$ sind also die Matrixelemente eines Vektoroperators proportional zu den Matrixelementen des Drehimpulsoperators,

$$\langle \tau, j, m|\vec{V}|\tau, j, m'\rangle = \alpha(\tau, j)\langle \tau, j, m|\vec{J}\,|\tau, j, m'\rangle \quad , \qquad (7.155)$$

oder in Operatorform

$$P(\tau, j)\vec{V}P(\tau, j) = \alpha(\tau, j)P(\tau, j)\vec{J}P(\tau, j) \quad . \qquad (7.156)$$

Zur Berechnung der Proportionalitätskonstante $\alpha(\tau, j)$ betrachten wir den Operator $\vec{J}\vec{V}$ und beachten, daß $\vec{J}$ mit dem Projektionsoperator auf den Unterraum $\mathcal{R}_j^\tau$ vertauscht

$$[\vec{J}, P(\tau, j)] = 0 \quad . \qquad (7.157)$$

Es gilt dann

$$\begin{aligned} P(\tau,j)\vec{J}\vec{V}P(\tau,j) &= \vec{J}P(\tau,j)\vec{V}P(\tau,j) \\ &= \alpha(\tau,j)P(\tau,j)\vec{J}^2P(\tau,j) \\ &= \alpha(\tau,j)j(j+1)\hbar^2P(\tau,j) \quad . \end{aligned} \tag{7.158}$$

Daher gilt für den Erwartungswert $\vec{J}\vec{V}$ im Unterraum $\mathcal{R}_j^\tau$

$$\langle\vec{J}\vec{V}\rangle_{\tau j} = \alpha(\tau,j)j(j+1)\hbar^2 \tag{7.159}$$

und innerhalb dieses Unterraums gilt für einen Vektoroperator $\vec{V}$

$$\vec{V} = \frac{\langle\vec{J}\vec{V}\rangle_{\tau j}}{\langle\vec{J}^2\rangle_{\tau j}}\,\vec{J} = \frac{\langle\vec{J}\vec{V}\rangle_{\tau j}}{j(j+1)\hbar^2}\,\vec{J} \quad . \tag{7.160}$$

Die klassische Interpretation dieses *Projektionstheorems* ist die folgende: Wenn $\vec{\mathcal{J}}$ der Gesamtdrehimpuls eines isolierten physikalischen Systems ist, dann rotieren alle physikalischen Größen um den konstanten Vektor $\vec{\mathcal{J}}$. Nach Bildung des Zeitmittelwerts bleibt von einer Vektorgröße $\vec{\mathcal{V}}$ nur ihre Projektion auf den Vektor $\vec{\mathcal{J}}$

$$\vec{\mathcal{V}}_{\|} = \frac{\vec{\mathcal{J}}\vec{\mathcal{V}}}{\vec{\mathcal{J}}^{\,2}}\,\vec{\mathcal{J}} \quad . \tag{7.161}$$

7.7.2 Irreduzible Tensoroperatoren

In Kapitel 7.5.2 haben wir bereits das Konzept von Skalar- und Vektoroperatoren eingeführt. Dieses Konzept wollen wir zunächst noch etwas erweitern.

Betrachten wir die Basis der $|\tau,j,m\rangle$. Mit Hilfe des Rotationsoperators $R(\vec{e},\varphi)$

$$R(\vec{e},\varphi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varphi\vec{e}\vec{J}\right) \tag{7.162}$$

bzw. seiner Matrixdarstellung $R^j_{mm'}$ im Unterraum $\mathcal{R}_j^\tau$

$$R^j_{mm'} = \langle\tau jm|R(\vec{e},\varphi)|\tau jm'\rangle \tag{7.163}$$

können wir die Transformation von Drehimpulseigenfunktionen angeben:

$$|\tau jm\rangle' = R(\vec{e},\varphi)|\tau jm\rangle = \sum_{m'=-j}^{+j} R^j_{m'm}|\tau jm'\rangle \quad . \tag{7.164}$$

Definieren wir zunächst *irreduzible Tensoroperatoren* (vgl. auch (7.80)):

Die $2k+1$ Operatoren $T_q^{(k)}$ $(q = -k, -k+1, \ldots, k)$ sind die sphärischen Standardkomponenten eines irreduziblen Tensoroperators k-ter Stufe $\mathbf{T}^{(k)}$, wenn sie sich unter einer Rotation R in folgender Weise transformieren:

$$RT_q^{(k)}R^\dagger = \sum_{q'=-k}^{+k} R^k_{q'q} T_{q'}^{(k)} \quad . \tag{7.165}$$

Dieses Transformationsgesetz ist dasselbe wie für die Basisvektoren $|\tau kq\rangle$ einer Standardbasis mit

$$R|\tau kq\rangle = \sum_{q'=-k}^{+k} R^k_{q'q} |\tau kq'\rangle \quad . \tag{7.166}$$

Zu der Formel (7.165) völlig äquivalente Gleichungen ergeben sich, wenn wir zu infinitesimalen Rotationen übergehen. Benützen wir daher die infinitesimale Darstellung des Rotationsoperators (siehe Gl. (7.65)) und die Tatsache, daß die Komponenten des Gesamtdrehimpulsoperators $\vec{J}$ die Erzeugenden der Drehungen sind, erhalten wir die folgenden Kommutatorrelationen:

$$[J_\pm, T_q^{(k)}] = \hbar\sqrt{k(k+1) - q(q\pm 1)}\, T_{q\pm 1}^{(k)} \tag{7.167a}$$

$$[J_z, T_q^{(k)}] = \hbar q T_q^{(k)} \quad . \tag{7.167b}$$

Die Gleichungen (7.167a), (7.167b) sind äquivalent der Definition (7.165) für einen irreduziblen Tensoroperator $\mathbf{T}^{(k)}$.

Soll der Operator $T_q^{(k)}$ eine physikalische Größe (Observable) repräsentieren, muß er notwendigerweise unter einer Rotation von 2π invariant sein, und daraus folgt, daß k *ganzzahlig* ist.

Skalare Operatoren

Ein skalarer Operator S ist ein Tensoroperator 0-ter Stufe, d.h. $k = 0$, und daher auch $q = 0$, also $S = \mathbf{S}^{(0)} = \mathbf{T}_0^{(0)}$. Daraus folgt mit den Gleichungen (7.167a), (7.167b)

$$[J_i, S] = 0 \qquad i = 1, 2, 3 \quad . \tag{7.168}$$

Gl. (7.168) drückt das bereits in Kapitel 7.5.2 hergeleitete Ergebnis aus, daß ein Skalaroperator ein drehinvarianter Operator ist und daher mit allen Komponenten des Drehimpulsoperators vertauscht (vgl. auch (7.73) bis (7.75)).

Vektoroperatoren

Ein Vektoroperator ist ein irreduzibler Tensoroperator 1-ter Stufe. Sind V_x, V_y, V_z die kartesischen Komponenten eines Vektoroperators, die sich nach Gl. (7.80) transformieren, so sind dessen sphärische Standardkomponenten durch

$$V_1^{(1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(V_x + iV_y) \quad , \quad V_0^{(1)} = V_z \quad , \quad V_{-1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_x - iV_y) \tag{7.169}$$

gegeben.

7.7.3 Wigner-Eckart Theorem für Tensoroperatoren

Die wichtigste Eigenschaft von irreduziblen Tensoroperatoren ist durch das **Wigner-Eckart Theorem** gegeben:

In der Basis der Eigenvektoren $|\tau jm\rangle$ der Operatoren $\{\vec{J}^2, J_z\}$ ist das Matrixelement $\langle \tau jm|T_q^{(k)}|\tau' j' m'\rangle$ der q-ten Komponente eines k-stufigen irreduziblen Tensoroperators $\mathbf{T}^{(k)}$ durch folgende Gleichung gegeben:

$$\langle \tau jm|T_q^{(k)}|\tau' j' m'\rangle = \langle j' m' kq|jm\rangle \langle \tau j\|\mathbf{T}^{(k)}\|\tau' j'\rangle \quad . \tag{7.170}$$

Dabei ist $\langle j' m' kq|jm\rangle$ ein Clebsch-Gordan Koeffizient und $\langle \tau j\|\mathbf{T}^{(k)}\|\tau' j'\rangle$ das *reduzierte Matrixelement*, welches von den Größen m, m' und q unabhängig ist.

Beweis des Wigner-Eckart Theorems

Zum Beweis des Wigner-Eckart-Theorems betrachten wir die $(2k+1)(2j'+1)$ Vektoren

$$T_q^{(k)}|\tau' j' m'\rangle \qquad (q = -k, \ldots, k; \quad m' = -j', \ldots, j') \tag{7.171}$$

sowie eine Linearkombination dieser Vektoren, die wir mit $|\sigma j'' m''\rangle$ bezeichnen und die sich bei Drehungen gemäß (7.166) transformieren sollen:

$$|\sigma j'' m''\rangle = \sum_{q,m'} T_q^{(k)}|\tau' j' m'\rangle \langle j' m' kq|j'' m''\rangle \quad . \tag{7.172}$$

Wegen der Unitarität der Clebsch-Gordan Koeffizienten gilt die Umkehrtransformation

$$T_q^{(k)}|\tau' j' m'\rangle = \sum_{j'' m''} |\sigma j'' m''\rangle \langle j'' m''|j' m' kq\rangle \quad . \tag{7.173}$$

Multiplizieren wir diese Gleichung mit $\langle \tau jm|$, so erhalten wir

$$\langle \tau jm|T_q^{(k)}|\tau' j'm'\rangle = \sum_{j''m''} \langle \tau jm|\sigma j''m''\rangle\langle j''m''|j'm'kq\rangle \quad . \tag{7.174}$$

Zur Berechnung des Matrixelements $\langle \tau jm|\sigma j''m''\rangle$ wenden wir auf beiden Seiten der Gl. (7.172) jeweils die Operatoren $J_\pm$ und J_z an und benützen die Kommutatorrelationen (7.167a), (7.167b) sowie die Auswahlregeln für die Clebsch-Gordan Koeffizienten (vgl. (7.113), (7.114)). Wir erhalten folgendes Ergebnis: Das Skalarprodukt $\langle \tau jm|\sigma j''m''\rangle$ ist immer null, ausgenommen für $j = j''$ und $m = m''$, d.h. ausgenommen das Skalarprodukt $\langle \tau jm|\sigma jm\rangle$, welches, wie man ebenfalls zeigt, unabhängig von m ist.

Kapitel 8

Näherungsmethoden für stationäre Zustände

Eine exakte Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ist nur für einige sehr einfache Potentialfelder möglich, die zu idealisierten Systemen gehören. Bei der Untersuchung realer atomarer oder molekularer Systeme muß man Näherungsverfahren zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamilton-Operators verwenden. Solche Näherungsverfahren sind etwa die Störungstheorie, die Variations-Methode und die Wenzel-Kramer-Brillouin (WKB-) Näherung. Zuerst beschäftigen wir uns mit Systemen, die sich nicht sehr stark von idealisierten Systemen mit bekannter Lösung unterscheiden. In diesem Fall kann man die Näherungsmethode auf die Berechnung von Korrekturen zur exakten Lösung reduzieren. Eine allgemeine Methode zur Berechnung dieser Korrekturen ist die Störungstheorie.

8.1 Zeitunabhängige (Rayleigh-Schrödinger) Störungstheorie für gebundene stationäre Zustände

8.1.1 Nicht entartete Störungstheorie

Wir nehmen an, daß der Hamilton-Operator H des realen Systems in zwei Anteile zerlegt werden kann:

$$H = H_0 + \lambda V \quad . \tag{8.1}$$

H_0 soll der Hamilton-Operator eines idealisierten Systems mit bekannter Lösung

$$H_0|\psi_n\rangle = E_n^0|\psi_n\rangle \tag{8.2}$$

sein, λV sei klein und wird als Störoperator bezeichnet. Gesucht sind die diskreten stationären Zustände $|\psi(\lambda)\rangle$ und die Eigenwerte $E(\lambda)$ von H,

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \quad . \tag{8.3}$$

Wir haben dabei angenommen, daß im ungestörten System (8.2) keine Entartung auftritt. Wir können die Zustände $|\psi(\lambda)\rangle$ nach Potenzen von λ entwickeln,

$$|\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \ldots \tag{8.4}$$

und ebenso die Eigenwerte

$$E(\lambda) = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \ldots \quad . \tag{8.5}$$

Wir setzen diese Entwicklungen und die Definition des Operators $H(\lambda)$ in die Eigenwertgleichung ein:

$$(H_0 + \lambda V)\left[\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |k\rangle\right] = \left[\sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l E_l\right]\left[\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |k\rangle\right] \tag{8.6}$$

Diese Gleichung muß für beliebige Werte von λ erfüllt sein, wir können daher die Koeffizienten für jede Potenz von λ auf beiden Seiten von Gl. (8.6) einander gleichsetzen. Auf diese Weise erhalten wir:

$$\lambda^0 \;:\quad H_0|0\rangle = E_0|0\rangle \tag{8.7}$$
$$\lambda^1 \;:\quad (H_0 - E_0)|1\rangle + (V - E_1)|0\rangle = 0 \tag{8.8}$$
$$\lambda^2 \;:\quad (H_0 - E_0)|2\rangle + (V - E_1)|1\rangle - E_2|0\rangle = 0 \tag{8.9}$$
$$\lambda^q \;:\quad (H_0 - E_0)|q\rangle + (V - E_1)|q-1\rangle - E_2|q-2\rangle - \cdots - E_q|0\rangle = 0 \quad . \tag{8.10}$$

Die Eigenwertgleichung (8.3) legt $|\psi(\lambda)\rangle$ nur bis auf einen konstanten Faktor fest. Wir können daher die Norm und die Phase von $|\psi(\lambda)\rangle$ festlegen: wir normieren $|\psi(\lambda)\rangle$ auf eins, und wählen die Phase so, daß das Skalarprodukt $\langle\psi(\lambda)|0\rangle$ reell ist. Daraus folgt in nullter Ordnung, daß der Vektor $\langle 0|0\rangle$ normiert sein muß:

$$\langle 0|0\rangle = 1 \quad . \tag{8.11}$$

In erster Ordnung folgt

$$\begin{aligned} \langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle &= [\langle 0| + \lambda\langle 1|][|0\rangle + \lambda|1\rangle] + O(\lambda^2) \\ &= \langle 0|0\rangle + \lambda[\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle] + O(\lambda^2) \quad . \end{aligned} \tag{8.12}$$

Eine bis auf Terme der Ordnung λ^2 korrekte Normierung erfordert also, daß der Term in der eckigen Klammer verschwindet, und mit der oben getroffenen Phasenkonvention muß (da λ reell ist) gelten:

$$\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0 \quad . \tag{8.13}$$

Ein entsprechendes Argument in zweiter Ordnung liefert

$$\langle 0|2\rangle = \langle 2|0\rangle = -\frac{1}{2}\langle 1|1\rangle \quad , \tag{8.14}$$

und in q-ter Ordnung gilt:

$$\begin{aligned}\langle 0|q\rangle &= \langle q|0\rangle = \\ &= -\frac{1}{2}[\langle q-1|1\rangle + \langle q-2|2\rangle + \cdots + \langle 2|q-2\rangle + \langle 1|q-1\rangle] \quad . \end{aligned} \tag{8.15}$$

Wir betrachten nun im besonderen die Änderung eines nichtentarteten Eigenwertes E_n^0 und des zugehörigen Eigenvektors unter dem Einfluß der Störung. Offensichtlich gilt im Grenzfall $\lambda \to 0$

$$\begin{aligned} E_0 &= E_n^0 \\ |0\rangle &= |\psi_n\rangle \quad , \end{aligned} \tag{8.16}$$

wenn die Störung keine diskontinuierlichen Änderungen des Spektrums verursacht. Die Korrektur 1. Ordnung zum Energieeigenwert erhalten wir durch Projektion von Gl. (8.8) auf $\langle\psi_n|$ und Berücksichtigung von Gl. (8.2) und (8.16):

$$\underbrace{\langle\psi_n|(H_0 - E_n^0)}_{0}|1\rangle + \langle\psi_n|(V - E_1)|0\rangle = 0 \quad , \tag{8.17}$$

$$E_1 = \langle\psi_n|V|0\rangle = \langle\psi_n|V|\psi_n\rangle \quad . \tag{8.18}$$

Die Korrektur 1.Ordnung zum Energieeigenwert ist also gerade das diagonale Matrixelement der Störung,

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \lambda\langle\psi_n|V|\psi_n\rangle + O(\lambda^2) \quad . \tag{8.19}$$

Die Korrektur zum Eigenvektor erhalten wir durch Projektion von Gl. (8.8) auf $\langle\psi_m|$, $m \neq n$, und Berücksichtigung von Gl. (8.2) und $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$:

$$\begin{aligned} \langle\psi_m|(H_0 - E_n^0)|1\rangle + \langle\psi_m|(V - E_1)|\psi_n\rangle &= 0 \qquad \forall m \neq n \\ (E_m^0 - E_n^0)\langle\psi_m|1\rangle + \langle\psi_m|V|\psi_n\rangle &= 0 \end{aligned} \tag{8.20}$$

und damit

$$\langle\psi_m|1\rangle = \frac{\langle\psi_m|V|\psi_n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \qquad \forall m \neq n \quad . \tag{8.21}$$

Zusammen mit der Normierungsbedingung (8.13), d.h.

$$\langle\psi_n|1\rangle = \langle 1|\psi_n\rangle = 0 \quad , \tag{8.22}$$

sind damit die Koeffizienten der Entwicklung von $|1\rangle$ in der Basis der Eigenvektoren von H_0 bekannt. Es folgt also

$$|1\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle\psi_m|V|\psi_n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \; |\psi_m\rangle \tag{8.23}$$

und

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\psi_n\rangle + \lambda \sum_{m\neq n} \frac{\langle\psi_m|V|\psi_n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \; |\psi_m\rangle + O(\lambda^2) \quad . \tag{8.24}$$

Die Korrektur erster Ordnung zum Zustandsvektor $|\psi_n\rangle$ ist also eine Linearkombination aller anderen Eigenvektoren $|\psi_m\rangle \neq |\psi_n\rangle$. Je stärker die Störung, desto stärker ist die Mischung von $|\psi_n\rangle$ mit anderen $|\psi_m\rangle$. Die Korrektur zweiter Ordnung zum Energieeigenwert folgt aus der Projektion von Gl. (8.9) auf $\langle\psi_n|$

$$\langle\psi_n|(H_0 - E_n^0)|2\rangle + \langle\psi_n|(V - E_1)|1\rangle - E_2\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 0 \quad . \tag{8.25}$$

Zusammen mit der Bedingung (8.22), $\langle\psi_n|1\rangle = 0$ folgt

$$E_2 = \langle\psi_n|V|1\rangle \quad , \tag{8.26}$$

und nach Einsetzen der Ausdrucks (8.23) für den Vektor $|1\rangle$

$$E_2 = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle\psi_m|V|\psi_n\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \tag{8.27}$$

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \lambda\langle\psi_n|V|\psi_n\rangle + \lambda^2 \sum_{m\neq n} \frac{|\langle\psi_m|V|\psi_n\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + O(\lambda^3) \quad . \tag{8.28}$$

Man beachte, daß die Korrektur zweiter Ordnung zum Energieeigenwert das Vorzeichen von $E_n^0 - E_m^0$ hat. Das bedeutet, daß je näher die Energieeigenwerte E_n^0, E_m^0 liegen und je stärker die Kopplung zwischen diesen Zuständen ist, desto stärker "stoßen" sich diese Energieniveaus ab. Wenn $\Delta E = |E_n^0 - E_p^0|$ der Abstand zwischen E_n^0 und dem am nächsten benachbarten Energieeigenwert ist, dann gilt offensichtlich

$$\begin{aligned} |E_2| &\leq \Delta E^{-1} \sum_{m\neq n} |\langle\psi_m|V|\psi_n\rangle|^2 = \\ &= \Delta E^{-1} \langle\psi_n|V \sum_{m\neq n} |\psi_m\rangle\langle\psi_m|V|\psi_n\rangle \\ &= \Delta E^{-1} \langle\psi_n|V(1 - |\psi_n\rangle\langle\psi_n|)V|\psi_n\rangle \\ &= \Delta E^{-1} \left[\langle\psi_n|V^2|\psi_n\rangle - \langle\psi_n|V|\psi_n\rangle^2\right] \quad , \end{aligned} \tag{8.29}$$

also

$$|E_2| \leq \frac{(\Delta V)^2}{\Delta E} \quad . \tag{8.30}$$

Eine obere Grenze für die Korrektur zweiter Ordnung ergibt sich also aus dem Verhältnis

der mittleren quadratischen Abweichung von V, berechnet im ungestörten Zustand $|\psi_n\rangle$, zur minimalen Differenz der Energieeigenwerte.
Die hier angegebene Methode der Störungstheorie ist nur anwendbar, wenn die Reihe der sukzessiven Approximationen konvergiert. Eine notwendige Bedingung dafür ist, daß die Korrekturen höherer Ordnung gegenüber den vorhergehenden klein sind. Man kann also die Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie in der Form

$$\lambda|\langle\psi_n|V|\psi_m\rangle| \ll |E_n^0 - E_m^0| \qquad \forall m \neq n \tag{8.31}$$

schreiben. Eine exakte Angabe des Konvergenzbereiches der Störungsreihe ist äußerst schwierig. In vielen Fällen ist die Störungsreihe eine asymptotische Reihe[1] , die ersten Terme der Störungsentwicklung ergeben dann ein brauchbares Ergebnis, obwohl die Reihe divergiert. Eine weitere Bedingung ist, daß sowohl die Eigenfunktionen wie die Eigenwerte des Operators H stetig in Eigenfunktionen und Eigenwerte des Operators H_0 übergehen, wenn der Parameter λ gegen Null geht. In einigen Fällen ist diese Bedingung nicht erfüllt - die Störung kann etwa den Charakter der Lösung selbst ändern, indem sie etwa aus einem Problem mit einem diskreten Spektrum ein Problem mit einem kontinuierlichen Spektrum macht. Ein Beispiel dafür ist der Hamilton-Operator mit der potentiellen Energie

$$V(x) = V_0(x) + \lambda V_1(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2} + \lambda x^3 \quad . \tag{8.32}$$

Für $\lambda = 0$ stimmt der Hamilton-Operator mit dem des linearen harmonischen Oszillators überein, man findet also ein diskretes Spektrum mit $E_n^0 = \hbar\omega(n + 1/2)$. Für kleine λ ist die Bedingung (8.31),das ist $\lambda|\langle\psi_m|x^3|\psi_n\rangle| \ll |E_m^0 - E_n^0| = \hbar\omega|m - n|$, erfüllt. Für jeden beliebigen Wert von λ hat aber der Hamilton-Operator mit der potentiellen Energie (8.32) ein rein kontinuierliches Spekrtum, denn für $\lambda > 0 (\lambda < 0)$ wird die potentielle Energie für große negative (positive) x kleiner als die Gesamtenergie des Teilchen. In diesem Fall beschreiben die Wellenfunktionen und die Energieniveaus die auf Grund der Störungstheorie berechnet werden nichtstationäre Zustände. Das Teilchen kann die Potentialbarriere nach negativen (positiven) x hier durchdringen und sich bis ins Unendliche bewegen. Für kleine λ-Werte ist aber die Wahrscheinlichkeit für das Durchdringen der Potentialbarriere verschwindend klein, die mit der Störungstheorie berechneten Zustände sind mit stationären Lösungen praktisch identisch. In diesem Fall spricht man von quasistationären Zuständen.

[1]Eine asymptotische Reihenentwicklung für eine Funktion $f(\lambda)$, $f(\lambda) = \sum_{k=0}^{m} a_k\lambda^k + R_m(\lambda)$ ist durch folgendes Verhalten des Restgliedes $R_m(\lambda)$ charakterisiert: $\lim_{\lambda\to 0} R_m(\lambda) = 0, \lim_{m\to\infty} R_m(\lambda) = \infty$.

8.1.2 Störungstheorie für nahe benachbarte und für entartete Energieniveaus

Die Gleichungen (8.23) und (8.24) lassen erkennen, daß die Störungstheorie in der oben abgeleiteten Form unbrauchbar wird, wenn zwei oder mehrere Energieniveaus des ungestörten Hamilton-Operators sehr nahe zusammen liegen - die Korrekturen zur Energie des ungestörten Systems werden in diesem Fall sehr groß. Wir wollen die Störungstheorie nun so erweitern, daß sie auch auf solche Fälle anwendbar ist. Wir betrachten zunächst den Fall, daß der Hamilton-Operator zwei nahe benachbarte Niveaus E_1^0 und E_2^0 hat, zu denen die Eigenzustände $|1^0\rangle$ und $|2^0\rangle$ gehören. Wenn wir nur von $|1^0\rangle$ ausgehen, ist der Beitrag von $|2^0\rangle$ zur Korrektur wegen des kleinen Nenners $E_1^0 - E_2^0$ groß (und umgekehrt). Es ist deshalb zweckmäßig die Lösung schon in der nullten Näherung als Linearkombination anzusetzen:

$$|\psi\rangle = a|1^0\rangle + b|2^0\rangle \quad . \tag{8.33}$$

Einsetzen von $|\psi\rangle$ in $(H-E)|\psi\rangle = 0, \;\; H = H_0+V$, ergibt für a, b die linearen Gleichungen

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)a + H_{12}b &= 0 \\ H_{21}a + (H_{22} - E)b &= 0 \end{aligned} \tag{8.34}$$

mit den Matrixelementen

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle i^0|H|j^0\rangle \\ &= E_i^0\delta_{ij} + \langle i^0|V|j^0\rangle = E_i^0\delta_{ij} + V_{ij} \quad . \end{aligned} \tag{8.35}$$

Die Lösbarkeitsbedingung für Gl. (8.34) führt auf eine quadratische Gleichung mit den Lösungen

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \quad . \tag{8.36}$$

Wenn die gewöhnliche Störungstheorie anwendbar ist (d.h. für $|H_{11} - H_{22}| \gg |H_{12}|$) folgt aus Gl. (8.36) durch Reihenentwicklung der Wurzel und Abbruch nach dem linearen Term

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{11} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{11} - H_{22}} = \\ &= E_1^0 + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{E_1^0 + V_{11} - (E_2^0 + V_{22})} \quad , \\ E_2 &= H_{22} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{22} - H_{11}} = \\ &= E_2^0 + V_{22} + \frac{|V_{12}|^2}{E_2^0 + V_{22} - (E_1^0 + V_{11})} \quad . \end{aligned} \tag{8.37}$$

Im anderen Grenzfall, d.h. für $|H_{11} - H_{22}| \ll |H_{12}|$, folgt aus Gl. (8.36)

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \left[|H_{12}| + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{8|H_{12}|} \right] \quad . \tag{8.38}$$

Trägt man die Energieniveaus E_1, E_2 als Funktion des Parameters $\delta = H_{11} - H_{22}$ auf, dann findet man, daß die Korrekturen zweiter Ordnung den Abstand zwischen den Niveaus nunmehr vergrößern - man spricht von einer "Abstoßung benachbarter Energieniveaus".

Abbildung 8.1: Abstoßung nahe benachbarter ungestörter Energieniveaus E_1^0, E_2^0 unter dem Einfluß der Störung H_{12}

Aus Gl. (8.34) folgt für das Verhältnis der Koeffizienten a und b, die die Wellenfunktion bestimmen:

$$\frac{a}{b} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}} \quad . \tag{8.39}$$

Einsetzen von E_1, E_2 aus Gl. (8.36) führt mit der Definition

$$\tan\beta \equiv \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \tag{8.40}$$

zu

$$\left(\frac{a}{b}\right)_1 = \cot\frac{\beta}{2} \qquad \left(\frac{a}{b}\right)_2 = -\tan\frac{\beta}{2} \quad . \tag{8.41a}$$

Die normierten Zustände $|1\rangle, |2\rangle$ zu den Energien E_1, E_2 sind

$$|1\rangle \;\; = \;\; \cos\frac{\beta}{2} \;\; |1^0\rangle + \sin\frac{\beta}{2} \;\; |2^0\rangle \tag{8.41b}$$

$$|2\rangle \;=\; -\sin\frac{\beta}{2}\;|1^0\rangle + \cos\frac{\beta}{2}\;|2^0\rangle \quad . \tag{8.41c}$$

Für $|H_{11}-H_{22}| \gg |H_{12}|$ gilt $\beta \approx 0$ und daher $|1\rangle \approx |1^0\rangle, |2\rangle \approx |2^0\rangle$; für $|H_{12}| \gg |H_{11}-H_{22}|$ folgt $\beta \approx \pi/2$ und $|1^0\rangle$ und $|2^0\rangle$ tragen in gleichen Anteilen zu $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bei, d.h. $|1\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}|1^0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2^0\rangle, |2\rangle \approx -\frac{1}{\sqrt{2}}|1^0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2^0\rangle$.

Als nächstes behandeln wir den Fall eines f-fach entarteten Eigenwertes E_n^0. Als Funktionen der nullten Näherung können wir dann f Linearkombinationen der zum Eigenwert E_n^0 von H_0 gehörenden Eigenzustände ansetzen:

$$|\tilde{n}_\alpha^0\rangle \;=\; \sum_i c_{i\alpha}|n_i^0\rangle \qquad \alpha = 1,\ldots,f \tag{8.42a}$$

$$H_0|n_i^0\rangle \;=\; E_n^0|n_i^0\rangle \qquad i = 1,\ldots,f \quad . \tag{8.42b}$$

Die Koeffizienten in der Linearkombination (8.42a) bilden eine unitäre Matrix. Sie sind so zu wählen, daß für das Matrixelement der Störung

$$\langle\tilde{n}_\alpha^0|V|\tilde{n}_\beta^0\rangle = \sum_{i,j} c_{i,\alpha}^* V_{i,j} c_{j,\beta} = E_{n\alpha}^1 \delta_{\alpha\beta} \tag{8.43}$$

gilt, d.h. daß die Matrixdarstellung von V im Unterraum der $\tilde{n}_\alpha^0$ diagonal ist. Zustände mit $\alpha \neq \beta$ werden also durch die Störung nicht gekoppelt, und damit treten auch keine divergenten Energienenner auf. Die $E_{n\alpha}^1$ sind gerade die Korrekturen erster Ordnung zum entarteten Eigenwert für den Zustand $|n_\alpha^0\rangle$. Aus Gl. (8.43) folgt durch Multiplikation mit $c_{i\alpha}$ und Verwendung der Unitarität ein lineares homogenes Gleichungssystem mit f Gleichungen

$$\sum_{j=1}^{f}(V_{ij} - E_n^1\delta_{ij})c_{j\beta} \;=\; 0 \qquad j = 1,\ldots,f \quad . \tag{8.44}$$

Um die Lösbarkeitsbedingung für dieses Gleichungssystem zu erfüllen, muß die Koeffizienten-Determinante verschwinden

$$\det|V_{ij} - E_n^1\delta_{ij}| = 0 \quad . \tag{8.45}$$

Dies führt auf eine Gleichung f-ten Grades, die Säkulargleichung. Sie hat f reelle Wurzeln $E_{n\beta}^1$. Wenn alle f Wurzeln verschieden sind, dann spaltet das f-fach entartete Niveau in f verschiedene Niveaus $E_n^0 + E_{n\beta}^1$ auf. Zu jedem dieser Niveaus gehört ein Zustand $|\tilde{n}_\beta^0\rangle$ (Gl. (8.43)) mit Koeffizienten $c_{i\beta}$ die aus Gl. (8.44) folgen, wenn man für $E_{n\beta}^1$ die Lösungen aus Gl. (8.45) einsetzt. Hat die Säkulargleichung (8.45) mehrfache Wurzeln, dann wird die Entartung nicht vollständig aufgehoben, die Wellenfunktionen zu den mehrfachen Wurzeln sind dann nicht mehr eindeutig bestimmt.

Im allgemeinen werden die Operatoren H_0 und V nicht miteinander kommutieren, sie können daher nicht gemeinsam diagonalisiert werden. Im Unterraum, der zu einem entarteten Eigenwert von H_0 gehörigen Eigenvektoren, ist die Submatrix von H_0 proportional der Einheitsmatrix und daher ist es möglich, in diesem Unterraum eine neue Basis zu finden, in der H_0 und V diagonal sind.

8.2 Variationsverfahren

Für einen Hamilton-Operator H mit den Eigenzuständen $|n\rangle$ und Energieeigenwerten E_n gilt für einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty}\langle\psi|n\rangle\langle n|H|\psi\rangle = \sum_n E_n\langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle \\ &\geq E_0\sum_n|\langle\psi|n\rangle|^2 = E_0\ \langle\psi|\psi\rangle \end{aligned} \tag{8.46}$$

und daher

$$E_0 \leq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{8.47}$$

oder mit $\langle\psi|\psi\rangle = 1$

$$E_0 = \min\langle\psi|H|\psi\rangle \quad . \tag{8.48}$$

Man kann also eine "Testfunktion" wählen, die von einigen freien Parametern $\alpha, \beta, \ldots$ abhängt. Wenn man diesen Ansatz so konstruiert, daß die Testfunktion normiert ist, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, dann ergibt sich für den Erwartungswert von H

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = J(\alpha,\beta,\ldots) = \int\psi^*(\vec{r};\alpha,\beta,\ldots)H\psi(\vec{r};\alpha,\beta,\ldots)\,d^3r \tag{8.49}$$

eine Funktion $J(\alpha,\beta,\ldots)$, deren Minimum als Funktion der Parameter $\alpha,\beta,\ldots$, die im Rahmen des gegebenen Ansatzes optimale Näherung für die Grundzustandsenergie darstellt. Diese Methode wird als direktes Variationsverfahren oder Ritz'sches Variationsverfahren bezeichnet.
Wir bezeichnen den durch das Variationsverfahren näherungsweise bestimmten Grundzustand mit ψ_0. Die Berechnung der Energie des ersten angeregten Zustands führt dann auf das Variationsproblem

$$E_1 = \min\langle\psi_1|H|\psi_1\rangle \tag{8.50}$$

mit den Nebenbedingungen

$$\langle\psi_1|\psi_1\rangle = 1 \quad , \quad \langle\psi_1|\psi_0\rangle = 0 \quad . \tag{8.51}$$

Beweis wie oben; wegen der Orthogonalitätsrelation (8.51) enthält die Entwicklung von $|\psi_1\rangle$ den Eigenvektor $|0\rangle$ des Hamilton-Operators H nicht:

$$|\psi_1\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}|n\rangle\langle n|\psi_1\rangle \qquad \sum_{n=1}^{\infty}|\langle n|\psi_1\rangle|^2 = 1 \tag{8.52}$$

$$\langle\psi_1|H|\psi_1\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}E_n\langle\psi_1|n\rangle\langle n|\psi_1\rangle \geq E_1\langle\psi_1|\psi_1\rangle \quad . \tag{8.53}$$

Die Fortsetzung dieser Prozedur für höhere angeregte Zustände ist klar.

Betrachten wir als Beispiel die Anwendung dieses Verfahren auf den eindimensionalen harmonischen Oszillator mit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad . \tag{8.54}$$

Die Wellenfunktion für den Grundzustand muß eine gerade, knotenfreie Funktion sein und für $|x| \to \infty$ verschwinden. Ein möglicher Ansatz ist

$$\psi(x,\alpha) = A \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x^2\right) \quad ; \tag{8.55}$$

aus der Normierungsbedingung folgt $A = (\frac{\alpha}{\pi})^{1/4}$. Für den Erwartungswert von H folgt

$$J(\alpha) = \langle\psi|H|\psi\rangle = \frac{1}{4}\left(\frac{\hbar^2\alpha}{m} + \frac{m\omega^2}{\alpha}\right) \quad ; \tag{8.56}$$

aus der Bedingung $\frac{\partial J}{\partial \alpha} = 0$ folgt $\alpha_0 = \frac{m\omega}{\hbar}$. In diesem Fall stimmt das Ergebnis der Variationsrechnung

$$E_0 = \min\{J(\alpha)\} = \frac{\hbar\omega}{2} \tag{8.57}$$

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \tag{8.58}$$

mit dem exakten Ergebnis überein. Den Ansatz für ψ_1 müssen wir so wählen, daß ψ_1 zu ψ_0 orthogonal ist, etwa

$$\psi_1(x,\beta) = Bx \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right) \quad . \tag{8.59}$$

Die Normierung ergibt $B = \left(\frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}$. Der Variationsansatz führt auf

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_1(\beta)}{\partial\beta} &= \frac{\partial}{\partial\beta}\ \langle\psi_1|H|\psi_1\rangle = \\ &= \frac{\partial}{\partial\beta}\left[\frac{3}{4}\left(\frac{\hbar^2\beta}{m} + \frac{m\omega^2}{\beta}\right)\right] = 0 \end{aligned} \tag{8.60}$$

mit der Lösung $\beta_1 = \frac{m\omega}{\hbar}$. Dies ergibt für Energie und Wellenfunktion des ersten angeregten Zustands

$$E_1 = J_1(\beta) = \frac{3}{2}\hbar\omega \tag{8.61}$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{3/4} x \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \quad . \tag{8.62}$$

Man kann auch zeigen, daß bei einer freien Variation von ψ das Variationsproblem äquivalent zum Eigenwertproblem der Schröding-Gleichung ist. Die Minimierung von $\langle\psi|H|\psi\rangle$ mit der Normierungsbedingung $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ führt mit einem Lagrange-Multiplikator E auf

$$\delta\{\langle\psi|H|\psi\rangle - E(\langle\psi|\psi\rangle - 1)\} = 0 \quad . \tag{8.63}$$

Es folgt ($\delta\psi$ ist die Variation der Funktion ψ, $\delta\psi^*$ die der komplex konjugierten Funktion ψ^*)

$$\langle\psi|(H-E)|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|(H-E)|\psi\rangle = 0 \quad . \tag{8.64}$$

Gl. (8.64) ist für eine beliebige Variation $\delta\psi$ genau dann erfüllt, wenn ψ der Schrödinger-Gleichung $(H-E)|\psi\rangle = 0$ gehorcht.

Kapitel 9

Feinstruktur des Wasserstoff-Atoms

In Abschnitt 4.4 haben wir das Eigenwertspektrum des Wasserstoff-Atoms in nichtrelativistischer Näherung berechnet. Für die genauere Berechnung sind aber relativistische Korrekturen nicht vernachlässigbar. Diese Korrekturen folgen aus einer Reihenentwicklung nach Potenzen von $(v/c)^2$ in der relativistischen Wellengleichung, der Dirac-Gleichung. Sie setzen sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

- relativistische Korrektur zur kinetischen Energie
- Spin-Bahn-Kopplung
- Darwin-Korrektur.

Wir werden den physikalischen Ursprung dieser Terme heuristisch begründen, die exakten Ausdrücke aus der Dirac-Theorie übernehmen und ihren Einfluß auf das Eigenwertspektrum des Wasserstoffes störungstheoretisch berechnen.

9.1 Relativistische kinetische Energie

Bei der Behandlung des Wasserstoff-Atoms sind wir vom Hamilton-Operator

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \tag{9.1}$$

(effektive Masse $\mu = \frac{mM}{m+M}$) ausgegangen. Dabei haben wir die kräftefreie Bewegung des Schwerpunkts gemäß

$$\frac{\vec{p_e}^{\,2}}{2m} + \frac{\vec{p_p}^{\,2}}{2M} \cong \frac{\vec{p_e}^{\,2}}{2}\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) + \frac{\vec{p_G}^{\,2}}{2(m+M)} = \frac{p^2{}_e}{2\mu} + \frac{\vec{p_G}^{\,2}}{2(m+M)} \tag{9.2}$$

abseparіert.
Wir ersetzen die klassische kinetische Energie des Elektrons durch den relativistischen Ausdruck und entwickeln nach Potenzen von $\left(\frac{p_e}{mc}\right)^2$

$$\begin{aligned} (p_e{}^2c^2 + m^2c^4)^{1/2} + \frac{p_p{}^2}{2M} &= mc^2 + \frac{p_e{}^2}{2m} - \frac{1}{8}\frac{(p_e{}^2)^2}{m^3c^2} + \frac{p_p{}^2}{2M} + \ldots \\ &= mc^2 + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{1}{8}\frac{(p^2)^2}{m^3c^2} + \ldots \quad . \end{aligned} \tag{9.3}$$

In Gleichung (9.3) ist der erste Term, die Ruhenergie des Elektrons, irrelevant. Der zweite Term ist die nicht-relativistische kinetische Energie, der dritte Term die führende relativistische Korrektur

$$H_1 = -\frac{1}{8}\frac{(p^2)^2}{m^3c^2} \qquad . \tag{9.4}$$

Im Vergleich zu $p^2/2m$ ist H_1 um den Faktor $p^2/4m^2c^2 \cong v^2/4c^2 \cong (Z\alpha/2)^2$, $\alpha = e^2/\hbar c$ kleiner. Die Matrix des Störoperators H_1 ist in der Basis $|n\,l\,m\rangle$; $l = 0, \ldots, n-1$; $m = -l, \ldots, +l$ des Entartungsraumes diagonal. Dies folgt aus $[H_1, \vec{L}^2] = 0$ und $[H_1, L_z] = 0$. Mit der Identität (reduzierte Masseneffekte vernachlässigt)

$$H_1 = -\frac{1}{2mc^2}\left(\frac{p^2}{2m}\right)^2 = -\frac{1}{2mc^2}\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 \tag{9.5}$$

ergibt die Störungstheorie für die Verschiebung des Energieeigenwertes zum Eigenzustand $|nlm\rangle$

$$\begin{aligned} \triangle E^{(1)}_{nlm} &= \langle nlm|H_1|nlm\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2}\left(E_n{}^2 + 2E_n Ze^2\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{nl} + (Ze^2)^2\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nl}\right) \qquad . \end{aligned} \tag{9.6}$$

Mit den in Abschnitt (4.4), Gleichung (4.164 - 4.166) zusammengestellten Erwartungswerten (siehe auch Seite 9-6)

$$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{nl} = \frac{Z}{a_0 n^2} \tag{9.7a}$$

$$\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nl} = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l+1/2)} \tag{9.7b}$$

ergibt sich für die Energieverschiebung

$$\triangle E^{(1)}_{nlm} = -\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2}\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4}\right) \qquad . \tag{9.8}$$

Diese Korrektur ist von der Größenordnung $\alpha^2 \cdot Ry$.

9.2 Spin-Bahn-Kopplung

Eine Kopplung zwischen dem magnetischen Moment des Bahndrehimpulses und jenem des Spins resultiert aus folgenden Überlegungen: Wäre das Elektron relativ zum Proton in Ruhe, dann gäbe es nur das elektrische Feld der Protonenladung - dieser Term wird im Hamilton-Operator (9.1) berücksichtigt. Da sich das Elektron bewegt, gibt es zusätzliche Effekte. Im Bezugssystem des Elektrons bewegt sich das Proton, es existiert daher ein elektrischer Strom, der ein Magnetfeld erzeugt. Wäre die Bewegung des Protons geradlinig, dann wäre das auf das Elektron wirkende Magnetfeld $(\vec{v} \times \vec{E})/c$. Dieses Magnetfeld

wirkt auf das magnetische Moment des Elektrons. Die Kopplung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} -\vec{\mu}\vec{B} &= \frac{e}{mc}\vec{S}\vec{B} \\ &= -\frac{e}{mc^2}\vec{S}\,(\vec{v}\times\vec{E}) = \frac{e}{m^2c^2}\vec{S}\,(\vec{p}\times\vec{\nabla}\varphi(r)) \\ &= \frac{e}{m^2c^2}\vec{S}\,(\vec{p}\times\vec{r})\,\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr} \\ &= -\frac{1}{m^2c^2}\,\vec{S}\vec{L}\,\frac{1}{r}\frac{d(e\varphi)}{dr} \qquad , \end{aligned} \tag{9.9}$$

wobei $\varphi(r)$ das elektrostatische Potential der Kernladung ist. In Wirklichkeit ist die Bewegung des Protons relativ zum Elektron nicht geradlinig. Relativistische Effekte in Verbindung mit der nicht-geradlinigen Bewegung reduzieren dieses Ergebnis um einen Faktor 2. Die korrekte Form der Spin-Bahn-Kopplung, die aus der Dirac-Gleichung folgt, ist

$$H_2 = -\frac{1}{2m^2c^2}\,\vec{S}\vec{L}\,\frac{1}{r}\frac{d(e\varphi(r))}{dr} \qquad . \tag{9.10}$$

Für das Wasserstoff-Atom gilt daher

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2}\,\vec{S}\vec{L}\,\frac{Ze^2}{r^3} \qquad . \tag{9.11}$$

Die Eigenwerte von H_0 sind für gegebene Quantenzahlen n und l $2(2l+1)$-fach entartet. Die Berechnung der Energieverschiebung in 1. Ordnung Störungstheorie erfordert daher die Diagonalisierung einer Submatrix (wie im letzten Kapitel diskutiert wurde). Man kann die Berechnung aber wesentlich vereinfachen, wenn man beachtet, daß mit $\vec{S}+\vec{L}=\vec{J}$ und $\vec{S}^2+2\vec{S}\vec{L}+\vec{L}^2=\vec{J}^2$

$$\vec{S}\vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2) \tag{9.12}$$

gilt. Wenn man also die zu entarteten Eigenwerten gehörigen Eigenfunktionen zu Linearkombinationen zusammenfaßt, die Eigenzustände von $\vec{J}^2$ sind (sie sind automatisch Eigenfunktionen von $J_z = L_z + S_z$), dann ist die Matrix von H_2 in dieser Basis diagonal. Die gesuchten Linearkombinationen haben wir in Abschnitt 7.6 bereits berechnet (siehe Tab. 7.4 und Gl. (7.131-2)). Die Eigenwertgleichungen der Zustände $|n\,j\,m_j\,l\,s>$ mit $j = l \pm 1/2$ lauten (siehe Gleichung (7.133))

$$\vec{J}^2|n,l\pm1/2,m_j,l,s\rangle = \begin{matrix}\hbar^2(l+1/2)(l+3/2)\\ \hbar^2(l-1/2)(l+1/2)\end{matrix}\;|n,l\pm1/2,m_j,l,s\rangle$$

und damit folgt

$$\begin{aligned} \vec{S}\vec{L}\,|n,l+1/2,m_j,l,s\rangle &= \frac{1}{2}(\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2)|n,l+1/2,m_j,l,s\rangle \\ &= \frac{1}{2}\hbar^2\,\{(l+1/2)(l+3/2)-l(l+1)-3/4\} \\ &\qquad \times|n,l+1/2,m_j,l,s\rangle \\ &= \frac{1}{2}\hbar^2 l\,|n,l+1/2,m_j,l,s\rangle \end{aligned} \tag{9.13a}$$

$$\begin{aligned}\vec{S}\vec{L}\,|n,l-1/2,m_j,l,s\rangle &= \frac{1}{2}\hbar^2\,\{(l-1/2)(l+1/2)-l(l+1)-3/4\} \\ &\quad \times|n,l-1/2,m_j,l,s\rangle \qquad (9.13b)\\ &= -\frac{1}{2}\hbar^2(l+1)\,|n,l-1/2,m_j,l,s\rangle \qquad .\end{aligned}$$

Unter der Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung spaltet der $2(2l+1)$-fach entartete Eigenwert also in $[2(l+1/2)+1]$- und $[2(l-1/2)+1]$-fach entartete Niveaus auf, die um

$$\langle n,j,m_j,l,s|H_2|n,j,m_j,l,s\rangle = \frac{Ze^2}{2m^2c^2}\frac{\hbar^2}{2}\begin{pmatrix} l \\ -l-1\end{pmatrix}\int_0^\infty r^2[R_{nl}(r)]^2\frac{1}{r^3}\,dr \qquad (9.14)$$

(für $j = l \pm 1/2$) verschoben werden. Mit

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{{a_0}^3}\frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \qquad (9.15)$$

gilt

$$\triangle E^{(2)}_{njl} = \frac{1}{4}mc^2(Z\alpha)^4\frac{\binom{l}{-l-1}}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}\,, \qquad l \geq 1\,. \qquad (9.16)$$

Faßt man die Verschiebung der Energieeigenwerte aus der relativistischen Korrektur der kinetischen Energie (Gleichung (9.8)) und aus der Spin-Bahn-Kopplung zusammen, dann findet man ($\alpha = e^2/\hbar c$)

$$\triangle E_{njl} = -\frac{(Z\alpha)^4 mc^2}{2}\frac{1}{n^3}\left[\frac{1}{j+1/2}-\frac{3}{4n}\right]\,, \qquad l \geq 1\,. \qquad (9.17)$$

Für Zustände mit $l = 0$ divergiert der Erwartungswert (9.15). Man findet aber, daß die Matrixelemente des Operators $\vec{S}\vec{L}$ in Zuständen mit $l = 0$ verschwinden, und daß $\triangle E^{(2)}_{nj0} = 0$ gilt.

Die Summe der Korrekturen hängt also nur vom Gesamtdrehimpuls ab. Die Aufspaltung der Zustände ist unten skizziert.

Abbildung 9.1: Aufspaltung der Energieeigenwerte mit $n = 2$ durch (a) die Spin-Bahn-Kopplung (die die Energie der S-Zustände nicht ändert) und (b) die relativistische Massenkorrektur

Die Entartung des $^2S_{1/2}$ mit dem $^2P_{1/2}$ Zustand wird erst durch die Lamb-Verschiebung, die durch die Wechselwirkung des Elektrons mit seinem eigenen elektromagnetischen Feld entsteht, aufgehoben.
Schließlich tragen wir an dieser Stelle noch eine elementare Berechnung der Erwartungswerte $< r^{-n} >$ nach. Wir benützen dazu den Virialsatz für den Hamilton-Operator $H = p^2/2m + V(r)$. Es gilt

$$\begin{aligned} [H, \vec{r}\vec{p}] &= \underbrace{\frac{p^2}{2m}\vec{r}\vec{p} - \vec{r}\vec{p}\,\frac{p^2}{2m}}_{-\frac{i\hbar}{m}\vec{p}\vec{p}} + \underbrace{V(r)\,\vec{r}\vec{p} - \vec{r}\vec{p}\,V(r)}_{\vec{r}\,(i\hbar\vec{\nabla}V(r))} \\ &= -i\hbar(\frac{p^2}{m} - \vec{r}\vec{\nabla}V(r)) \qquad . \end{aligned} \tag{9.18}$$

Für Eigenzustände $|\psi_{nl}\rangle$ des Hamilton-Operators gilt $\langle\psi_{nl}|[H, \vec{r}\vec{p}]|\psi_{nl}\rangle = 0$ und damit folgt aus Gleichung (9.18) der quantenmechanische Virialsatz

$$\langle\psi_{nl}|\frac{p^2}{m}|\psi_{nl}\rangle - \langle\psi_{nl}|\vec{r}\vec{\nabla}V(r)|\psi_{nl}\rangle\ , = 0 \qquad . \tag{9.19}$$

Für ein Coulomb-Potential folgt aus (9.19)

$$2\langle\psi_{nl}|H|\psi_{nl}\rangle + \langle\psi_{nl}|\frac{Ze^2}{r}|\psi_{nl}\rangle\ = 0 \qquad , \tag{9.20}$$

oder für einen Eigenzustand ψ_{nl}

$$2E_n = -Ze^2 < r^{-1} >_{nl} \qquad , \qquad E_n = -\frac{Z^2e^2}{2a_0n^2} \tag{9.21}$$

und damit (vgl. Gleichung (9.7a))

$$< r^{-1} >_{nl} = \frac{Z}{a_0 n^2} \qquad . \tag{9.22}$$

Für die Mittelwerte $< r^{-k} >_{nl}$ betrachten wir die radiale Schrödinger-Gleichung in der dimensionslosen Variablen $y = r/a_0$, $a_0 = \hbar^2/me^2$

$$H\chi(y) = E\chi(y) \tag{9.23a}$$

mit

$$H = -\frac{d^2}{dy^2} + \frac{l(l+1)}{y^2} - \frac{2Z}{y} \tag{9.23b}$$

und

$$E = -\frac{Z^2}{(n_r + l + 1)^2} \tag{9.23c}$$

Differentiation von (9.23a) nach l ergibt

$$\frac{\partial H}{\partial l}\chi + H\frac{\partial \chi}{\partial l} = \frac{\partial E}{\partial l}\chi + E\frac{\partial \chi}{\partial l} \qquad ,$$

Skalarprodukt mit χ

$$(\chi, \frac{\partial H}{\partial l}\chi) + \underbrace{(\chi, H\frac{\partial \chi}{\partial l})}_{E(\chi, \frac{\partial \chi}{\partial l})} = \frac{\partial E}{\partial l}\underbrace{(\chi, \chi)}_{1} + E(\chi, \frac{\partial \chi}{\partial l}) \qquad . \tag{9.24}$$

Setzen wir in Gleichung (9.24) die Ableitungen aus (9.23b,c) ein

$$\frac{\partial H}{\partial l} = \frac{2l+1}{y^2} \qquad , \tag{9.25a}$$

$$\frac{\partial E}{\partial l} = \frac{2Z^2}{(n_r + l + 1)^3} = \frac{2Z^2}{n^3} \qquad , \tag{9.25b}$$

dann erhalten wir unmittelbar $< \frac{2l+1}{y^2} >= \frac{2Z^2}{n^3}$, also

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{2Z^2}{n^3(2l+1)a_0^2} \qquad . \tag{9.26}$$

Ableitung der radialen Schrödinger-Gleichung nach y und Bildung des Skalarproduktes mit χ führt auf

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial y}\chi + H\frac{\partial \chi}{\partial y} &= E\frac{\partial \chi}{\partial y} \\ (\chi, \frac{\partial H}{\partial y}\chi) + \underbrace{(\chi, H\frac{\partial \chi}{\partial y})}_{E(\chi, \frac{\partial \chi}{\partial y})} &= E(\chi, \frac{\partial \chi}{\partial y}) \qquad . \end{aligned}$$

Mit $\frac{\partial H}{\partial y} = -\frac{2l(l+1)}{y^3} + \frac{2Z}{y^2}$ folgt

$$(\chi, \frac{\partial H}{\partial y}\chi) = 2 \left\langle -\frac{l(l+1)}{y^3} + \frac{Z}{y^2} \right\rangle = 0 \tag{9.27}$$

erhalten wir unmittelbar aus (9.27) und (9.26)

$$\left\langle \frac{l(l+1)}{y^3} \right\rangle = Z < \frac{1}{y^2} >= \frac{Z}{2l+1}\frac{2Z^2}{n^3}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{2Z^3}{a_0^3 n^3 (2l+1)(l+1)l} \qquad . \tag{9.28}$$

9.3 Darwin-Term

Aus der Dirac-Gleichung folgt noch ein weiterer Korrekturterm: nach der relativistischen Theorie schwankt der Schwerpunkt eines lokalisierten Elektrons mit $\delta r = \frac{\hbar}{mc} = \lambda_c$. Das Elektron sieht daher im Mittel ein 'ausgeschmiertes' Potential des Kerns

$$\begin{aligned} < V(\vec{r} + \delta\vec{r}) > &= V(\vec{r}) + < \delta\vec{r}\vec{\nabla}V(\vec{r}) > + \frac{1}{2} < (\delta\vec{r}\vec{\nabla})(\delta\vec{r}\vec{\nabla})V(\vec{r}) > + \ldots \\ &= V(\vec{r}) + \frac{1}{6}(\delta r)^2 \vec{\nabla}^2 V(\vec{r}) + \ldots \qquad . \end{aligned} \tag{9.29}$$

Aus der Dirac-Gleichung folgt

$$H_3 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\vec{\nabla}^2 V = \frac{\pi\hbar^2 Z e^2}{2m^2c^2}\,\delta^{(3)}(\vec{r}) \qquad . \tag{9.30}$$

Wegen der δ-Funktion ergibt der Darwin-Term nur für s-Niveaus eine Energieverschiebung, und zwar

$$\triangle E^{(3)}_{n,\frac{1}{2},0} = \frac{\pi\hbar^2 Z e^2}{2m^2c^2}\,|\psi_{n,\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2},0,s}(0)|^2 \qquad , \qquad |\psi_{n,l}(0)|^2 = \frac{1}{4\pi a_0^3}\,\frac{4Z^3}{n^3}\,\delta_{l,0} \qquad .$$

Daher gilt

$$\triangle E^{(3)}_{n,\frac{1}{2},0} = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\delta_{l,0} \qquad . \tag{9.31}$$

Das ist formal identisch mit der Spin-Bahn-Korrektur für $j = 1/2\,,\, l = 0$ aus (9.16). Die gesamte relativistische Korrektur aus allen drei Effekten ist daher in erster Ordnung Störungstheorie durch die für alle l gülttige Formel

$$\triangle E_{n,j=l\pm 1/2\,,l} = \frac{Z^2}{n^2}\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left\{\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2}\right\} Ry \tag{9.32}$$

gegeben.

Kapitel 10

Atome im elektromagnetischen Feld, Zeeman- und Stark-Effekt

10.1 Zeeman-Effekt

Unter dem Zeeman-Effekt versteht man die Aufspaltung der atomaren Energieniveaus in einem Magnetfeld. Der Hamiltonoperator eines Einelektronenatoms setzt sich dann aus dem nicht-relativistischen Operator (nur Coulomb-Term), den relativistischen Korrekturen und der Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments des Elektrons mit dem äußeren Feld zusammen:

$$H = H_{Coul} + H_{rel} + H_z \tag{10.1}$$

$$H_z = \frac{e}{2mc}(\vec{L} + 2\vec{S})\vec{B} = \frac{e}{2mc}(\vec{J} + \vec{S})\vec{B} \qquad . \tag{10.2}$$

Je nach der Stärke des äußeren Magnetfeldes wird man dabei in einem Basissystem arbeiten, in dem der in H_{rel} enthaltene Spin-Bahn-Term diagonal ist, und den Zeeman-Term H_z störungstheoretisch behandeln, oder umgekehrt.
Im ersteren Fall haben wir, wenn wir das Feld in z-Richtung legen, die Matrixelemente

$$\begin{aligned}\langle n,j,m_j,l,s|\frac{eB}{2mc}(L_z+2S_z)|n,j,m_j,l,s\rangle &= \langle n,j,m_j,l,s|\frac{eB}{2mc}(J_z+S_z)|n,j,m_j,l,s\rangle \\ &= \frac{eB}{2mc}(\hbar m_j + \langle n,j,m_j,l,s|S_z|n,j,m_j,l,s\rangle)\end{aligned} \tag{10.3}$$

zu berechnen. Für die Berechnung des Spin-Matrixelements in (10.3) verwenden wir die explizite Darstellung der $|n,j,m_j,l,s\rangle$ als Linearkombination der $|n,l,m,s,s_z\rangle$ (vgl. Gleichung (7.31, 7.32) aus Abschnitt (7.6)). Für $j = l + 1/2$ gilt mit $m_j = m + s_z$

$$\langle n,j,m_j,l,s|S_z|n,j,m_j,l,s\rangle =$$

$$= \left(\sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}\,\langle n,l,m,\frac{1}{2},\frac{1}{2}| + \sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}\,\langle n,l,m,\frac{1}{2},-\frac{1}{2}|\right) S_z$$

$$\times \left(\sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}\,|n,l,m,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}\,|n,l,m,\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle\right) =$$

$$= \frac{\hbar}{2}\left[\frac{l+m_j+1/2}{2l+1} - \frac{l-m_j+1/2}{2l+1}\right] = \frac{\hbar}{2}\frac{2m_j}{2l+1} = \frac{\hbar m_j}{2l+1} \tag{10.4a}$$

Entsprechend folgt für $j = l - 1/2$, $m_j = m + s_z$

$$\langle n, j, m_j, l, s|S_z|n, j, m_j, l, s\rangle =$$

$$= \left(-\sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}\,\langle n, l, m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}| + \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}\,\langle n, l, m, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}|\right) S_z$$

$$\times \left(-\sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}\,|n, l, m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}\,|n, l, m, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\right) =$$

$$= \frac{\hbar}{2}\left[\frac{l-m_j+1/2}{2l+1} - \frac{l+m_j+1/2}{2l+1}\right] = -\frac{\hbar}{2}\frac{2m_j}{2l+1} = -\frac{\hbar m_j}{2l+1} \quad . \tag{10.4b}$$

Damit folgt für die Aufspaltung der Energieniveaus des Wasserstoff-Atoms durch den Zeeman-Effekt in einem schwachen Magnetfeld aus (10.4) und (10.3)

$$\begin{aligned} \triangle E^z_{njm_jl} &= \frac{eB}{2mc}\left(\hbar m_j \pm \frac{\hbar m_j}{2l+1}\right) \\ &= \frac{e\hbar B}{2mc}\, m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right) \qquad , \qquad j = l \pm 1/2 \quad . \end{aligned} \tag{10.5}$$

Ausgehend von dem entarteten nicht-relativistischen Energieniveau mit den Quantenzahlen $\{n, l, m, s; l = 0, \ldots, n-1; m = -l, \ldots, +l; s = \pm 1/2\}$ werden durch die Spin-Bahn-Kopplung die Zustände mit ungleichem Gesamtdrehimpuls $j = l \pm 1/2$ getrennt, die Wechselwirkung mit dem äußeren Feld hebt dann die Entartung bezüglich m_j auf. Die Niveaus mit $j = l + 1/2$ spalten in die $2l + 2$ Niveaus mit $m_j = -l - 1/2, \ldots, l + 1/2$ auf, benachbarte Linien liegen um $\triangle E = \frac{e\hbar B}{2mc}\frac{2l+2}{2l+1}$ getrennt. Die Niveaus mit $j = l - 1/2$ spalten in $2l$ Niveaus mit $m_j = -l + 1/2, \ldots, l - 1/2$ auf, dabei gilt $\triangle E = \frac{e\hbar B}{2mc}\frac{2l}{2l+1}$.

Abbildung 10.1: Aufspaltung der Energieniveaus des Wasserstoff-Atoms durch den Zeeman-Effekt in einem schwachen Magnetfeld

Für das Niveau mit den Quantenzahlen $n = 2$, $l = 1$ folgt, daß das Niveau $^2P_{3/2}$ in 4 Niveaus mit Abständen $\triangle E = (4/3)\epsilon$, das Niveau $^2P_{1/2}$ in 2 Niveaus mit $\triangle E = 2/3\epsilon$ ($\epsilon = e\hbar B/2mc$) aufspaltet. Dazu kommen noch 2 Linien vom Niveau $^2S_{1/2}$ mit $\triangle E = 2\epsilon$. Die Anwendung nicht entarteter Störungstheorie ist zulässig, da die $2S_{1/2}$- und $2P_{1/2}$-Niveaus Eigenfunktionen verschiedene Parität besitzen und daher durch den Operator H_z nicht gekoppelt werden. Ebenso haben wir vorausgesetzt, daß die Kopplung der $^2P_{3/2}$- und $^2P_{1/2}$-Niveaus durch das Magnetfeld vernachlässigbar gegenüber ihrer Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung ist.

In einem sehr starken Magnetfeld ist dagegen die Spin-Bahn-Aufspaltung vernachlässigbar gegen die Zeeman-Energie $\frac{e\hbar B}{2mc}$, der Zeeman-Operator (10.2) wird daher auch durch die nicht-relativistischen Eigenfunktionen diagonalisiert, es gilt

$$\triangle E_{nlms} = \frac{e\hbar B}{2mc}(m_l + 2m_s) \qquad . \tag{10.6}$$

Ein ($n = 2$, $l = 1$)-Niveau spaltet daher in 5 Niveaus entsprechend $m_l = -1, 0, +1$, $m_s = \pm 1/2$ auf. Davon ist das Niveau mit $m_l + 2m_s = 0$ 2-fach entartet, die zugehörigen Zustände sind $m_l = -1$, $n_s = 1/2$ und $m_l = 1$, $m_s = -1/2$. Die relativistischen Korrekturen können dann noch in 1. Ordnung Störungstheorie berücksichtigt werden. In diesem Fall spricht man auch von Paschen-Back Effekt.

Für Felder bei denen relativistische Korrekturen und Zeeman-Energien vergleichbar sind, muß die Störungstheorie für entartete Zustände auf die Summe $H_{rel} + H_z$ angewendet werden. Geht man von den Zuständen $|n, j, m_j, l, s\rangle$ aus, in denen H_{rel} diagonal ist, dann muß man die Matrixelemente von $H_z \propto J_z + S_z$ berechnen. Dabei beachten wir:

- Wegen $[\vec{L}^2, J_z + S_z] = 0$ folgt $[l(l+1) - l'(l'+1)]\langle \dots l, s|(J_z + S_z)| \dots l', s\rangle = 0$, die Matrixelemente können also nur für $l = l'$ ungleich Null sein.

- Aus $[H_{Coul}, J_z + S_z] = 0$ folgt dieselbe Aussage für n.
- Aus $[S_z, J_z] = 0$ folgt $(m_j' - m_j)\langle \ldots m_j, l, s|S_z|n, j, m_j' \ldots\rangle = 0$, d.h. alle Matrixelemente mit $m_j \neq m_j'$ verschwinden.

Die nicht verschwindenden Matrixelemente sind also die Diagonalmatrixelemente (vgl. (10.4-5))

$$\langle n, l \pm 1/2, m_j, l, s|(J_z + S_z)|n, l \pm 1/2, m_j, l, s\rangle = \hbar m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right) \tag{10.7a}$$

und die Nichtdiagonalelemente

$$\langle n, l+1/2, m_j, l, s|(J_z+S_z)|n, l-1/2, m_j, l, s\rangle = -\frac{\hbar}{2l+1}\sqrt{(l+1/2)^2 - m_j^2} \quad . \tag{10.7b}$$

Aus (10.7) sehen wir, daß die Zustände $^2S_{1/2}$, $m_j = \pm 1/2$ und $^2P_{3/2}$, $m_j = \pm 3/2$ nur in Diagonaltermen auftreten, allgemein gilt dies für die Zustände in denen j den größten und m_j den größten oder kleinsten möglichen Wert annimmt, d.h. für
$|n, j = l+1/2, m_j = \pm(l+1/2), l, s\rangle$. Für diese Zustände gilt also das für schwache äußere Felder abgeleitete Ergebnis (10.5) , das sich auf

$$\begin{aligned} \triangle E^z_{n,j=l+1/2,m_j=\pm(l+1/2),l} &= \pm\frac{e\hbar B}{2mc}(l+1/2)\frac{2l+2}{2l+1} \\ &= \pm\frac{e\hbar B}{2mc}(l+1) \end{aligned} \tag{10.8}$$

$$|\psi\rangle = a_1\,|n, l+\tfrac{1}{2}, m_j, l\rangle + a_2\,|n, l-\tfrac{1}{2}, m_j, l\rangle \tag{10.9}$$

reduziert.
Für $|m_j| < l + 1/2$ muß man Zustände suchen, die den Operator $H_{rel} + H_z$ in den (2×2)-Unterräumen zu $j = l \pm 1/2$ diagonalisieren.

Abbildung 10.2: Struktur der Matrix $\langle n, j, m_j, l, s|(J_z + S_z)|n, j, m_j, l, s\rangle$

Mit dem Ergebnis $\triangle E^0_{nj} = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^4}\left\{\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2}\right\}$ für die relativistische Energieaufspaltung (9.8) und (10.7a,b) für die Zeeman-Aufspaltung erhalten wir für die Energieverschiebung $\triangle E$ und die Koeffizienten a_1, a_2 die Gleichungen

$$\begin{pmatrix} \triangle E^0_{n,l+1/2} + \frac{e\hbar B}{2mc}\, m_j\, \frac{2l+2}{2l+1} - \triangle E & -\frac{e\hbar B}{2mc}\sqrt{(l+1/2)^2 - m_j^2}\,\frac{1}{2l+1} \\ -\frac{e\hbar B}{2mc}\sqrt{(l+1/2)^2 - m_j^2}\,\frac{1}{2l+1} & \triangle E^0_{n,l-1/2} + \frac{e\hbar B}{2mc}\, m_j\, \frac{2l}{2l+1} - \triangle E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0\ . \tag{10.10}$$

Mit der Abkürzung

$$\triangle \equiv \triangle E^0_{n,l+1/2} - \triangle E^0_{n,l-1/2} = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3 l(l+1)} \tag{10.11}$$

führt die Lösbarkeitsbedingung des linearen Gleichungssystems (10.10) auf die quadratische Gleichung

$$\triangle E_\pm = \triangle E^0_{n,l-1/2} + \frac{e\hbar B}{2mc}\, m_j + \frac{\triangle}{2} \pm \sqrt{\frac{\triangle^2}{4} + \triangle\, \frac{e\hbar B}{2mc}\, \frac{m_j}{2l+1} + \frac{1}{4}\left(\frac{e\hbar B}{2mc}\right)^2} \tag{10.12}$$

Aus (10.11) folgt im Grenzfall $\triangle \gg \frac{e\hbar}{2mc}B$ Gleichung (10.5), und im Fall $\triangle \ll \frac{e\hbar}{2mc}B$ Gleichung (10.6) mit den relativistischen Korrekturen.

Abbildung 10.3: Zeeman-Aufspaltung des ^2P-Niveaus des Wasserstoff-Atoms als Funktion der Stärke des äußeren Magnetfeldes. (Gleichung (10.12) volle Linien). Die strichlierten Linien geben die Aufspaltung beim Paschen-Back Effekt (Gleichung (10.6)) an. In diesem Fall wird die Spin-Bahn Kopplung vernachlässigt.

10.2 Stark-Effekt

Die Änderung der Energie der stationären Zustände eines Atoms in einem äußeren elektrischen Feld heißt Stark-Effekt. Der Störterm im Hamilton-Operator ist in diesem Fall durch

$$H_s = -e\vec{E}\vec{r} = -\vec{E}\vec{d} \tag{10.13}$$

gegeben, wobei $\vec{d} = e\vec{r}$ der Operator für das elektrische Dipolmoment des Elektrons ist. Beim Einschalten der Störung ändert sich die Symmetrie des Systems: aus der Kugelsymmetrie wird Zylindersymmetrie. Außerdem ändert sich das Verhalten des Potentials für große Entfernungen. Legen wir das Feld in z-Richtung, dann nimmt die Energie für $z \to -\infty$ ab, das Elektron kann daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere durchdringen, das Atom kann durch das angelegte Feld spontan ionisiert werden (siehe Abb 10.4). Diese Möglichkeit führt zu einer Verbreiterung der Spektrallinien, die mit zunehmender Quantenzahl zunimmt.

Abbildung 10.4: Potential beim Stark-Effekt

Der Operator (10.13) ist invariant gegenüber Drehungen um die Feldrichtung, $[L_z, z] = 0$ ($\vec{E} \parallel z$) . Daraus folgt unmittelbar

$$\langle n, l, m, s|[L_z, z]|n', l', m', s'\rangle = (m - m')\langle n, l, m, s|z|n', l', m', s'\rangle = 0 \qquad , \qquad (10.14)$$

also die Auswahlregel $m = m'$. Der Operator für das Dipolmoment ändert bei einer Raumspiegelung sein Vorzeichen, sein Mittelwert für alle Zustände bestimmter Parität ist daher gleich Null. Die Störung (10.13) führt also nur dann zu einer Aufspaltung, wenn im n-ten Energieniveau Zustände gerader und ungerader Parität vermischt sind. Das ist nur im Wasserstoff-Atom aufgrund der zufälligen Entartung der Fall. (Wir nehmen an, daß die Feldstärke so groß ist, daß die Feinstruktur vernachlässigt werden kann.)
Für vorgegebenes m ist die Parität eines Zustands durch l bestimmt, bei einer Änderung von l um ± 1 ändert sich die Parität. Für die Matrixelemente des Dipoloperators gilt daher die Auswahlregel (genaueres siehe später bei der Dipolstrahlung, Kapitel 11)

$$l' = l \pm 1 \qquad (10.15)$$

Das Energieniveau des Wasserstoff-Atoms mit $n = 2$ ist vierfach entartet. Zur Berechnung der Energieverschiebung $\triangle E$ hat man daher Linearkombinationen aus den vier entarteten Zuständen $|\psi_1\rangle = |2, 0, 0\rangle$, $|\psi_2\rangle = |2, 1, 0\rangle$, $|\psi_3\rangle = |2, 1, 1\rangle$, $|\psi_4\rangle = |2, 1, -1\rangle$ zu bilden. $\triangle E$ folgt aus der Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\sum_{i=1}^{4} a_i[W_{ik} - \triangle E\delta_{ik}] = 0 \qquad k = 1, \ldots, 4 \qquad (10.16a)$$

mit

$$\triangle E = E - E_2 \qquad (10.16b)$$

und

$$W_{ik} = \langle\psi_i|(-eE_z z)|\psi_k\rangle \qquad . \qquad (10.16c)$$

Aufgrund der Auswahlregeln (10.14), (10.15) sind nur die Matrixelemente

$$\begin{aligned} W_{12} = W_{21} &= -eE_z\langle 2\,0\,0|z|2\,1\,0\rangle \\ &= -eE_z\frac{1}{8{a_0}^4}\int_0^\infty r^4 e^{-r/a_0}\left(1-\frac{r}{a_0}\right)dr\int_{-1}^{1}\eta^2 d\eta \\ &= 3eE_z a_0 \end{aligned} \tag{10.17}$$

von Null verschieden. Die Lösbarkeitsbedingung für das Gleichungssystem (10.16a) reduziert sich daher auf

$$(\triangle E^2 - 9e^2{E_z}^2{a_0}^2)\triangle E^2 = 0 \tag{10.18}$$

mit den Wurzeln

$$\triangle E^{(1)}_{1,2} = \pm 3eE_z a_0 \qquad , \qquad \triangle E^{(1)}_{3,4} = 0 \qquad . \tag{10.19}$$

Die Eigenvektoren für die von Null verschiedenen Wurzeln sind $a_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, \mp 1)$. In erster Ordnung ergibt sich also für die Aufspaltung des $n = 2$ Niveaus durch den Stark-Effekt folgendes Bild.

Abbildung 10.5: Aufspaltung des $n = 2$ Niveaus des Wasserstoff-Atoms durch den linearen Stark-Effekt.

Diese Aufspaltung bezeichnet man auch als den linearen Stark-Effekt.
Für den Grundzustand liefert erst die zweite Ordnung Störungstheorie eine Energieverschiebung durch das elektrische Feld. Es gilt

$$\triangle E^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty}(eE_z)^2\frac{|\langle n,1,0|z|1,0,0\rangle|^2}{E_1 - E_n} \qquad , \tag{10.20}$$

unter Beachtung der Auswahlregeln (10.14) und (10.15). Um zumindest die Größenordnung der Korrektur abzuschätzen, benützen wir

$$\begin{aligned} \sum_{n,l,m}\frac{\langle 1,0,0|z|n,l,m\rangle\langle n,l,m|z|1,0,0\rangle}{E_1 - E_n} &< \frac{1}{|E_1 - E_2|}\sum_{n,l,m}\langle 1,0,0|z|n,l,m\rangle\langle n,l,m|z|1,0,0\rangle \\ &= \frac{1}{|E_1 - E_2|}\langle 1,0,0|z^2|1,0,0\rangle = \frac{1}{|E_1 - E_2|}\,a_0^2\,, \end{aligned} \tag{10.21}$$

wobei wir beim vorletzten Schritt die Vollständigkeit der Basis und beim letzten Schritt die Beziehung $< z^2 >=< y^2 >=< x^2 >= \frac{1}{3} < r^2 >= a_0^2$ für den sphärisch-symmetrischen Grundzustand ausgenützt haben. Die Aufspaltung ist quadratisch in E_z .
Für Mehr-Elektronen Atome ist die zufällige Entartung bezüglich l aufgehoben, daher tritt nur der quadratische Stark-Effekt auf.

Kapitel 11

Näherungsmethoden für zeitabhängige Probleme

Wir betrachten ein physikalisches System mit dem Hamilton-Operator H_0. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß das Eigenwertspektrum von H_0 diskret und nicht entartet ist. Eigenfunktionen und Eigenwerte seien durch $|\varphi_n\rangle$ und E_n gegeben:

$$H_0|\varphi_n\rangle \;=\; E_n|\varphi_n\rangle \quad . \tag{11.1}$$

H_0 ist nicht explizit von der Zeit abhängig, die Eigenzustände sind daher stationäre Zustände. Zur Zeit $t = 0$ schaltet man eine zusätzliche Störung $\lambda V(t)$ ein. Der Hamilton-Operator ist dann gegeben durch

$$H \;=\; H_0 + \lambda V(t) \quad . \tag{11.2}$$

Wir nehmen an, daß sich das System für $t < 0$ im Eigenzustand $|\varphi_i\rangle$ von H_0 befindet. Nach Einschalten der Störung stellt $|\varphi_i\rangle$ nicht mehr einen Eigenzustand des Hamilton-Operators dar. Wir wollen in diesem Kapitel die Wahrscheinlichkeit $P_{if}(t)$ berechnen, das System nach einer Zeit t in einem anderen Eigenzustand $|\varphi_f\rangle$ von H_0 zu finden. Wir wollen also die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der die Störung $\lambda V(t)$ Übergänge zwischen stationären Zuständen des ungestörten Systems induziert. Im Zeitintervall zwischen 0 und t beschreibt die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \;=\; \left[H_0 + \lambda V(t)\right]|\psi(t)\rangle \tag{11.3}$$

die zeitliche Entwicklung des Systems. Die Anfangsbedingung zur Differentialgleichung (11.3) ist durch $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$ gegeben. Die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit ist dann

$$P_{if}(t) \;=\; |\langle\varphi_f|\psi(t)\rangle|^2 \quad . \tag{11.4}$$

Das Problem besteht also darin, die Lösung $|\psi(t)\rangle$ von (11.3) zur Anfangsbedingung $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$ zu finden. Wir diskutieren hier eine näherungsweise Lösung in Form einer Störungsentwicklung. Diese Methode wenden wir dann auf Störungen mit einer harmonischen Zeitabhängigkeit an, wobei wir Übergänge zwischen diskreten Zuständen

und Übergänge ins Kontinuum diskutieren. In diese Kategorie fällt etwa auch die Wechselwirkung von Atomen mit elektromagnetischer Strahlung.

11.1 Zeitabhängige Störungsentwicklung

Wir entwickeln den Ket $|\psi(t)\rangle$ in der Basis $|\varphi_n\rangle$ der EF von H_0:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\varphi_n\rangle \tag{11.5a}$$

$$c_n(t) = \langle\varphi_n|\psi(t)\rangle \quad . \tag{11.5b}$$

Die Matrixelemente von H_0 und $V(t)$ in dieser Basis sind gegeben durch

$$\langle\varphi_n|H_0|\varphi_m\rangle = E_n\delta_{nm} \tag{11.6a}$$

$$\langle\varphi_n|V(t)|\varphi_m\rangle = V_{nm}(t) \quad . \tag{11.6b}$$

Damit folgt aus der Schrödinger-Gleichung ein System gekoppelter linearer Differentialgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten $c_n(t)$:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\psi(t)\rangle = (H_0 + \lambda V(t))\sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\psi(t)\rangle \quad ,$$

und nach Multiplikation mit $\langle\varphi_n|$

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_n(t) = E_n c_n(t) + \lambda\sum_m V_{nm}(t)c_m(t) \quad . \tag{11.7}$$

Im Grenzfall $\lambda V(t) = 0$ sind die Gleichungen (11.7) entkoppelt, ihre Lösungen sind durch

$$c_n(t) = b_n \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \tag{11.8}$$

gegeben, wobei die Konstanten b_n durch die Anfangsbedingungen bestimmt sind. Für schwache Störungen machen wir daher den Ansatz

$$c_n(t) = b_n(t)e^{-iE_n t/\hbar} \quad , \tag{11.9}$$

wobei wir erwarten, daß die $b_n(t)$ langsam veränderliche Funktionen der Zeit sind. Durch Einsetzen von (11.9) in (11.7) folgt

$$i\hbar e^{-iE_n t/\hbar}\frac{d}{dt}b_n(t) + E_n b_n(t)e^{-iE_n t/\hbar} =$$

$$= E_n b_n(t)e^{-iE_n t/\hbar} + \lambda\sum_m V_{nm}(t)b_m(t)e^{-iE_m t/\hbar}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n(t) = \lambda\sum_m e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar}V_{nm}(t)b_m(t) =$$

$$= \lambda\sum_m e^{i\omega_{nm}t}V_{nm}(t)b_m(t) \tag{11.10}$$

mit

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \quad . \tag{11.11}$$

Um das Gleichungssystem (11.10) lösen zu können, entwickeln wir die Koeffizienten $b_n(t)$ in eine Taylor-Reihe nach Potenzen von λ:

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2\, b_n^{(2)}(t) + \cdots \qquad . \tag{11.12}$$

Einsetzen von (11.12) auf beiden Seiten von (11.10) und Koeffizientenvergleich führt auf eine Hierarchie von Gleichungen für die $b_n^{(i)}(t)$:
(a) λ^0:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0 \tag{11.13}$$

Die $b_n^{(0)}$ sind also zeitunabhängig.
(b) $\lambda^\nu, \nu \geq 1$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(\nu)}(t) = \sum_m e^{i\omega_{nm}t} V_{nm}(t) b_m^{(\nu-1)}(t) \quad . \tag{11.14}$$

Wir diskutieren zunächst die Lösung in der Ordnung λ. Aus der Anfangsbedingung $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$ folgt offenbar

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni} \quad . \tag{11.15}$$

Wir setzen dieses Ergebnis in Gl. (11.14) für $\nu = 1$ ein und erhalten:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_m e^{i\omega_{nm}t} V_{nm}(t) \delta_{mi} \; &= \\ = \; e^{i\omega_{ni}t} V_{ni}(t) & \end{aligned} \tag{11.16}$$

und weiter nach Integration mit der AB $b_n^{(1)}(0) = 0$

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t')dt' \quad . \tag{11.17}$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang $|\varphi_i\rangle \;\Rightarrow\; |\varphi_f\rangle, f \neq i$, ist nach Gl. (11.4)

$$\begin{aligned} P_{if}(t) \;=\; |\langle\varphi_f|\psi(t)\rangle|^2 = |c_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2 = \\ = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2 + \cdots \;\cong \\ \cong \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi}(t')dt' \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t')dt' \right|^2 \quad . \end{aligned} \tag{11.18}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist also in erster Ordnung proportional zum Absolutquadrat der Fourier-Transformierten des Störoperators $W = \lambda V$.

11.2 Störungen mit harmonischer Zeitabhängigkeit

Wir nehmen an, daß die Störung sinusförmig mit der Zeit variiert:

$$W(t) = \lambda V(t) = \lambda V \sin\omega t = W \sin\omega t = \\ = W\frac{1}{2i}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad . \tag{11.19}$$

Das ist keine wesentliche Einschränkung, da wir die Ergebnisse mittels Fouriersynthese auf beliebige Funktionen der Zeit übertragen können. Es gilt dann

$$b_f^{(1)}(t) = -\frac{V_{fi}}{2\hbar}\int_0^t \left[e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}\right] dt' = \\ = \frac{V_{fi}}{2i\hbar}\left[\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} - \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right] \tag{11.20}$$

und für die Übergangswahrscheinlichkeit folgt in erster Ordnung Störungstheorie

$$P_{if}(t,\omega) = \lambda^2\left|b_f^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} - \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \quad . \tag{11.21}$$

Für eine cosinusförmige Zeitabhängigkeit der Störung erhalten wir in analoger Weise

$$W(t) = W\cos\omega t$$
$$P_{if}(t,\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \quad . \tag{11.22}$$

In diesem Fall können wir durch den Grenzübergang $\omega \to 0$ die Übergangswahrscheinlichkeit für eine zeitunabhängige Störung ableiten. Für eine solche Störung gilt

$$P_{if}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2}\left|1-e^{i\omega_{fi}t}\right|^2 = \\ = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2}\left[\frac{\sin\frac{\omega_{fi}t}{2}}{\frac{\omega_{fi}}{2}}\right]^2 \quad . \tag{11.23}$$

Wir diskutieren nun die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit vom Charakter des Endzustandes: ein diskreter Zustand oder ein Zustand im Kontinuum. Wir werden finden, daß im ersten Fall das System zwischen den Zuständen $|\varphi_i\rangle$ und $|\varphi_f\rangle$ oszilliert, während im zweiten Fall ein irreversibler Übergang in den Zustand $|\varphi_f\rangle$ erfolgt.

11.2.1 Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus

Es treten zwei Fälle auf: (a) das System geht durch Absorption von Energie vom Energieniveau E_i in einen Zustand mit höherer Energie E_f über; (b) die Störung stimuliert den Übergang von einem Anfangszustand E_i in einen Endzustand mit niedrigerer Energie E_f. Dabei wird ein Energiequantum emittiert. In beiden Fällen werden wir finden, daß die Übergangswahrscheinlichkeit ein Maximum für

$$\omega \simeq \omega_{fi} \qquad oder \qquad \omega \simeq -\omega_{fi} \tag{11.24}$$

hat. Man spricht in diesem Fall von Resonanz. Der resonante Charakter der Übergangswahrscheinlichkeit wird klar, wenn wir die beiden Summanden in Gl. (11.21) betrachten. Sie sind proportional zu

$$A_+ \;=\; \frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} \;=\; -ie^{i(\omega_{fi}+\omega)\frac{t}{2}}\frac{\sin\left[(\omega_{fi}+\omega)\frac{t}{2}\right]}{\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}} \tag{11.25a}$$

und

$$A_- \;=\; \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega} \;=\; -ie^{i(\omega_{fi}-\omega)\frac{t}{2}}\frac{\sin\left[(\omega_{fi}-\omega)\frac{t}{2}\right]}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \quad . \tag{11.25b}$$

Die Resonanz tritt also für $\omega_{fi} \simeq \omega$ im Term A_-, für $\omega_{fi} \simeq -\omega$ im Term A_+ auf. Solange $|\omega - \omega_{fi}| \ll |\omega_{fi}|$ gilt, brauchen wir nur den resonanten Term berücksichtigen. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann für $\omega_{fi} > 0$ (d.h. $E_f > E_i$, Fall (a)) gegeben durch

$$P_{if}(t,\omega) \;=\; \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left[\frac{\sin\left[(\omega_{fi}-\omega)\frac{t}{2}\right]}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}}\right]^2 \quad . \tag{11.26}$$

Der Verlauf dieser Funktion ist in Abb. 11.1 dargestellt.
Die Breite der Resonanz wird durch den Abstand der beiden Nullstellen der Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt. Es gilt

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{t} \quad . \tag{11.27}$$

Die Resonanz ist also umso schärfer, je länger die Störung wirkt.
Wir diskutieren nun abschließend kurz die Gültigkeit der Näherungen. Die Resonanz-Näherung (Vernachlässigung von A_+ gegen A_-) erfordert offensichtlich

$$2|\omega_{fi}| \gg \Delta\omega \tag{11.28}$$

oder über Gl.(11.27)

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|} \simeq \frac{1}{\omega} \quad , \tag{11.29}$$

Abbildung 11.1: Übergangswahrscheinlichkeit unter dem Einfluß einer periodisch zeitlich veränderlichen Störung

d.h. die Störung muß über viele Perioden wirken. Diese Bedingung ist für eine zeitlich konstante Störung nie erfüllt. In diesem Falle gilt aber $A_+ = A_-$, die resonante Näherung ist nicht notwendig (siehe Gl. (11.23)).
Die Übergangswahrscheinlichkeit muß auch immer kleiner als 1 sein, d.h. $P_{fi} < 1$ und damit die Korrekturen höherer Ordnung vernachlässigbar sind, wird man $P_{fi} \ll 1$ fordern. Daher (man beachte den Grenzfall $\omega \to \omega_{fi}$ in Gl.(11.27))

$$\frac{|W_{fi}|^2\, t^2}{4\hbar^2} \ll 1 \qquad ,$$

$$t \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|} \quad . \tag{11.30}$$

Wenn die Bedingungen (11.29) und (11.30) verträglich sein sollen, muß also gelten

$$\frac{1}{|\omega_{fi}|} \ll t \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|} \quad , \tag{11.31}$$

d.h. die Energiedifferenz $\Delta E = |E_f - E_i| = \hbar|\omega_{fi}|$ der durch die Störung gekoppelten Zustände muß sehr viel größer sein, als das Matrixelement der Störung $W(t)$ zwischen $|\varphi_i\rangle$ und $|\varphi_f\rangle$.Die Kleinheit des Matrixelements W_{fi} des Störoperators ist allerdings allein noch kein hinreichendes Kriterium für die Konvergenz der Störungsentwicklung. Gl. (11.14) zeigt, daß auch andere Matrixelemente $W_{ni},\ , n \neq f$ zu den Korrekturen höherer Ordnung beitragen und entsprechende Bedingungen erfüllen müssen.

11.2.2 Übergänge ins Kontinuum - Goldene Regel

Wenn die Energie E_f des Endzustandes $|\varphi_f\rangle$ zu einem kontinuierlichen Teil des EW-Spektrums von H_0 gehört, dann ist es nicht möglich, die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in einen *bestimmten* Zustand $|\varphi_f\rangle$ zu messen. In diesem Fall ist die Größe $|\langle\varphi_f|\psi(t)\rangle|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte über einer Menge möglicher Endzustände. Der Integrationsbereich hängt vom Meßprozeß ab.
Betrachten wir als konkretes Beispiel die Streuung eines spinlosen Teilchens am Potential $W(\vec{r},t)$. Wir können dann die zeitabhängigen Streuzustände nach ebenen Wellen $|\vec{p}\ \rangle$ mit dem Impuls $\vec{p}$ und der Energie $E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ entwickeln. Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen im Zustand $|\vec{p}\ \rangle$ zu finden, ist dann $|\langle\vec{p}\ |\psi(t)\rangle|^2$. Der Detektor, mit dem wir die Messung durchführen, hat immer eine endliche Apertur: er gibt ein Signal, wenn der Impuls $\vec{p}$ des gestreuten Teilchens in einem Raumwinkelbereich $\delta\Omega_f$ um $\vec{p}_f$ fällt und seine Energie in einem Intervall der Breite δE_f um E_f zu finden ist. Wenn D_f diesen Bereich des $\vec{p}$-Raums bezeichnet, dann ist die Wahrscheinlichkeit, ein Signal des Detektors zu erhalten

$$\delta P(\vec{p}_f,t) \;=\; \int_{\vec{p}\in D_f} |\langle\vec{p}\ |\psi(t)\rangle|^2\, d^3p \quad . \tag{11.32}$$

Eine Variablentransformation $p \to E$ ergibt

$$\begin{aligned} d^3p &= p^2\, dp\, d\Omega \\ p &= \sqrt{2mE} \\ dp &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m}{E}}\, dE \\ d^3p &= 2mE\ \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m}{E}}\, dE\, d\Omega \\ &= m\sqrt{2mE}\, dE\, d\Omega \quad . \end{aligned} \tag{11.33}$$

Die Funktion $\varrho(E)$,

$$\varrho(E) = m\sqrt{2mE} \tag{11.34}$$

mißt die Anzahl der Zustände mit der Energie E, man bezeichnet sie als *Zustandsdichte*. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang wird dann zu

$$\delta P(\vec{p}_f,t) = \int_{\substack{\Omega\in\delta\Omega_f \\ E\in\delta E_f}} |\langle\vec{p}\ |\psi(t)\rangle|^2\, \varrho(E)\, dE\, d\Omega \quad . \tag{11.35}$$

Dieses Ergebnis können wir direkt verallgemeinern für den Fall, daß H_0 allein keinen vollständigen Satz von Observablen darstellt. Gl. (11.35) wird dann zu

$$\delta P(E_f,\beta_f,t) = \int_{\substack{\beta\in\delta\beta_f \\ E\in\delta E_f}} |\langle\beta,E|\psi(t)\rangle|^2\, \varrho(\beta,E)\, dE\, d\beta \quad , \tag{11.36}$$

wobei β für die Gesamtheit der Quantenzahlen zu jenen Operatoren steht, die H_0 zu einem vollständigen Satz ergänzen.
Für die Berechnung der Skalarproduktes in (11.36) können wir direkt die Ergebnisse des letzten Abschnitts übernehmen. In erster Ordnung Störungstheorie gilt (wir betrachten den Fall $W = const.$, Gl. (11.23))

$$|\langle \beta, E|\psi(t)\rangle|^2 \;=\; \frac{1}{\hbar^2}|\langle \beta, E|W|\varphi_i\rangle|^2 \, F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right) \tag{11.37}$$

mit

$$F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right) \;=\; \left[\frac{\sin\left(\frac{E-E_i}{\hbar}\frac{t}{2}\right)}{\frac{E-E_i}{2\hbar}}\right]^2 \quad . \tag{11.38}$$

Die Funktionswerte von F sind nur in einem engen Intervall um $E = E_i$ groß. Im Grenzfall $t \to \infty$ gilt

$$\lim_{t\to\infty} F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right) \;=\; \pi t \delta\left(\frac{E-E_i}{2\hbar}\right) \;=\; 2\pi\hbar t\delta(E-E_i) \quad . \tag{11.39}$$

Die Deltafunktion drückt die Erhaltung der Energie bei durch zeitunabhängige Störungen induzierten Übergängen aus. Damit können wir die Energie-Integration (s.(11.36)) ausführen. Wenn wir das Integral über β durch den Wert bei $\beta = \beta_f$ ersetzen, folgt schließlich

$$\begin{aligned} \delta P(\varphi_i, \varphi_f, t) \quad &= \quad \delta\beta_f \, \frac{2\pi}{\hbar} t \; |\langle \beta_f, E_f = E_i|W|\varphi_i\rangle|^2 \varrho(\beta_f, E_f = E_i) \qquad (11.40) \\ &\qquad\qquad \forall E_i \in \delta E_f \\ &= \quad 0 \quad \forall E_i \notin \delta E_f \quad . \end{aligned}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt linear mit der Zeit zu. Führen wir die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit und Einheitsintervall der Variablen β ein, dann gilt für $E_i \in \delta E_f$

$$W(\varphi_i, \varphi_f) \;=\; \frac{d}{dt}\frac{d}{d\beta}\delta P(\varphi_i, \varphi_f, t)$$

$$W(\varphi_i, \varphi_f) \;=\; \frac{2\pi}{\hbar}|\langle(\beta_f, E_f = E_i)|W|\varphi_i\rangle|^2 \varrho(\beta_f, E_f = E_i) \quad . \tag{11.41}$$

Das Ergebnis (11.41) bezeichnet man als *Fermi's Goldene Regel*.
Wir können die Rechnung auch leicht für eine sinusförmige Zeitabhängigkeit wiederholen. Für den Fall der Absorption gilt dann

$$W(\varphi_i, \varphi_f) \;=\; \frac{\pi}{2\hbar}|\langle(\beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega)|W|\varphi_i\rangle|^2 \varrho(\beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega) \quad . \tag{11.42}$$

In diesem Fall sind also nur Übergänge möglich, bei denen sich die Energien des Systems vor und nach dem Übergang um die Energie des absorbierten Energiequantums unterscheiden.

11.3 Absorption und induzierte Emission elektromagnetischer Strahlung

Wir betrachten nun ein Atom in einem elektromagnetischen Feld, das durch das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r},t)$ mit der Coulomb-Eichung $\vec{\nabla}\vec{A} = 0$ beschrieben wird. Der Hamilton-Operator für ein Atom ist in diesem Fall gegeben durch (siehe Gln. (6.162) und (7.35))

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 + V(\vec{r}) - \frac{e\hbar}{2mc}\,\vec{\sigma}\vec{B} \quad . \tag{11.43}$$

Wir können H zerlegen in

$$H = H_0 + W(t) \tag{11.44}$$

mit

$$H_0 = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}) \quad , \tag{11.45}$$

wobei $V(\vec{r})$ das effektive Einelektronen-Potential darstellt, und

$$W(t) = -\frac{e}{mc}\,\vec{p}\vec{A}(\vec{r},t) - \frac{e\hbar}{2mc}\,\vec{\sigma}\vec{B} + \frac{e^2}{2mc^2}\,[\vec{A}(\vec{r},t)]^2 \tag{11.46}$$

die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld beschreibt. Für schwache Felder kann man den in $\vec{A}(\vec{r},t)$ quadratischen Term vernachlässigen.
Wir betrachten das Feld einer ebenen, polarisierten Welle mit gegebener Frequenz ω. Das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r},t)$ ist dann gegeben durch ($\vec{\epsilon}$ ist der Polarisationsvektor)

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \vec{\epsilon}\, a e^{i(\omega t + \vec{k}\vec{r})} \quad . \tag{11.47}$$

Für das Übergangsmatrixelement in (11.42) erhalten wir damit ($\vec{B} = \mathrm{rot}\vec{A} = i\vec{k} \times \vec{A}$)

$$|\langle\varphi_f|W|\varphi_i\rangle|^2 = a^2 \left|\langle\varphi_f|\frac{e}{mc}e^{i\vec{k}\vec{r}}\vec{\epsilon}\,(\vec{p} + \frac{\hbar}{2i}\vec{k}\times\vec{\sigma})|\varphi_i\rangle\right|^2 \quad . \tag{11.48}$$

Als ersten Schritt schätzen wir die Größenordnung der beiden Terme in (11.48) ab:

$$\left|\frac{\langle\varphi_f|W_{II}|\varphi_i\rangle}{\langle\varphi_f|W_I|\varphi_i\rangle}\right| = \left|\frac{\langle\varphi_f|\frac{\hbar}{2i}(\vec{\epsilon}\times\vec{k})\vec{\sigma}|\varphi_i\rangle}{\langle\varphi_f|\vec{\epsilon}\vec{p}|\varphi_i\rangle}\right| \approx \frac{\hbar k}{p} \approx \frac{2\pi a_0}{\lambda} \ll 1 \quad . \tag{11.49}$$

Für das Impulsmatrixelement erhalten wir für $\hbar/p$ wegen der Unschärferelation die Größenordnung atomarer Dimensionen, also $\hbar/p \sim a_0$, die Wellenzahl k hängt mit der Wellenlänge über $k = 2\pi/\lambda$ zusammen. Im Übergangsmatrixelement dominiert also für Wellenlängen im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums wegen $\lambda \gg a_0$ der erste Term über die Kopplung des Spins an das magnetische Feld.
Weiters können wir die Exponentialfunktion in eine Taylor-Reihe entwickeln - das entspricht einer Multipolentwicklung des Strahlungsfeldes. In erster Näherung hat man nur

den konstanten Term zu berücksichtigen, da sich das Vektorpotential über atomare Dimensionen nur wenig ändert ($\lambda \sim 10^{-5} cm$, $a_0 \sim 10^{-8} cm$). Damit ergibt sich für das Übergangsmatrixelement

$$\langle \varphi_f | W_I | \varphi_i \rangle \;\propto\; \langle \varphi_f | \vec{\epsilon}\vec{p}\, | \varphi_i \rangle \quad . \tag{11.50}$$

Aus der Bewegungsgleichung

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{i}{\hbar}[H_0, \vec{r}\,] \tag{11.51}$$

folgt dafür

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | \vec{\epsilon}\vec{p} | \varphi_i \rangle &= \frac{i}{\hbar} m \vec{\epsilon}\, \langle \varphi_f | [H_0, \vec{r}\,] | \varphi_i \rangle = \\ = \frac{i}{\hbar} m \vec{\epsilon}\, (E_f - E_i) \langle \varphi_f | \vec{r}\, | \varphi_i \rangle &= i m \omega_{fi}\, \vec{\epsilon}\, \underbrace{\langle \varphi_f | \vec{r}\, | \varphi_i \rangle}_{\propto \vec{d}_{fi}} \quad . \end{aligned} \tag{11.52}$$

Das bestimmende Matrixelement für die häufigsten strahlungsinduzierten Übergänge ist also ein nichtdiagonales Matrixelement des Dipoloperators.

11.3.1 Elektrische Dipolübergänge, Auswahlregeln

Die notwendigen Bedingungen für das Nichtverschwinden der elektrischen Dipol-Matrixelemente (oder auch der Matrixelemente anderer Multipole) werden als Auswahlregeln bezeichnet. Wir betrachten Übergänge zwischen wasserstoffähnlichen Zuständen, die durch die Quantenzahlen (n_i, l_i, m_i) und (n_f, l_f, m_f) charakterisiert sind. Wir erinnern uns zunächst daran, daß der Operator $\vec{r}$ ein Vektoroperator ist. Es gelten also die Aussagen des Wigner-Eckart-Theorems für Vektoroperatoren. Es sind nur die folgenden Matrixelemente von Null verschieden (siehe Abschnitt 7.7.1)

$$\langle n'l'm' | z | nlm \rangle \;\neq\; 0 \qquad \forall \quad m' = m \tag{11.53a}$$

$$\langle n'l'm' | (x + iy) | nlm \rangle \;\neq\; 0 \qquad \forall \quad m' = m + 1 \tag{11.53b}$$

$$\langle n'l'm' | (x - iy) | nlm \rangle \;\neq\; 0 \qquad \forall \quad m' = m - 1 \quad . \tag{11.53c}$$

Gln. (11.53a, 11.53b und 11.53c) enthalten die Auswahlregeln bezüglich der magnetischen Quantenzahl m.
Die Auswahlregeln bezüglich der Quantenzahl l könnten wir aus den Eigenschaften der Clebsch-Gordan Koeffizienten ableiten. Wir folgen hier einem anderen Weg. Wir gehen von der Kommutator-Relation

$$[\vec{L}^{\,2}, [\vec{L}^{\,2}, \vec{r}\,]] = 2\hbar^2 \{\vec{r}, \vec{L}^{\,2}\} \tag{11.54}$$

aus. Wir bilden das Matrixelement der Relation (11.54) und erhalten (die Quantenzahlen n, n' werden zur Vereinfachung der Schreibweise vorübergehend weggelassen)

$$\begin{aligned}\langle l'm'|[\vec{L}^{\,2},[\vec{L}^{\,2},\vec{r}\,]]|lm\rangle &= \hbar^2(l'(l'+1)-l(l+1))\langle l'm'|[\vec{L}^{\,2},\vec{r}\,]|lm\rangle \\ &= \hbar^4(l'(l'+1)-l(l+1))^2\langle l'm'|\vec{r}\,|lm\rangle \\ &= 2\hbar^2\langle l'm'|\{\vec{r},\vec{L}^{\,2}\}|lm\rangle \\ &= 2\hbar^4(l'(l'+1)+l(l+1))\langle l'm'|\vec{r}\,|lm\rangle \quad , \end{aligned} \tag{11.55}$$

also

$$\langle l'm'|\vec{r}\,|lm\rangle[(l'(l'+1)-l(l+1))^2-2(l'(l'+1)+l(l+1))]=0 \quad . \tag{11.56}$$

Das Matrixelement in (11.54) kann daher nur dann von Null verschieden sein, wenn der Term in der eckigen Klammer verschwindet. Wir bringen diese Bedingung in die Form

$$(l+l')(l+l'+2)((l-l')^2-1)=0 \quad . \tag{11.57}$$

Da l und l' nicht negativ sind, kann (11.57) nur erfüllt sein, wenn die dritte Klammer verschwindet. Daraus folgt die Drehimpuls-Auswahlregel

$$l' = l \pm 1 \quad . \tag{11.58}$$

Die erste Klammer in (11.57) verschwindet für $l = l' = 0$. In diesem Fall ist allerdings auch das Matrixelement null. Dies folgt aus

$$\begin{aligned}\langle 00|\vec{r}\,|00\rangle = \langle 00|P\vec{r}P|00\rangle = -\langle 00|\vec{r}P^2|00\rangle = \\ = -\langle 00|\vec{r}\,|00\rangle \quad . \end{aligned} \tag{11.59}$$

Die Zustände mit $l = 0$ sind Eigenzustände des Paritätsoperators zum Eigenwert $+1$, der Operator $\vec{r}$ ändert die Parität.
Allgemein gilt, daß Anfangs- und Endzustand verschiedene Parität haben müssen.
Wir fassen die Auswahlregeln zusammen:

$$\begin{aligned} &(1) \qquad \Delta m = -1, 0, +1 \\ &(2) \qquad \Delta l = \pm 1 \\ &(3) \qquad \textit{Anfangs}-\textit{und Endzustand haben verschiedene Parität.} \end{aligned} \tag{11.60}$$

Die Auswahlregeln bestimmen auch die Polarisation der elektromagnetischen Strahlung. Für Übergänge mit $\Delta m = 0$ gilt nach (11.53a) und (11.52)

$$\vec{d}_{fi} \propto (0,0,1) = \vec{e}_z \quad . \tag{11.61}$$

Das entspricht einer linearen Polarisation in der $\vec{k} - \vec{e}_z$-Ebene. Für Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ gilt dagegen nach (11.53b, 11.53c)

$$\langle l'm'|y|lm\rangle = \mp i\langle l'm'|x|lm\rangle \tag{11.62}$$

und daher

$$\vec{d}_{fi} \propto (1, \mp i, 0) \quad . \tag{11.63}$$

Für einen Wellenvektor in der $\vec{e}_z$-Richtung ist die emittierte Strahlung daher links- ($\vec{d} \propto (1, -i, 0)$) bzw. rechtszirkular polarisiert ($\vec{d} \propto (1, +i, 0)$). Liegt $\vec{k}$ dagegen in der (x, y)-Ebene, dann ist die Strahlung linear polarisiert.
Die Auswahlregeln schränken die Strahlungsübergänge erheblich ein. Sie haben allerdings nicht absoluten Charakter, da sie durch magnetische Übergänge und Übergänge höherer Ordnung gebrochen werden können.

Kapitel 12

Mehr-Elektronen-Systeme, Struktur der Atome

12.1 Identische Teilchen

Wir betrachten ein quantenmechanisches System aus N identischen Teilchen. Der Hamilton-Operator und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$

$$H = H(q_1, \ldots, q_N) \tag{12.1a}$$

$$|\psi|^2 = |\psi(q_1, \ldots, q_N)|^2 \tag{12.1b}$$

sind symmetrisch in den Variablen $q_1, \ldots, q_N$ (q_i beinhaltet Orts- und Spinkoordinaten des i-ten Teilchens). Der Transpositionsoperator p_{ij} vertauscht die Teilchen i und j

$$p_{ij}\psi(\ldots, q_i, \ldots, q_j, \ldots) = \psi(\ldots, q_j, \ldots, q_i, \ldots) \quad , \tag{12.2}$$

wegen der Symmetrie des Hamilton-Operators gilt

$$[p_{ij}, H] = 0 \quad . \tag{12.3}$$

Die Transpositionsoperatoren p_{ij} und der Hamilton-Operator eines Systems identischer Teilchen haben also ein gemeinsames System von Eigenfunktionen. Wegen $p_{ij}^2 = \hat{I}$ hat p_{ij} die Eigenwerte ± 1

$$p_{ij}\psi(\ldots, q_i, \ldots, q_j, \ldots) = \pm\psi(\ldots, q_i, \ldots, q_j, \ldots) = \psi(\ldots, q_j, \ldots, q_i, \ldots) \quad . \tag{12.4}$$

Vollständig symmetrische Zustände sind dadurch charakterisiert, daß in (12.4) das positive Vorzeichen für alle Paare (i, j) gilt, für vollständig antisymmetrische Zustände wechselt die Wellenfunktion dagegen bei jeder Permutation das Vorzeichen.
Der experimentelle Befund besagt, daß es zwei verschiedene Sorten von Teilchen gibt: Fermionen mit halbzahligen Spin, deren Zustände vollständig antisymmetrisch sind (Leptonen: Elektron, Positron, Myon, Neutrinos und ihre Antiteilchen; Baryonen: Proton, Neutron, Λ, Σ, ...) und Bosonen mit ganzzahligen Spin (Mesonen, Photon, Phononen, ...), deren Zustände völlig symmetrisch sind. Dieser Zusammenhang zwischen Spin

und Symmetrie folgt in der Quantenfeldtheorie aus dem Spin-Statistik-Theorem. Aus dem Antisymmetrisierungsprinzip folgt, daß identische Fermionen eines Systems Einteilchenzustände nur einfach besetzen dürfen. Dies ist das Pauli-Verbot. Werden etwa die Einteilchenzustände eines Systems von Elektronen durch den vollständigen Variablensatz Ort und Spinkomponente in z-Richtung beschrieben, dann können sich Elektronen mit gleicher Spinkomponente nicht am gleichen Ort aufhalten.
Für nicht wechselwirkende identische Teilchen ist der Hamilton-Operator eine Summe von N identischen Einteilchen-Hamilton-Operatoren h_i

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_i \qquad . \tag{12.5}$$

In diesem Fall kann man aus den Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$h_i \varphi_{\alpha_i}(q_i) = E_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_i}(q_i) \tag{12.6}$$

Produktzustände

$$\Phi_{\alpha_1 \ldots \alpha_N}(q_1, \ldots, q_N) = \varphi_{\alpha_1}(q_1) \cdots \varphi_{\alpha_N}(q_N) \tag{12.7}$$

bilden, die Eigenzustände von H zu den Eigenwerten

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_{\alpha_i} = E_{\alpha_1} + \cdots + E_{\alpha_N} \tag{12.8}$$

sind. Die Zustände (12.7) sind allerdings weder vollständig symmetrisch noch vollständig antisymmetrisch.
Für $N = 2$ ist ein vollständig symmetrischer Zustand durch

$$\Psi^s_{\alpha_1 \alpha_2}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{\alpha_1}(q_1) \varphi_{\alpha_2}(q_2) + \varphi_{\alpha_1}(q_2) \varphi_{\alpha_2}(q_1)] \tag{12.9}$$

gegeben. Für N Teilchen, von denen sich jeweils N_i in einem Zustand φ_{α_i} befinden, gilt

$$\Psi^s_{\alpha_1 \ldots \alpha_N}(q_1, \ldots, q_N) = \left(\frac{N_1! N_2! \cdots}{N!} \right)^{1/2} \sum_{P'} P' \varphi_{\alpha_1}(q_1) \cdots \varphi_{\alpha_N}(q_N) \qquad . \tag{12.10}$$

Die Summe in Gleichung (12.10) erstreckt sich dabei über jene Permutationen P' , die zu verschiedenen Produkten der Einteilchen-Wellenfunktionen φ_{α_i} führen. Diese Summe enthält gerade $N!/(N_1! N_2! \cdots)$ Terme.
Für $N = 2$ ist der vollständig antisymmetrische Zustand

$$\Psi^a_{\alpha_1 \alpha_2}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{\alpha_1}(q_1) \varphi_{\alpha_2}(q_2) - \varphi_{\alpha_1}(q_2) \varphi_{\alpha_2}(q_1)] \qquad , \tag{12.11}$$

für beliebiges N ist er gegeben durch die Slater-Determinante

$$\begin{aligned} \Psi^a_{\alpha_1 \ldots \alpha_N}(q_1, \ldots, q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(q_1) & \cdots & \varphi_{\alpha_1}(q_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(q_1) & \cdots & \varphi_{\alpha_N}(q_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \varphi_{\alpha_1}(q_1) \cdots \varphi_{\alpha_N}(q_N) \qquad . \end{aligned} \tag{12.12}$$

Die Summation erstreckt sich über alle $N!$ Permutationen von N Teilchen. Jede Permutation P kann als Produkt von Transpositionen p_{ij} dargestellt werden. P heißt gerade (ungerade) wenn die Zahl der Transpositionen gerade (ungerade) ist. Die Antisymmetrie von (12.12) ist unmittelbar ersichtlich, da eine Determinante bei der Vertauschung zweier Spalten (Zeilen) ihr Vorzeichen ändert. Bei mehrfacher Besetzung eines Zustands (Gleichheit zweier Spalten) ist der Wert der Slater-Determinate Null.
Die Eigenfunktionen eines Systems N nicht wechselwirkender freier Teilchen in einem endlichen Volumen $V = L^3$ haben wir bereits diskutiert (siehe Kapitel 4.) . Der entsprechende Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen äußert sich im Verhalten bei tiefer Temperatur:

- Bosonen: Bose-Einstein-Kondensation (alle Teilchen befinden sich bei $T = 0$ im tiefsten Zustand), spezifische Wärme $\propto T^3$ (Debye-Gesetz)

- Fermionen: Alle Zustände bis zur Fermi-Energie besetzt, nur 2 Teilchen pro Zustand, spezifische Wärme $\propto T$ (Sommerfeld-Konstante γ , $C_V \propto \gamma T$, für spezifische Wärme der Elektronen)

12.2 Elementare Theorie des Helium-Atoms

Wir behandeln nun das Helium-Atom als einfachstes Mehrelektronen-Atom: zwei Elektronen im Feld des Kerns. Bei Vernachlässigung der Kernbewegung und der Spin-Bahn-Kopplung ist der Hamilton-Operator gegeben durch:

$$\begin{aligned} H &= \frac{\vec{p}_1{}^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2{}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &= h_1 + h_2 + v_{12} \end{aligned} \tag{12.13a}$$

mit

$$\begin{aligned} h_i &= \frac{\vec{p}_i{}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \qquad i = 1, 2 \\ v_{12} &= \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \qquad . \end{aligned} \tag{12.13b}$$

Bei Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Abstoßung ist der Hamilton-Operator H eine Summe aus zwei Ein-Teilchen-Operatoren, seine Eigenwerte sind die Summen der Eigenwerte der h_i . Die zugehörigen Eigenvektoren sind Produktzustände:

$$H|n_1\, l_1\, m_1\, n_2\, l_2\, m_2\rangle = E_{n_1\, n_2}|n_1\, l_1\, m_1\, n_2\, l_2\, m_2\rangle \tag{12.14a}$$

$$E_{n_1\, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = -Z^2\, Ry\, \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{12.14b}$$

$$|n_1\, l_1\, m_1\, n_2\, l_2\, m_2\rangle = |n_1\, l_1\, m_1\rangle \otimes |n_2\, l_2\, m_2\rangle \qquad . \tag{12.14c}$$

Der Energie-Eigenwert des Grundzustands des Helium-Atoms ist in dieser Näherung

$$E_{11} = -8\ Ry \qquad ,$$

die Ionisierungsenergie für ein Helium-Atom im Grundzustand ist ($E_\infty = 0$)

$$E_{ion} = E_{1\infty} - E_{11} = (E_1 + E_\infty) - 2E_1 = 4\ Ry \qquad .$$

Man beachte, daß der Eigenwert des $(n_1, n_2) = (2, 2)$ Zustands mit $E_{22} = -2\ Ry$ bereits höher liegt als der einfach ionisierte $(1, \infty)$ Zustand ($E_{1\infty} = -4\ Ry$) . Wir finden also diskrete Zustände im Kontinuum. Diese Zustände sind keine gebundene Zustände, man sieht sie allerdings als Resonanz im He^+-e^--Streuwirkungsquerschnitt.
Bei der Konstruktion des Zwei-Elektronen-Zustandsvektors muß man das Pauliprinzip beachten: das Produkt des Ortsteils und des Spinteils muß antisymmetrisch sein. Die Spinzustände der beiden Elektronen sind der antisymmetrische Singulett-Zustand $|00\rangle$ und die symmetrischen Triplett-Zustände $|1\,s_z\rangle$, $s_z = -1, 0, +1$. Die Zustände des Helium-Atoms zerfallen daher in zwei Klassen, die aus historischen Gründen als Ortho- und Parahelium bezeichnet werden:

- Parahelium: Ortsteile symmetrisch, Spin-Singulett

$$\begin{array}{l} |100\rangle|100\rangle|00\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle|2lm\rangle + |2lm\rangle|100\rangle)|00\rangle \end{array} \tag{12.15a}$$

- Orthohelium: Ortsteile antisymmetrisch, Spin-Triplett

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle|2lm\rangle - |2lm\rangle|100\rangle)|1\,s_z\rangle \qquad s_z = -1, 0, +1 \qquad . \tag{12.15b}$$

12.2.1 Energieverschiebung durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Wir berücksichtigen nun die abstoßende Wechselwirkung der Elektronen, zunächst in 1. Ordnung Störungstheorie. Für die Energieverschiebung des Grundzustandes finden wir

$$\begin{aligned} \triangle E &= \langle 100100|v_{12}|100100\rangle \\ &= e^2 \int\int \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1\, d^3r_2 \qquad . \end{aligned} \tag{12.16}$$

Zur Berechnung des Integrals entwickelt man $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ nach Kugelflächenfunktionen

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \begin{cases} \dfrac{4\pi}{r_1} \displaystyle\sum_{lm} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l \frac{1}{2l+1} Y^*_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) & ;\ r_1 > r_2 \\ \dfrac{4\pi}{r_2} \displaystyle\sum_{lm} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l \frac{1}{2l+1} Y^*_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) & ;\ r_2 > r_1 \qquad . \end{cases} \tag{12.17}$$

Die Ausführung der Winkelintegration in (12.16) ergibt wegen der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen Null für alle Terme der Entwicklung (12.17) außer für jene mit

$l = m = 0$. Für $l = m = 0$ folgt aus der Normierungsbedingung der Wert 4π . Mit der Grundzustandswellenfunktion

$$\psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

erhält man damit aus (12.16)

$$\triangle E = \frac{4e^2}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 4\pi \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a_0} \left[\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-2Zr_2/a_0} r_2 dr_2\right] r_1^2 dr_1 \quad (12.18)$$

und durch partielle Integration das Endresultat

$$\triangle E = \frac{5Ze^2}{8a_0} \qquad . \quad (12.19)$$

Für die Grundzustandsenergie gilt daher

$$E_{11} = -\frac{Ze^2}{a_0}(Z - \frac{5}{8}) = -2Z(Z - 5/8)\, Ry = -5.5\, Ry \qquad , \quad (12.20)$$

experimentell findet man $E_{11} = -5.807\, Ry$.
Die Elektron-Elektron-Abstoßung erhöht also die Grundzustandsenergie des Helium-Atoms um $2.5\, Ry$. Die Energieverschiebung für angeregte Singulett- und Triplett-Zustände ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \triangle E_{nl}^{s(t)} &= \frac{1}{2}\int\int |\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nl0}(\vec{r}_2) \pm \psi_{nl0}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, d^3r_1 d^3r_2 \\ &= e^2 \left[\int\int |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{nl0}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, d^3r_1 d^3r_2 \right. \\ &\quad \left. \pm \int\int \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nl0}^*(\vec{r}_2)\psi_{nl0}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, d^3r_1 d^3r_2\right] \\ &\equiv J_{nl} \pm K_{nl} \qquad . \end{aligned} \quad (12.21)$$

Es genügt, die Energieverschiebung für $m = 0$ zu berechnen, da wegen $[\vec{L}, |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}] = 0$ mit $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ die Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Entartung in m nicht aufhebt. J_{nl} ist die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen den Ladungsverteilungen $|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2$ und $|\psi_{nl0}(\vec{r}_2)|^2$. K_{nl} beschreibt die sogenannte Austauschwechselwirkung, die von der Antisymmetrie der Wellenfunktion herrührt. Das positive Vorzeichen in (12.21) gilt für Parazustände, das negative für Orthozustände. Mit

$$2\langle \vec{S}^{(1)}\vec{S}^{(2)}\rangle/\hbar^2 = s(s+1) - 3/2 = \begin{cases} 1/2 & \text{Triplett} \\ -3/2 & \text{Singulett} \end{cases}$$

gilt

$$\triangle E_{nl}^{s(t)} = J_{nl} \underbrace{-\frac{1}{2}(1 + <\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2>)}_{\pm 1} K_{nl} \qquad , \quad (12.22)$$

wegen des Pauli-Prinzips ist die Energieverschiebung also spinabhängig. Diese effektive Spin-Spin-Wechselwirkung ist jedoch rein elektrostatischer Natur, sie entsteht aufgrund der besonderen Korrelation der Elektronen infolge der Symmetrie der Ortsfunktionen bei Vertauschung der Orte der Teilchen. Bei antisymmetrischen Ortsfunktionen werden die Teilchen voneinander fern gehalten und die Coulomb-Abstoßung dadurch reduziert.

12.2.2 Variationsrechnung für das Helium-Atom

Die Grundzustands-Energie kann man mit dem Variationsverfahren wesentlich genauer berechnen als mit der Störungstheorie. Man wählt als Versuchsfunktion

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\beta}{a_0}\right)^3 \exp[-\beta(r_1 + r_2)/a_0] \tag{12.23}$$

und hat zur Bestimmung des Grundzustands das Integral

$$E(\beta) = \langle\psi_0|H|\psi_0\rangle \tag{12.24}$$

zu berechnen und bezüglich β zu minimieren. Es gilt

$$E(\beta) = E_1(\beta) + E_2(\beta) + E_3(\beta) \tag{12.25a}$$

mit (man beachte $\hbar^2/m = a_0 e^2$)

$$E_1(\beta) = -\frac{a_0 e^2}{2}\iint \psi_0^*\,(\nabla_1{}^2 + \nabla_2{}^2)\,\psi_0 d^3r_1 d^3r_2 = \beta^2\,\frac{e^2}{a_0} \tag{12.25b}$$

$$E_2(\beta) = -Ze^2\iint \psi_0{}^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) d^3r_1 d^3r_2 = -2Z\beta\,\frac{e^2}{a_0} \tag{12.25c}$$

$$E_3(\beta) = e^2\iint \psi_0{}^2\,\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\,d^3r_1 d^3r_2 = \frac{5}{8}\,\beta\,\frac{e^2}{a_0} \quad , \tag{12.25d}$$

zusammen also

$$E(\beta) = [\beta^2 - (2Z - \frac{5}{8})\beta]\frac{e^2}{a_0} \quad . \tag{12.25e}$$

Daraus folgt die Bedingung

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{e^2}{a_0}[2\beta - (2Z - \frac{5}{8})] = 0 \quad . \tag{12.26}$$

Damit gilt

$$\beta_0 = Z - \frac{5}{16} \tag{12.27}$$

und für die Energie des Grundzustands

$$E_{11} = E(\beta_0) = -(Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256})\frac{e^2}{a_0} = -5.7\,Ry \tag{12.28}$$

(exp. $E_{11} = -5.807\,Ry$).
Die Wellenfunktion unterscheidet sich von einem Produktansatz mit Wasserstoff-Wellenfunktionen dadurch, daß darin die Kernladung Z durch die effektive Kernladung $Z^* = \beta = Z - 5/16$ ersetzt wird. Durch die reduzierte effektive Kernladung wird die teilweise Abschirmung des Kernfelds, das auf ein Elektron wirkt durch das zweite Elektron berücksichtigt.
Das Ergebnis der Variationsrechnung läßt sich noch verbessern, indem man den Ein-Parameter Ansatz (12.23) auf mehrere Parameter ausbaut, die insbesonders die Abhängigkeit der Wellenfunktion vom Abstand beider Elektronen berücksichtigen.

12.3 Verfahren des selbstkonsistenten Feldes: Hartree und Hartree-Fock Methoden

Wir behandeln nun die Grundzüge einer allgemeinen Theorie von Mehrelektronen-Atomen oder Ionen mit der Kernladungszahl Z und der Elektronenzahl N . Ausgangspunkt ist der Hamilton-Operator H

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \qquad . \tag{12.29}$$

Nach den Erfahrungen mit dem Helium-Atom ist es offensichtlich aussichtslos eine exakte Lösung zu finden. Beim Verfahren des selbstkonsistenten Feldes geht man von der Vorstellung aus, daß jedes Elektron neben dem Potential des Kerns noch ein zusätzliches Potential der übrigen Elektronen verspürt. Dieses Potential hängt von den Wellenfunktionen der übrigen Elektronen ab und muß selbstkonsistent bestimmt werden.

12.3.1 Hartree-Verfahren

Man macht einen Produktansatz für die Vielteilchen-Wellenfunktion

$$\Phi(\vec{q}_1, \ldots, \vec{q}_N) = \varphi_1(\vec{q}_1) \cdots \varphi_N(\vec{q}_N) \qquad , \tag{12.30}$$

wobei die Einteilchen-Wellenfunktionen

$$\varphi_i(\vec{q}_i) = \varphi_i(\vec{r}_i)\chi_i(s_{zi}) \qquad , \qquad i = 1, \ldots, N \tag{12.31}$$

ein Produkt aus Orts- und Spin-Funktion sind. Wir bestimmen die Wellenfunktionen φ_i aus dem Variationsprinzip mit der Normierung

$$\int |\varphi_i(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \qquad , \qquad \int \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij} \tag{12.32}$$

als Nebenbedingung mit den Lagrange-Parametern ϵ_{ij} . Zu minimieren ist also der Ausdruck

$$\langle \tilde{H} \rangle = \langle H \rangle - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left(\int \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) d^3r - \delta_{ij} \right) \qquad . \tag{12.33}$$

$\langle \tilde{H} \rangle$ ist ein Funktional der Einteilchen-Wellenfunktionen. Aus dem Hamilton-Operator H (Gleichung (12.29)) und der Produktwellenfunktion (12.30) erhalten wir zunächst

$$\begin{aligned} \langle \tilde{H} \rangle \;=\; & \sum_i \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \triangle - \frac{Ze^2}{r} \right] \varphi_i(\vec{r}) d^3r \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}\,') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \varphi_i(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}\,') d^3r d^3r' \\ & - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left(\int \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) d^3r - \delta_{ij} \right) \qquad . \end{aligned} \tag{12.34}$$

Wir bilden die Variation von $\langle \tilde{H} \rangle$ nach $\delta\varphi_i^*(\vec{r})$ und setzen das Ergebnis null. In der Dirac-Schreibweise haben wir, da h_i nur auf das i-te Elektron und v_{ij} nur auf das Elektronenpaar (i,j) wirkt,

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \varphi_i \varphi_j | v_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle \qquad . \tag{12.35}$$

Für die Variation von $\langle \Phi | \tilde{H} | \Phi \rangle$ folgt damit

$$\begin{aligned} &\delta \left\{ \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \right\} \\ &= \sum_i \langle \delta\varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \{ \langle \delta\varphi_i \varphi_j | v_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i \delta\varphi_j | v_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle \} \\ &\qquad - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle = 0 \qquad . \end{aligned} \tag{12.36a}$$

Wir merken noch an:

- Die Variation der Kets gäbe nur die dazu adjungierte Gleichung.
- Durch Umbenennung $i \leftrightarrow j$ im letzten Summanden ($v_{ij} = v_{ji}$) folgt

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \delta\varphi_i \varphi_j | v_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle &= \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \varphi_j \delta\varphi_i | v_{ji} | \varphi_j \varphi_i \rangle \\ &= \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \varphi_i \delta\varphi_j | v_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle \qquad . \end{aligned}$$

Damit folgt weiter

$$\delta \langle \tilde{H} \rangle = \sum_i \langle \delta\varphi_i | \left[h_i | \varphi_i \rangle + \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | v_{ij} | \varphi_j \rangle | \varphi_i \rangle - \sum_j \epsilon_{ij} | \varphi_j \rangle \right] = 0 \qquad . \tag{12.36b}$$

Gleichung (12.36b) muß für beliebige Variationen $\langle \delta\varphi_i |$ erfüllt sein. Daraus folgt eine Bestimmungsgleichung für die Einteilchenzustände $|\varphi_i\rangle$

$$\left[h_i + \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | v_{ij} | \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle = \sum_j \epsilon_{ij} | \varphi_j \rangle \qquad . \tag{12.37}$$

In dem von den $|\varphi_i\rangle$ aufgespannten Unterraum können wir noch eine orthogonale Transformation durchführen, die die Matrix der ϵ_{ij} diagonalisiert. Damit vereinfacht sich (12.37) zu

$$h_i | \varphi_i \rangle + \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | v_{ij} | \varphi_j \rangle | \varphi_i \rangle = \epsilon_i | \varphi_i \rangle \qquad . \tag{12.38}$$

Die Hartree-Gleichungen für die Wellenfunktionen φ_i sind also gegeben durch

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \triangle - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_i(\vec{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}\,')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, d^3r' \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \qquad i = 1, \ldots, N \tag{12.39a}$$

Zum Einteilchen-Potential kommt also noch das Hartree-Potential

$$V_i^H(\vec{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}\,')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\, d^3r' \qquad . \tag{12.39b}$$

Gleichung (12.39) ist leicht zu interpretieren: die ersten beiden Terme in (12.39a) sind die kinetische Energie und das Kernpotential, der dritte Term ist das elektrostatische Potential von der Ladungsverteilung aller übrigen Elektronen und enthält deren Wellenfunktionen. Die N nichtlinearen Gleichungen (12.39) können nur durch Iteration selbstkonsistent gelöst werden: man geht von einem plausiblen Ansatz für die φ_i aus, berechnet nach (12.39b) V_i^H und löst damit (12.39a). Dies ergibt einen neuen Satz von φ_i , V_i^H und das Verfahren ist iterativ fortzusetzen, bis sich keine Änderung mehr ergibt.

Abbildung 12.1: Effektives Einteilchen-Potential in der Hartree-Näherung

Das effektive Einteilchen-Potential aus Kernpotential und Hartree-Potential ist in Abb. 12.1 skizziert. Das effektive Potential interpoliert zwischen dem vollen Kernpotential $-Ze^2/r$ in kleinen Abständen und einem bis auf eine Elementarladung abgeschirmten Potential $-e^2/r$ in großen Abständen vom Atomkern.
Die physikalische Bedeutung der Lagrange-Parameter ϵ_i , die in den Hartree-Gleichungen als Einteilchen-Eigenwerte auftreten, folgt aus der Multiplikation der Hartree-Gleichungen mit $\varphi_i^*(\vec{r})$ und Integration über $\vec{r}$:

$$\begin{aligned} \epsilon_i = \; & \int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla_i \varphi_i(\vec{r})|^2 - \frac{Ze^2}{r} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \right) d^3r \\ & + \sum_{j \neq i} \int \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 \, \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, |\varphi_j(\vec{r}\,')|^2 \, d^3r d^3r' \qquad . \end{aligned} \tag{12.40}$$

Wir finden, daß ϵ_i gerade aus jenen Beiträgen zu $\langle H \rangle$ besteht, die φ_i enthalten. $(-\epsilon_i)$ ist also gerade die Ionisierungsenergie bei der Näherungsannahme, daß die Herausnahme des Elektrons im Zustand φ_i die übrigen Wellenfunktionen nicht ändert. Für die Gesamtenergie folgt aus (12.34), (12.39a,b) und (12.40)

$$E = \langle H \rangle = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} \int \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 \, \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} |\varphi_j(\vec{r}\,')|^2 \, d^3r d^3r' \qquad . \tag{12.41}$$

d.h. die Gesamtenergie ist gleich der Summe über die Einteilchen-Energien ϵ_i, minus der Energie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die bei der Summe über die ϵ_i doppelt gezählt wird.

12.3.2 Hartree-Fock-Verfahren

Beim Hartree-Fock-Verfahren ersetzt man den Produktansatz (12.30) durch die Slater-Determinante

$$\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \cdots & \varphi_1(q_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(q_1) & \cdots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad . \tag{12.42}$$

Wir bilden den Erwartungswert des Hamilton-Operators (12.29) mit dem Zustand (12.42). Am einfachsten geschieht dies in der Dirac-Schreibweise. Wir setzen

$$|\Psi\rangle = \sqrt{N!}\mathcal{A}\,|\varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N}\rangle \tag{12.43}$$

mit dem Antisymmetrisierungsoperator (vgl. (12.12))

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!}\sum_P (-1)^P P \quad . \tag{12.44}$$

Für den Erwartungswert von H finden wir, da der Operator $\mathcal{A}$ idempotent ist und mit H vertauscht

$$\begin{aligned} \langle\Psi|H|\Psi\rangle &= N!\langle\varphi_{\alpha_1}\cdots\varphi_{\alpha_N}|\mathcal{A}H\mathcal{A}|\varphi_{\alpha_1}\cdots\varphi_{\alpha_N}\rangle \\ &= N!\langle\varphi_{\alpha_1}\cdots\varphi_{\alpha_N}|H\mathcal{A}|\varphi_{\alpha_1}\cdots\varphi_{\alpha_N}\rangle \\ &= \sum_{\substack{P \\ \alpha_N}} (-1)^P \langle\varphi_{\alpha_1}\cdots\varphi_{\alpha_N}|HP|\varphi_{\alpha_1}\cdots\varphi_{\alpha_N}\rangle \\ &= \sum_{i=\alpha_1}^{\alpha_N} \langle\varphi_i|h_i|\varphi_i\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{\substack{j,i=\alpha_1 \\ j\neq i}}^{\alpha_N} \{\langle\varphi_i\varphi_j|v_{ij}|\varphi_i\varphi_j\rangle - \langle\varphi_i\varphi_j|v_{ij}|\varphi_j\varphi_i\rangle\} \quad . \end{aligned} \tag{12.45}$$

Bei der Berechnung des Beitrags der Zwei-Teilchen Operatoren $v_{ij} = e^2/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ zum Erwartungswert $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ haben wir berücksichtigt, daß für festes i, j in der Summe über die Permutationen P nur die identische Permutation und die Transposition p_{ij} einen von Null verschiedenen Beitrag liefern. Für den Beitrag der Zwei-Teilchen Operatoren zum Erwartungswert gilt daher

$$\langle\Psi|W|\Psi\rangle = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} \langle\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}|v_{ij}(1-p_{ij})|\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}\rangle \quad .$$

Die Summanden besitzen die Form

$$\langle\varphi_{\alpha_i}(q_i)|\langle\varphi_{\alpha_j}(q_j)|v_{ij}|\varphi_{\alpha_i}(q_i)\rangle|\varphi_{\alpha_j}(q_j)\rangle - \langle\varphi_{\alpha_i}(q_i)|\langle\varphi_{\alpha_j}(q_j)|v_{ij}|\varphi_{\alpha_j}(q_i)\rangle|\varphi_{\alpha_i}(q_j)\rangle \quad .$$

Man kann den Zwei-Teilchen Beitrag auch in der Form

$$\langle\Psi|W|\Psi\rangle = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}}\{\langle\varphi_i\varphi_j|v_{ij}|\varphi_i\varphi_j\rangle - \langle\varphi_i\varphi_j|v_{ij}|\varphi_j\varphi_i\rangle\}$$

schreiben. Dabei bezieht sich im Zweiteilchen-Ket bzw. -Bra die Bezeichnung der Einteilchen-Zustände jeweils in derselben Reihenfolge auf dieselben Teilchen. Durch Variation des Erwartungswertes mit der Nebenbedingung $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$ finden wir analog zu oben

$$\begin{aligned}&\delta\left\{\langle\Psi|H|\Psi\rangle - \sum_{i,j}\epsilon_{ij}(\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle) - \delta_{ij})\right\} = \\ &= \sum_i\left\{\langle\delta\varphi_i|h_i|\varphi_i\rangle + \sum_{j\neq i}[\langle\delta\varphi_i\varphi_j|v_{ij}|\varphi_i\varphi_j\rangle - \langle\delta\varphi_i\varphi_j|v_{ij}|\varphi_j\varphi_i\rangle - \epsilon_{ij}\langle\delta\varphi_i|\varphi_j\rangle]\right\} = 0\end{aligned} \tag{12.46}$$

und daraus nach Diagonalisierung der Matrix ϵ_{ij} die Hartree-Fock Gleichungen

$$h_i|\varphi_i\rangle + \sum_j(\langle\varphi_j|v_{ij}|\varphi_j\rangle|\varphi_i\rangle - \langle\varphi_j|v_{ij}|\varphi_i\rangle|\varphi_j\rangle) = \epsilon_i|\varphi_i\rangle \qquad . \tag{12.47}$$

Man vergleiche mit den Hartree-Gleichungen (12.38). Die Einschränkung der Summation auf $i \neq j$ ist in (12.47) nicht notwendig, weil sich die für $i = j$ divergenten 'Selbstwechselwirkungsterme' in der Klammer wegheben. Ausführlich geschrieben lautet die Gleichung für den Erwartungswert.

$$\begin{aligned}\langle H\rangle \;=\; &\sum_i\int\left(\frac{\hbar^2}{2m}|\nabla\varphi_i(\vec{r})|^2 - \frac{Ze^2}{r}|\varphi_i(\vec{r})|^2\right)d^3r \\ &+\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}}\int\int|\varphi_i(\vec{r})|^2\,\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\,|\varphi_j(\vec{r}\,')|^2\,d^3r d^3r' \\ &-\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}}\delta_{s_{zi}s_{zj}}\int\int\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}\,')\,\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\,\varphi_j(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}\,')d^3r d^3r' \qquad .\end{aligned} \tag{12.48}$$

Der letzte Term in (12.48) ist die Austauschenergie. Sie ist eine direkte Folge der Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion, das Kronecker-Delta kommt vom Spin-Skalarpro-dukt der gemischten Terme. Die Hartree-Fock Gleichungen für die Einteilchen-Zustände φ_i lauten

$$\begin{aligned}&\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle - \frac{Ze^2}{r}\right)\varphi_i(\vec{r}) + e^2\sum_{j\neq i}\int\frac{|\varphi_j(\vec{r}\,')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d^3r'\,\varphi_i(\vec{r}) \\ &-e^2\sum_{\substack{j\\ j\neq i}}\delta_{s_{zi}s_{zj}}\int\frac{\varphi_j^*(\vec{r}\,')\varphi_i(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\,d^3r'\,\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \qquad .\end{aligned} \tag{12.49}$$

Die Hartree-Fock Gleichungen unterscheiden sich von den Hartree Gleichungen durch den letzten Term auf der linken Seite von (12.49) . Das sogenannte Austauschpotential ist ein

nichtlokaler Integraloperator. Er ist nur für Elektronen mit parallelem Spin ($s_{z_i} = s_{z_j}$) von null verschieden. Elektronen mit parallelem Spin werden durch die Antisymmetrie der Ortswellenfunktion voneinander ferngehalten. Dadurch wird die durch den Hartree-Term beschriebene Coulomb-Abstoßung der Elektronen reduziert. Die Hartree-Fock Gleichungen bilden ein System von N gekoppelten Integrodifferentialgleichungen, das selbstkonsistent zu lösen ist.
Für die Gesamtenergie gilt in Analogie zu Gleichung (12.41)

$$\begin{aligned} E = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int\int |\varphi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} |\varphi_j(\vec{r}\,')|^2 d^3r d^3r' \\ + \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \delta_{s_{zi} s_{zj}} \int\int \frac{\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}\,')\varphi_j(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d^3r\, d^3r' \quad . \end{aligned} \tag{12.50}$$

Wir sehen, daß auch hier $-\epsilon_i$ gerade die Energie ist, die nötig ist, um aus dem i-ten Zustand ein Elektron zu entfernen (vorausgesetzt, daß sich dadurch die Wellenfunktionen der anderen Elektronen nicht ändern). Die Aussage, daß $-\epsilon_i$ gerade die Ionisierungsenergie ist, wird auch als Koopman's Theorem bezeichnet.
Das effektive Potential, das sich aus der Summe von Kern-, Hartree- und Austauschpotential ergibt, ist in guter Näherung sphärisch symmetrisch. Die Wellenfunktion eines Elektrons in einem Mehrelektronen-Atom kann dann wie in einem Wasserstoff-Atom durch die Quantenzahlen n, l, m, s_z beschrieben werden. Sie hat die Form

$$\varphi_i = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{s_z} \quad .$$

Im Wasserstoff-Atom sind die Eigenwerte zu gegebenem n und verschiedenem l entartet. Diese Entartung wird durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung aufgehoben. Die Aufspaltung der Energieniveaus und die dadurch entstehenden orbitalen Zustands-Multipletts werden in der Atomphysik-Vorlesung besprochen.

12.3.3 Hartree-Fock Näherung für das Elektronengas

Die Hartree-Fock-Gleichung (12.49) wird für das Elektronengas in einer homogenen kompensierenden Hintergrundladung durch ebene Wellen gelöst. Wenn man für die Einteilchen-Wellenfunktionen ebene Wellen einsetzt, dann folgt mit der Abkürzung $\vec{r}\,'' = \vec{r} - \vec{r}\,'$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \triangle + e^2 \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{1}{\Omega} \int \frac{d^3r''}{r''} - e^2 \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{1}{\Omega} \int \frac{e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}\,''}}{r''} d^3r'' + V_0 \right\} \psi_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}} \quad . \tag{12.51}$$

Die Integrale in (12.51) lassen sich auswerten, wenn man die Beziehung

$$\int \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r} - \beta r}}{r} d^3r = \frac{4\pi}{k^2 + \beta^2} \tag{12.52}$$

benützt. Im Grenzfall $\beta \to 0$ folgt daraus die Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials e^2/r.

$$\frac{e^2}{r} = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \tag{12.53a}$$

mit

$$V_{\vec{k}} = \frac{e^2}{\Omega} \int \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{r}\, d^3r = \frac{4\pi}{\Omega}\frac{e^2}{k^2} \qquad . \tag{12.53b}$$

Das erste Integral in (12.51) beschreibt die Wechselwirkung des Elektrons im Zustand $\vec{k}$ mit den $N-1$ anderen, gleichmäßig über das Volumen Ω verteilten Elektronen. Der Term V_0 beschreibt das Hintergrund-Potential mit der positiven Gesamtladung $N|e|$. Diese beiden Beiträge kompensieren sich bis auf den Beitrag von einer einzigen über das Gesamtvolumen verteilten Elektronenladung. Die Hartree-Gleichung ohne den Austauschterm führt hier also auf das freie, nicht wechselwirkende Elektronengas zurück. Im Austauschterm erhalten wir mit (12.53b) (es treten keine Divergenzen auf, da der Term $\vec{k} = \vec{k}'$ ausgeschlossen ist)

$$-e^2 \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \qquad .$$

Nach Übergang zur Kontinuumsnormierung findet man für den Energieeigenwert eines Elektrons mit der Wellenzahl $\vec{k}$

$$\begin{aligned} E_{\vec{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{2\pi^2} \int\limits_{|\vec{k}'| \leq k_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}\, d^3k' \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right) \qquad . \end{aligned} \tag{12.54}$$

Für die mittlere Energie pro Elektron finden wir durch Integration über besetzte Zustände von der kinetischen Energie den Beitrag $E_{kin} = \frac{3}{5} E_F$, von der Austauschwechselwirkung den Beitrag $E_{exch} = -3e^2 k_F / 4\pi$ und damit

$$\begin{aligned} \frac{E_0}{N} &= \frac{3}{5} E_F - \frac{3e^2 k_F}{4\pi} \\ &= \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} - \frac{3e^2}{4\pi}(3\pi^2 n)^{1/3} \qquad , \end{aligned} \tag{12.55}$$

wobei wir im letzten Schritt die Fermi-Energie und den Fermi-Impuls durch die Elektronendichte $n = N/\Omega$ ausgedrückt haben (siehe Kapitel 4.1.1, Gleichungen (4.12), (4.15)). Gleichung (12.54) zeigt, daß durch die Austauschwechselwirkung die Energie-Impuls-Beziehung des Elektronengases geändert wird. Gleichung (12.55) zeigt, daß die Austauschwechselwirkung die Gesamtenergie herabsetzt. Die physikalischen Effekte, die dazu führen werden klar, wenn wir die Hartree-Fock-Gleichung (12.49) in der Form

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle - \frac{Ze^2}{r} - e \int \frac{\varrho^H(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\, d^3r' + e \int \frac{\varrho^{HF}(\vec{r}, \vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\, d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \tag{12.56}$$

mit der Hartree-Ladungsdichte

$$\varrho^H(\vec{r}) = -e \sum_j |\varphi_j(\vec{r})|^2 \tag{12.57a}$$

und der Austauschladungsdichte

$$\varrho^{HF}(\vec{r},\vec{r}\,') = -e \sum_{i,j,\,Spin\,\parallel} \frac{\varphi_j^*(\vec{r}\,')\varphi_i(\vec{r}\,')\varphi_j(\vec{r})\varphi_i^*(\vec{r})}{\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})} = \sum_j \varrho_j^{HF}(\vec{r},\vec{r}\,') \tag{12.57b}$$

schreiben. Für das Elektronengas wird die Austauschladungsdichte für ein Elektron im Zustand $\vec{k}$ zu

$$\varrho_{\vec{k}}^{HF}(\vec{r},\vec{r}\,') = -\frac{e}{\Omega} \sum_{\vec{k}'\,\parallel} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}-\vec{r}\,')} \quad . \tag{12.58}$$

Eine Mittelung über alle möglichen Zustände definiert ein mittleres Austauschloch

$$\bar{\varrho}^{HF}(\vec{r},\vec{r}\,') = \sum_j \varphi_j^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r})\varrho_j^{HF}(\vec{r},\vec{r}\,') / \sum_l \varphi_l^*(\vec{r})\varphi_l(\vec{r}) \quad . \tag{12.59}$$

Für ein freies Elektronengas folgt aus (12.58) mit $\vec{r}\,'' = \vec{r} - \vec{r}\,'$

$$\begin{aligned}
\varrho_{\vec{k}}^{HF}(\vec{r}\,'') &= -\frac{e}{\Omega} e^{i\vec{k}\vec{r}\,''} \sum_{\vec{k}'\,\parallel} e^{-i\vec{k}'\vec{r}\,''} \\
&= \frac{e}{2\pi^2}\, e^{i\vec{k}\vec{r}\,''}\, \frac{k_F r'' \cos k_F r'' - \sin k_F r''}{r''^3} \qquad (12.60) \\
&= \frac{3e}{2}\, n\, e^{i\vec{k}\vec{r}\,''}\, \frac{k_F r'' \cos k_F r'' - \sin k_F r''}{(k_F r'')^3} \quad .
\end{aligned}$$

Dies hängt noch vom $\vec{k}$-Vektor des betrachteten Elektrons ab. Eine Mittelung im Sinne von (12.59) ergibt schließlich

$$\bar{\varrho}^{HF}(r) = \frac{9}{2}\, en\, \frac{(k_F r \cos k_F r - \sin k_F r)^2}{(k_F r)^6} \quad . \tag{12.61}$$

Damit ist die Ladungsverteilung, die ein Hartree-Fock-Elektron 'sieht'

$$\varrho^H - \varrho^{HF} = en \left(1 - \frac{9}{2} \frac{(k_F r \cos k_F r - \sin k_F r)^2}{(k_F r)^6} \right) \quad . \tag{12.62}$$

Die Dichte der Elektronen gleichen Spins ist also in der Umgebung des betrachteten Elektrons erniedrigt, während die Elektronen entgegengesetzten Spins gleichmäßig verteilt sind. Man beschreibt diesen Sachverhalt, indem man sagt, jedes Elektron ist von einem Austauschloch umgeben, das gerade die Ladung $+e$ trägt. Dadurch wird für Elektronen gleichen Spins die Coulomb-Abstoßung verringert und die Gesamtenergie herabgesetzt.

Abbildung 12.2: Austauschloch in der Umgebung eines Elektrons in der Hartree-Fock-Näherung (Gleichung (12.62))

12.4 Statistische Theorie von Vielteilchen-Systemen

Im letzten Abschnitt haben wir gefunden, daß wir die Grundzustands-Energie eines homogenen Elektronengases als Funktion seiner Dichte schreiben können. Die Verallgemeinerung auf inhomogene Systeme führt auf Theorien, die die Gesamtenergie eines Vielteilchen-Systems als Funktional seiner räumlich veränderlichen Dichte ausdrücken. Die früheste dieser Theorien ist die Thomas-Fermi-Methode (Thomas 1927, Fermi 1928). Hier nimmt man an, daß die Bewegung der Teilchen unkorreliert ist und daß die kinetische Energie in einer auf dem Resultat für freie Elektronen beruhenden lokalen Näherung, $E_{kin} \propto [n(\vec{r})]^{5/3}$, geschrieben werden kann. Dies führt dann auf die Thomas-Fermi-Gleichungen für die Teilchendichte $n(\vec{r})$. Eine neuere statistische Theorie von Vielteilchen-Systemen ist die Lokale-Dichte-Funktional Methode.

12.4.1 Hohenberg-Kohn-Sham Theorem

Die Grundlage der statistischen Beschreibung von Vielteilchen-Systemen ist ein im Jahr 1964 von Hohenberg, Kohn und Sham angegebenes Theorem. Es sagt aus:

- Die Grundzustands-Energie eines Systems von N identischen Teilchen in einem äußeren Potential V ist ein eindeutiges Funktional der Teilchendichte $n(\vec{r})$, $E_0 = E[n(\vec{r})]$.

- Dieses Funktional hat sein Minimum bezüglich Variationen $\delta n(\vec{r})$ der Teilchendichte (die jedoch die Norm erhalten müssen) für die Gleichgewichtsdichte $n_0(\vec{r})$ bei einem vorgegebenen äußeren Potential.

Sei

$$H = T + V_{ee} + V \tag{12.63}$$

der Hamilton-Operator eines Systems mit einer nicht näher bestimmten Vielteilchen-Wechselwirkung V_{ee} und dem äußeren Einteilchen-Potential V , $V(\vec{r}) = \sum_i v(\vec{r} - \vec{r}_i)$. Der Grundzustand habe die Energie E_0 und die Wellenfunktion ψ_0 , die auf die Teilchendichte $n_0(\vec{r})$ führt. Nehmen wir an, es gäbe noch ein anderes Einteilchen-Potential V' , das auf einen verschiedenen Grundzustand ψ_0' , aber auf dieselbe Verteilung der Teilchen führt. Damit gilt

$$H' = T + V_{ee} + V' \tag{12.64}$$

$$E_0 = \langle\psi_0|H|\psi_0\rangle \tag{12.65a}$$

$$E_0' = \langle\psi_0'|H'|\psi_0'\rangle \tag{12.65b}$$

und wegen des allgemein gültigen Variationsprinzips für die Grundzustandsenergie

$$\begin{aligned} E_0' < \langle\psi_0|H'|\psi_0\rangle &= \langle\psi_0|(H + V' - V)|\psi_0\rangle \\ &= E_0 + \langle\psi_0|(V' - V)|\psi_0\rangle \qquad . \end{aligned}$$

Es folgt also

$$E_0' < E_0 + \int n_0(\vec{r})[V'(\vec{r}) - V(\vec{r})]\, d^3r \qquad , \tag{12.66a}$$

wenn wir die diskrete Summe über die einzelnen Elektronen durch ein Integral über die quasi-kontinuierliche Verteilung $n_0(\vec{r})$ ersetzen. Wir können dieses Argument mit vertauschten Rollen der gestrichenen und ungestrichenen Größen wiederholen, wobei aber laut Voraussetzung $n_0'(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$ gilt. Dies führt auf

$$\begin{aligned} E_0 &< E_0' + \int n_0'(\vec{r})[V(\vec{r}) - V'(\vec{r})]\, d^3r \\ &= E_0' + \int n_0(\vec{r})[V(\vec{r}) - V'(\vec{r})]\, d^3r \end{aligned} \tag{12.66b}$$

im direkten Gegensatz zu (12.66a). $n_0(\vec{r})$ und $n_0'(\vec{r})$ müssen daher verschieden sein und wir finden, daß $V(\vec{r})$ ein eindeutiges Funktional von $n(\vec{r})$ ist. Damit ist im Prinzip der vollständige Hamilton-Operator bestimmt, wenn wir die Teilchendichte im Grundzustand kennen; Energie, Wellenfunktionen und Erwartungswert von Operatoren sind damit ebenfalls bestimmt.
Kehren wir zur Betrachtung der Grundzustandsenergie zurück. Wir definieren das Funktional (ψ führt auf die Dichte $n(\vec{r})$)

$$F[n(\vec{r})] = \langle\psi|T + V_{ee}|\psi\rangle \tag{12.67}$$

und damit

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V(\vec{r})d^3r \qquad . \tag{12.68}$$

Der zweite Teil des Hohenberg-Kohn-Sham Theorems ist eine Folge des allgemeinen Variationsprinzips der Quantenmechanik. Es gilt

$$E[n'(\vec{r})] = \langle\psi'|T + V_{ee}|\psi'\rangle + \langle\psi'|V|\psi'\rangle$$

$$
\begin{aligned}
&= F[n'(\vec{r})] + \int n'(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r \\
&> \langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = E_0 \\
&= E[n_0(\vec{r})] \\
&= F[n_0(\vec{r})] + \int n_0(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r
\end{aligned}
\tag{12.69}
$$

und damit

$$
\begin{aligned}
E = E[n_0(\vec{r})] = \min\{E[n(\vec{r})]\} \qquad , \\
\left. \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n(\vec{r})=n_0(\vec{r})} = 0 \qquad .
\end{aligned}
\tag{12.70}
$$

12.4.2 Thomas-Fermi Näherung

In dieser Näherung behandelt man die Elektronen als unabhängige Teilchen. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung kommt nur von der elektrostatischen Energie

$$
E_{es}[n] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, d^3r d^3r' \qquad . \tag{12.71}
$$

Weiter nimmt man an, daß die kinetische Energie durch

$$
T[n] = \int t[n(\vec{r})] d^3r \tag{12.72}
$$

ausgedrückt werden kann, wobei $t[n]$ die kinetische Energie eines homogenen, nichtwechselwirkenden Systems von Teilchen mit der lokalen Dichte n ist. Es gilt

$$
t[n] = 2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int\limits_{|\vec{k}|<k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \, d^3k = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{2m} \, 4\pi \, \frac{k_F^5}{5} \qquad . \tag{12.73}
$$

Mit $n = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k_F^3}{3}$ ergibt dies

$$
T[n] = C_k \int [n(\vec{r})]^{5/3} d^3r \qquad , \qquad C_k = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \qquad . \tag{12.74}
$$

Man minimiert dann das Funktional $E[n]$ unter der Randbedingung

$$
\int n(\vec{r}) d^3r = N \qquad . \tag{12.75}
$$

Mit dem Lagrange-Multiplikator λ ist also das Funktional

$$
E[n] + \lambda N = T[n] + E_{es}[n] + \int n(\vec{r}) [V(\vec{r}) + \lambda] d^3r \tag{12.76}
$$

zu minimieren. Dies führt auf die Thomas-Fermi-Gleichung

$$
\frac{5}{3} C_k [n(\vec{r})]^{2/3} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, d^3r' + V(\vec{r}) + \lambda = 0 \qquad , \tag{12.77}
$$

die zusammen mit der Poisson-Gleichung für das effektive Einteilchen-Potential $V_{eff} = V(\vec{r}) + V^H(\vec{r})$ zu lösen ist. Beim Lösen der Thomas-Fermi-Gleichung (12.77) können wir wie folgt vorgehen: Für ein neutrales Atom muß außerhalb des Atoms (d.h. in Bereichen mit $n(\vec{r}) = 0$) das Hartree-Potential das Potential der Kernladung vollständig kompensieren. Daraus folgt unmittelbar $\lambda = 0$. Fassen wir Hartree- und Kern-Potential zu einem effektiven Potential

$$V_{eff}(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\, d^3r' \tag{12.78a}$$

zusammen, dann gilt

$$\frac{5}{3} C_k [n(\vec{r})]^{2/3} = -V_{eff}(\vec{r}) \quad , \text{ oder } n(\vec{r}) = \left[-\frac{2m}{\hbar^2} (3\pi^2)^{-2/3} V_{eff}(\vec{r}) \right]^{3/2} \quad . \tag{12.78b}$$

V_{eff} und $n(\vec{r})$ hängen über die Poissongleichung

$$\triangle V_{eff}(\vec{r}) = -4\pi e^2 n(\vec{r}) + 4\pi Z e^2 \delta(\vec{r}) \tag{12.78c}$$

zusammen. Einsetzen von (12.78b) in (12.78c) führt für ein radialsymmetrisches System auf eine Differentialgleichung für $V_{eff}(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} (-V_{eff}(r)) &= 4\pi e^2 \frac{1}{3\pi^2} \frac{1}{\hbar^3} [-2m V_{eff}(r)]^{3/2} \qquad r \neq 0 \\ &= \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3} (-2m V_{eff}(r))^{3/2} \quad , \end{aligned} \tag{12.79}$$

deren Lösung mit der Randbedingung $V_{eff}(\vec{r}) \underset{r \to 0}{\longrightarrow} -Ze^2/r$ direkt $V_{eff}(r)$ und über (12.78b) die Elektronenverteilung ergibt. Die Thomas-Fermi-Näherung ist für schwere Atome recht genau, schmiert aber die Schalenstruktur der Elektronenhülle des Atoms aus (siehe Abb. 12.3).

Abbildung 12.3: Radiale Dichteverteilung $D(r) = 4\pi r^2 n(r)$ im Hg-Atom, Vergleich der Hartree-Fock- und der Thomas-Fermi-Näherung

12.4.3 Lokale-Dichte-Funktional Methode

In der modernen Dichte-Funktional-Theorie geht man von folgender Annahme aus. Für die Grundzustands-Energie gilt

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int\int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d^3r d^3r' + G[n(\vec{r})] \qquad . \tag{12.80}$$

Das durch Gleichung (12.80) definierte Funktional $G[n(\vec{r})]$ setzt sich aus dem Funktional für die kinetische Energie und für die Austausch- und Korrelations-Energie zusammen:

$$G[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E^{xc}[n(\vec{r})] \qquad . \tag{12.81}$$

Für das Austausch- und Korrelationsfunktional macht man eine Lokale-Dichte-Näherung, d.h.

$$E^{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r \qquad , \tag{12.82}$$

wobei

$$\epsilon_{xc}[n(\vec{r})] = -3e^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{1/3} \tag{12.83}$$

die Austauschenergie pro Teilchen für ein homogenes Elektronengas mit der lokalen Dichte $n(\vec{r})$ ist (vgl. (12.55)). Die Variation des Funktionals (12.80) führt mit der Nebenbedingung (12.75) auf die Gleichung

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})} + V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d^3r' + \mu_{xc}[n(\vec{r})] = \lambda \tag{12.84}$$

mit

$$\mu_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta\{n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]\}}{\delta n(\vec{r})} = -4e^2\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}[n(\vec{r})]^{1/3} \quad . \tag{12.85}$$

Die Schwierigkeiten mit Gleichung (12.84) liegen darin, daß wir das Funktional $T[n(\vec{r})]$ für die kinetische Energie nicht kennen und daß der Thomas-Fermi-Ansatz (12.72)-(12.74) nicht hinreichend genau ist. Eine bessere Näherung erhalten wir, wenn wir einen Satz von Einteilchen-Wellenfunktionen einführen, die so gewählt sind, daß die exakte Teilchendichte durch

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \tag{12.86}$$

gegeben ist. Eine weitere Annahme über den Zusammenhang zwischen Einteilchen- und Vielteilchen-Wellenfunktionen ist dabei nicht notwendig. Die Funktionalableitung nach der Dichte wird dann durch die Variation der Orbitale durchgeführt. Mit

$$T[n] = \sum_i \int \varphi_i^*(\vec{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\varphi_i(\vec{r})d^3r \tag{12.87}$$

erhalten wir als Ergebnis der Variation nach den φ_i^* eine Bestimmungsgleichung für die φ_i

$$\Bigg\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \underbrace{V(\vec{r}) + e^2\int\frac{n(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d^3r' + \mu_{xc}[n(\vec{r})]}_{V_{eff}(\vec{r})}\Bigg\}\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad . \tag{12.88}$$

Gleichung (12.88) ist eine verallgemeinerte Einteilchen-Schrödinger-Gleichung , in der das Vielteilchen-Potential durch ein effektives Einteilchen-Potential ersetzt wurde. Multiplikation von (12.88) mit $\varphi_i^*(\vec{r})$, Integration und Summation über besetzte Zustände ergibt

$$\begin{aligned}\underbrace{\sum_i\int\varphi_i^*\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\right]\varphi_i d^3r}_{T[n]} + \int V(\vec{r})\underbrace{\sum_i\varphi_i^*\varphi_i}_{n}d^3r + e^2\int\underbrace{\sum_i\varphi_i^*\varphi_i}_{n}\int\frac{n(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d^3rd^3r' \\ + \int\underbrace{\sum_i\varphi_i^*\varphi_i}_{n}\mu_{xc}[n]d^3r = \sum_i\epsilon_i \quad .\end{aligned} \tag{12.89}$$

Zieht man von (12.89) die Gleichung (12.80) für die Grundzustands-Energie ab, so erhält man

$$E = \sum_i\epsilon_i - \frac{1}{2}\int\int\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d^3rd^3r' + \int n(\vec{r})\{\epsilon_{xc}[n(\vec{r})] - \mu_{xc}[n(\vec{r})]\}d^3r \quad . \tag{12.90}$$

Die Gleichungen (12.88) und (12.90) sind das Äquivalent der Einteilchen- und Gesamt-Energie-Gleichungen der Hartree-Fock-Theorie in der Lokalen-Dichte-Näherung.
Die Lokale-Dichte-Funktional Theorie ist die Grundlage der modernen Beschreibung von

Vielelektronen-Effekten in Atomen, Molekülen und Festkörpern. Sie ist wesentlich erfolgreicher als der einfache Ansatz vermuten läßt.
In der Hartree-Fock-Theorie gilt unter der Annahme starrer (nicht polarisierbarer) Wellenfunktionen das Koopman'sche Theorem $\epsilon_i^{HF} = E^{HF}(n_i = 1) - E^{HF}(n_i = 0)$. In der Dichte-Funktional-Theorie folgt durch Funktionalableitung der Energie-Gleichung (12.90) nach der partiellen Teilchendichte $n_i(\vec{r}) = \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})$

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n_i(\vec{r})} = \epsilon_i \qquad , \tag{12.91}$$

aber wegen der Nicht-Linearität der Grundzustandsenergie als Funktional der Dichte nicht das Koopman-Theorem.

Kapitel 13

Quantentheorie der molekularen Bindung

Wie die Atome sind Moleküle aus Atomkernen und Elektronen aufgebaut. Da sie bei Energiezufuhr zu Atomen disoziieren, liegt es jedoch nahe sie als gebundene Zustände von Atomen zu betrachten. Die Berechnung der Energieniveaus, ja selbst des Grundzustandes von Molekülen ist wesentlich komplizierter als die entsprechenden Berechnungen bei Atomen, da sich die Elektronen in einem von mehreren Atomkernen erzeugten, nicht mehr rotationssymmetrischen Potential bewegen. Man muß sich aber überlegen, ob es überhaupt notwendig ist, die Bewegungen der Atomkerne mit derselben Genauigkeit zu berechnen wie die der Elektronen.
Die typische Energie eines Valenzelektrons, d.h. eines Elektrons dessen Wellenfunktion sich über die gesamte Ausdehnung a des Moleküls erstreckt, ist nach dem Virialsatz und der Unschärferelation näherungsweise durch

$$E_{el} \simeq \frac{p^2}{2m} \simeq \frac{\left(\frac{\hbar}{a}\right)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \tag{13.1}$$

gegeben. Zur Abschätzung der Schwingungsenergie der Atomkerne benützen wir eine harmonische Näherung, und beschreiben die harmonische Kraftkonstante durch (M ist die Masse des Atomkerns)

$$k = M\omega^2 \simeq \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial a^2} \simeq 3\frac{\hbar^2}{ma^4} \quad . \tag{13.2}$$

Für die Schwingungsfrequenz folgt daraus

$$\omega = \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{3}\,\frac{\hbar}{ma^2} \quad , \tag{13.3}$$

und für die Schwingungsenergie

$$E_{vib} = \hbar\omega \simeq \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} E_{el} \quad . \tag{13.4}$$

Da das Verhältnis der Elektronenmasse zur Kernmasse in Atomen und Molekülen von der Größenordnung $m/M \approx 10^{-3} - 10^{-5}$ ist, ist die mit der Bewegung der Kerne verbundene Energie wesentlich kleiner als die elektronische Energie. Die Folgerungen daraus zieht die Born-Oppenheimer-Näherung.

13.1 Born–Oppenheimer Näherung

Der Hamilton-Operator für die Elektronen und die Kerne lautet

$$H = T_K + T_e + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad , \tag{13.5}$$

wobei die Terme der Reihe nach für die kinetischen Energien der Kerne und Elektronen und für die potentiellen Energien der Elektron-Elektron, der Elektron-Kern und der Kern-Kern Wechselwirkung stehen. Wir betrachten zunächst die Bewegung der Elektronen bei fest gehaltenen Kernkoordinaten $\{\vec{R}\}$, die durch die Schrödinger-Gleichung

$$[T_e + V_{ee}(\{\vec{r}\}) + V_{eK}(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})]u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) = \epsilon_n(\{\vec{R}\})u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \tag{13.6}$$

beschrieben wird. Die Kernkoordinaten $\{\vec{R}\}$ gehen hier nur als Parameter ein. Da die Lösungen u_n von (13.6) einen vollständigen Satz bilden, kann man die Eigenfunktionen $\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})$ des Hamilton–Operators (13.5) nach ihnen entwickeln

$$\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) = \sum_n \varphi_n(\{\vec{R}\})u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \quad . \tag{13.7}$$

Zur Bestimmung der $\varphi_n(\{\vec{R}\})$ setzt man in die zum Hamilton-Operator (13.5) gehörige Schrödinger-Gleichung ein und erhält mit (13.6), (13.7)

$$\begin{aligned} T_K \sum_n \varphi_n(\{\vec{R}\})u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) + \sum_n \epsilon_n(\{\vec{R}\})\varphi_n(\{\vec{R}\})u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \\ +V_{KK}\sum_n \varphi_n(\{\vec{R}\})u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \;=\; E\sum_n \varphi_n(\{\vec{R}\})u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \quad . \end{aligned} \tag{13.8}$$

Die Schwierigkeiten ergeben sich aus dem ersten Term, der explizit durch

$$
\begin{aligned}
T_K \sum_n \varphi_n(\{\vec{R}\}) u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) &= \sum_i (-\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}^2_{\vec{R}_i}) \sum_n \varphi_n(\{\vec{R}\}) u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \\
&= \sum_n u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) T_K \varphi_n(\{\vec{R}\}) - \\
&\quad -\frac{\hbar^2}{2M} 2 \sum_i \sum_n \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} \varphi_n(\{\vec{R}\}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) - \\
&\quad -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \sum_n \varphi_n(\{\vec{R}\}) \vec{\nabla}^2_{\vec{R}_i} u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \qquad (13.9)
\end{aligned}
$$

gegeben ist. In der *Born-Oppenheimer-Näherung* vernachlässigt man alle Terme die eine Ableitung der elektronischen Wellenfunktionen für die Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls nach den Kernkoordinaten enthalten, d.h. man setzt

$$
T_K \sum_n \varphi_n(\{\vec{R}\}) u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) \simeq \sum_n u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) [T_K \varphi_n(\{\vec{R}\})] \quad . \qquad (13.10)
$$

Mit der Näherung (Gl. 13.10) folgt durch Bildung des Skalarprodukts von (Gl. 13.8) mit $u_m(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})$, Benutzung der Orthonormalitätsbeziehungen

$$
T_K \varphi_m(\{\vec{R}\}) + (V_{KK} + \epsilon_m(\{\vec{R}\})) \varphi_m(\{\vec{R}\}) = E \varphi_m(\{\vec{R}\}) \quad . \qquad (13.11)
$$

Das ist gerade die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Atomkerne in einem effektiven Potential, das sich aus deren Coulomb-Abstoßung und der von den Kernlagen abhängigen Energie der Elektronen zusammensetzt. Die Berechtigung der Born-Oppenheimer-Näherung folgt aus der Abschätzung der auf der rechten Seite von (13.9) vernachlässigten Terme. Im letzten Term gilt unter der Annahme, daß die u_n nur von der Differenz der Elektronen- und der Kernkoordinaten abhängen (Fall starker Kopplung)

$$
-\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}^2_{\vec{R}} u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) = \left(\frac{m}{M}\right) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2_{\vec{r}}\, u_n(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})\right) \quad . \qquad (13.12)
$$

Der Erwartungswert dieses Term ist von der Größenordnung $(m/M)E^{el}_{kin}$, er ist daher um das Massenverhältnis (m/M) gegenüber der kinetischen Energie der Elektronen reduziert. Mit dieser Annahme kann man auch zeigen (Darstellung von φ_n durch Oszillator-Funktionen), daß der zweite Term in Gl. (13.10) einen Beitrag von der Größenordnung der Schwingungsenergie $\hbar\omega$ liefert und damit nach (13.3) gegenüber der elektronischen Energie um einem Faktor $(m/M)^{1/2}$ reduziert ist.

Abbildung 13.1: Beiträge der Grundzustandsenergie des Elektrons und der Coulomb-Abstoßung der Protonen zur Energie des H_2^+-Moleküls.

13.2 Das H_2^+-Molekül

Als einfachstes Beispiel betrachten wir zuerst das ionisierte H_2^+-Molekül: hier bewegt sich ein Elektron im anziehenden Potential zweier Protonen. Nach Abtrennung der Schwerpunktsbewegung des Moleküls erhalten wir die Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_r^2 - \frac{e^2}{\left|\vec{r}-\frac{\vec{R}}{2}\right|} - \frac{e^2}{\left|\vec{r}+\frac{\vec{R}}{2}\right|} + \frac{e^2}{R} - E \right) \Psi(\vec{r},\vec{R}) = 0 \quad , \tag{13.13}$$

wobei $\vec{R}$ für den Abstand der beiden Protonen steht und M für die reduzierte Masse $M = \frac{M_p^2}{M_p+M_p} = \frac{M_p}{2}$ des 2-Protonen Systems. Die qualitative Form der Lösung ergibt sich aus folgenden einfachen Überlegungen: für große R ist das Elektron fest an ein Proton gebunden, die elektronische Energie ist $-13.6\ eV$; für sehr kleine R ist das Elektron an einen 2-Protonen Kern gebunden, seine Energie ist $4 \cdot (-13.6) = -54.4\ eV$. Die elektronische Energie ändert sich stetig und monoton zwischen diesen Extremwerten. Dazu kommt noch die Energie der Coulomb-Abstoßung der Protonen, die Gesamtenergie hat ein Minimum beim Gleichgewichtsabstand R_0 der Protonen.
Die Existenz eines Energie-Minimums ist natürlich nicht a-priori gesichert, aber für das H_2^+-Molekül kann durch eine exakte Lösung des elektronischen Eigenwertproblems

$$H_{el}u_n(\vec{r},\vec{R}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}-\frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{e^2}{|\vec{r}+\frac{\vec{R}}{2}|} + \frac{e^2}{R} \right) u_n(\vec{r},\vec{R}) = \epsilon_n u_n(\vec{r},\vec{R}) \tag{13.14}$$

in elliptischen Koordinaten die Existenz eines bindenden Grundzustandes nachgewiesen werden. Instruktiver ist allerdings die näherungsweise Lösung mittels des Variationsprinzips. Als Variationsansatz nehmen wir symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen von $1s$-Wasserstoff-Eigenfunktionen (daß die Einteilchen-Eigenfunktionen Ψ_A und Ψ_B mit gleichem Gewicht zur Lösung beitragen, folgt unmittelbar aus der Symmetrie des H_2^+-Moleküls):

$$\Psi_\pm(\vec{r},\vec{R}) = C_\pm(\vec{R})[\Psi_A(\vec{r},\vec{R}) \pm \Psi_B(\vec{r},\vec{R})] \tag{13.15a}$$

$$\Psi_{A,B}(\vec{r},\vec{R}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\left|\vec{r} \mp \frac{\vec{R}}{2}\right|}{a_0}\right) \quad . \tag{13.15b}$$

Die Normierungsfaktoren folgen aus

$$\begin{aligned} [C_\pm(\vec{R})]^{-2} &= (\langle\Psi_A| + \langle\Psi_B|)(|\Psi_A\rangle + |\Psi_B\rangle) = \\ &= 2 \pm 2 \int \Psi_A^*(\vec{r},\vec{R})\Psi_B(\vec{r},\vec{R})\, d^3r = \\ &= 2 \pm 2\, S(R) \quad . \end{aligned} \tag{13.16}$$

Das Integral in Gl. (13.16) nennt man Überlapp-Integral, mit (13.15b) folgt

$$\begin{aligned} S(R) &= \int \Psi_A^*(\vec{r},\vec{R})\ \Psi_B(\vec{r},\vec{R})\, d^3r = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-|\vec{r}-\vec{R}/2|/a_0} e^{-|\vec{r}+\vec{R}/2|/a_0}\, d^3r = \\ &= \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-\frac{R}{a_0}} \quad . \end{aligned} \tag{13.17}$$

Der Erwartungswert des elektronischen Hamilton-Operators in den beiden Zuständen $\Psi_\pm$ ist

$$\begin{aligned} \langle H_{el}\rangle_\pm &= \frac{1}{2[1 \pm S(R)]}(\langle\Psi_A| \pm \langle\Psi_B|)\, H_{el}\, (|\Psi_A\rangle + |\Psi_B\rangle) \\ &= \frac{1}{2[1 \pm S(R)]} \{\langle\Psi_A|H_{el}|\Psi_A\rangle + \langle\Psi_B|H_{el}|\Psi_B\rangle \pm \langle\Psi_A|H_{el}|\Psi_B\rangle \pm \langle\Psi_B|H_{el}|\Psi_A\rangle\} \\ &= \frac{1}{1 \pm S(R)} \{\langle\Psi_A|H_{el}|\Psi_A\rangle \pm \langle\Psi_A|H_{el}|\Psi_B\rangle\} \quad , \end{aligned} \tag{13.18}$$

wobei wir von der Invarianz gegenüber Spiegelungen am Schwerpunkt ($\vec{R} \to -\vec{R}$) Gebrauch gemacht haben. Für die beiden Terme im Zähler gilt:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_A | H_{el} | \Psi_A \rangle &= \int \Psi_A^*(\vec{r},\vec{R}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\triangle}_{\vec{r}} - \frac{e^2}{|\vec{r}-\frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{e^2}{|\vec{r}+\frac{\vec{R}}{2}|} + \frac{e^2}{R} \right) \Psi_A(\vec{r},\vec{R})\, d^3r \\
&= E_0 + \frac{e^2}{R} - e^2 \int \frac{|\Psi_A(\vec{r},\vec{R})|^2}{|\vec{r}+\frac{\vec{R}}{2}|}\, d^3r \qquad (13.19) \\
&= E_0 + \underbrace{\frac{e^2}{R}\left(1+\frac{R}{a_0}\right) e^{-\frac{2R}{a_0}}}_{C} \quad ,
\end{aligned}$$

der erste Term ist gerade der atomare Energieeigenwert für den Grundzustand, der zweite die Coulomb-Abstoßung der Kerne, und der dritte Term ergibt sich aus der elektrostatischen Anziehung der elektronischen Ladungsverteilung rund um ein Proton durch das zweite Proton (die die Bindungsenergie *vermindert*). Ähnlich folgt für den zweiten Term in (13.18)

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_A | H_{el} | \Psi_B \rangle &= \int \Psi_A^*(\vec{r},\vec{R}) \left(E_0 + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{|\vec{r}+\frac{\vec{R}}{2}|} \right) \Psi_B(\vec{r},\vec{R})\, d^3r \\
&= (E_0 + \frac{e^2}{R}) S(R) - e^2 \int \frac{\Psi_A^*(\vec{r},\vec{R})\Psi_B(\vec{r},\vec{R})}{|\vec{r}+\frac{\vec{R}}{2}|}\, d^3r \qquad (13.20) \\
&= (E_0 + \frac{e^2}{R}) S(R) - \underbrace{\frac{e^2}{a_0}\left(1+\frac{R}{a_0}\right) e^{-\frac{R}{a_0}}}_{A} \quad .
\end{aligned}$$

Der letzte Term ist das Austauschintegral. Zusammen ergibt sich damit für $\epsilon_\pm(R) \equiv \langle H_{el} \rangle_\pm$

$$\epsilon_\pm(R) = (1 \pm S(R))^{-1} [\, E_0 + \overbrace{\frac{e^2}{R}(1+\frac{R}{a_0}) e^{-2\frac{R}{a_0}}}^{C}$$

$$\pm (E_0 + \frac{e^2}{R}) S(R) \mp \underbrace{\frac{e^2}{a_0}(1+\frac{R}{a_0}) e^{-\frac{R}{a_0}}}_{A \propto S(R),\ siehe (13.17)} \quad] \quad , \qquad (13.21)$$

Abbildung 13.2: Energien des bindenden und des lockernden Zustands des H_2^+-Molekül-Ions als Funktion des Protonen-Abstands R

Die Energien $\epsilon_+(R)$ und $\epsilon_-(R)$ sind in Abb. 13.2 als Funktion des Protonen-Abstands dargestellt.
Die *symmetrische Wellenfunktion* führt also zu einem Minimum in der Gesamtenergie, sie beschreibt einen *bindenden Zustand, die antisymmetrische Wellenfunktion* stellt dagegen einen *lockernden* oder *anti-bindenden Zustand* dar. Der Unterschied folgt aus der Tatsache, daß $|\Psi_+(\vec{r},\vec{R})|^2$ im Gebiet zwischen den beiden Kernen, wo die Energie der Kernpotentiale relativ groß ist, größer ist als $|\Psi_-(\vec{r},\vec{R})|^2$, das in der Halbierungsebene verschwindet. Aus der Variationsrechnung folgt eine Bindungsenergie von $E_B = -1.76\,eV$ und ein Gleichgewichtsabstand von $R_0 = 1.3\,\mathring{A}$, die exakten Werte sind $E_B = -2.8\,eV$, $R_0 = 1.06\,\mathring{A}$. Eine naheliegende Verbesserung des Ansatzes besteht in der Einführung einer effektiven Ladung für die Protonen und Minimierung bezüglich dieses Parameters.

13.3 Molekül-Struktur

In diesem Abschnitt diskutieren wir am Beispiel des H_2-Moleküls mit 2 Elektronen die Grundlagen einer Theorie der elektronischen Struktur von Molekülen. Der Hamilton-Operator für die beiden Elektronen des Wasserstoff-Moleküls ist gegeben durch

$$H = h_1 + h_2 + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \tag{13.22}$$

mit den Ein-Elektronen-Operatoren

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|}$$

$$= \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_i + \frac{\vec{R}}{2}|} \quad , \quad i = 1,\ 2 \tag{13.23}$$

die nur von den Relativkoordinaten der Elektronen bezüglich der Kerne abhängen. Da $\tilde{h}_i = h_i + \frac{e^2}{R_{AB}}$ gerade der Hamilton-Operator des H_2^+-Moleküls ist, liegt ein Versuchsansatz mit einem Produkt aus zwei bindenden Wellenfunktionen des H_2^+-Moleküls nahe.

13.3.1 Methode der Molekülbahnen (molecular orbitals)

Man bildet einen Ansatz für die Wellenfunktion gemäß ($R = R_{AB}$)

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2[1 + S(R)]}[\Psi_A(\vec{r}_1) + \Psi_B(\vec{r}_1)][\Psi_A(\vec{r}_2) + \Psi_B(\vec{r}_2)]\,\chi_{sing}\ , \tag{13.24}$$

d.h. der räumliche Teil ist ein symmetrisches Produkt der bindenden H_2^+-Molekül-Wellenfunktionen für die Elektronen 1 und 2. Die Spins befinden sich dann wegen des Pauli-Prinzips in einem Singulett-Zustand. Einen Triplett-Zustand kann man durch den Ansatz

$$\Psi_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2[1 + S(R)]}[\Psi_+(\vec{r}_1)\Psi_-(\vec{r}_2) - \Psi_-(\vec{r}_1)\Psi_+(\vec{r}_2)]\,\chi_{tripl} \tag{13.25}$$

bilden. Der Ortsanteil der 2-Elektronen-Zustandsfunktion (Gl. 13.25) ist ein antisymmetrisches Produkt aus einem bindenden Zustand Ψ_+ und einem lockernden Zustand Ψ_-. Da $\Psi_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ einen lockernden Anteil enthält, führt der Erwartungswert auf eine höhere Energie. Beim Ansatz (13.24, 13.25) sind beide Elektronen mit beiden Protonen verbunden, die Versuchswellenfunktion ist daher ein Produkt von Molekül-Orbitalen. Der Erwartungswert von (13.22) mit (13.24) ergibt

$$\langle\Psi_s|(h_1 + \frac{e^2}{R}) + (h_2 + \frac{e^2}{R}) + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R}|\Psi_s\rangle \ =$$

$$= \ 2\epsilon_+(R) - \frac{e^2}{R} + \langle\Psi_s|\frac{e^2}{r_{12}}|\Psi_s\rangle \quad . \tag{13.26}$$

Der Beitrag zur Elektron-Elektron Abstoßung kann ebenfalls berechnet werden, Minimierung der Gesamtenergie bezüglich R führt auf eine Bindungsenergie $E_B = -2.68\,eV$ und einen Kernabstand von $R_0 = 0.85\,\mathring{A}$, verglichen mit den experimentellen Werten $E_B = -4.75\,eV, \quad R_0 = 0.74\,\mathring{A}$.

Die Näherung ist also nicht sehr gut. Die Schwächen des Ansatzes zeigen sich, wenn man das Produkt in (13.24) ausmultipliziert:

$$\Psi_s(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \;\propto\; \Psi_A(\vec{r}_1)\Psi_A(\vec{r}_2)+\Psi_B(\vec{r}_1)\Psi_B(\vec{r}_2)\;+ \\ +\Psi_A(\vec{r}_1)\Psi_B(\vec{r}_2)+\Psi_A(\vec{r}_2)\Psi_B(\vec{r}_1)]\;. \tag{13.27}$$

In den Beiträgen der ersten Zeile sind die Wellenfunktionen beider Elektronen jeweils rund um einen Kern konzentriert, sie beschreiben einen "ionischen Zustand" des Systems. Der zweite, der "kovalente" Term, ist eine Linearkombination von Produkten von Einteilchen-Wellenfunktionen, die jeweils an verschiedenen Kernen lokalisiert sind. Im Ansatz (13.25) ist für große Abstände der Protonen eine Dissoziation des Moleküls in die Ionen H^+ und H^- ebenso wahrscheinlich wie eine Dissoziation in zwei Wasserstoff-Atome, und das ist offensichtlich falsch.

13.3.2 Heitler–London (Valenzbindungs) Methode

Bei der Valenzbindungs (Heitler-London) Methode vermeidet man diese Schwierigkeit durch den Ansatz für Singulett- und Triplett-Zustand

$$\Psi_s(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}[\Psi_A(\vec{r}_1)\Psi_B(\vec{r}_2)+\Psi_B(\vec{r}_1)\Psi_A(\vec{r}_2)]\,\chi_{sing} \tag{13.28a}$$

$$\Psi_t(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}[\Psi_A(\vec{r}_1)\Psi_B(\vec{r}_2)-\Psi_B(\vec{r}_1)\Psi_A(\vec{r}_2)]\,\chi_{trip} \quad . \tag{13.28b}$$

Der Erwartungswert des Hamilton-Operators (13.22) in den Valenzbindungszuständen (13.28) liefert folgende obere Schranken für die Energie des Singulett (Triplett) Zustandes

$$\epsilon_{s,t} = \langle H\rangle_{s,t} = (1\pm S^2)^{-1}[\langle\Psi_A\Psi_B|H|\Psi_A\Psi_B\rangle \pm \langle\Psi_A\Psi_B|H|\Psi_B\Psi_A\rangle] \tag{13.29}$$

mit

$$\langle\Psi_A\Psi_B|H|\Psi_A\Psi_B\rangle = \int\int \Psi_A^*(\vec{r}_1)\Psi_B^*(\vec{r}_2)H\Psi_A(\vec{r}_1)\Psi_B(\vec{r}_2)\,d^3r_1\,d^3r_2 \\ = 2E_0+C \tag{13.30a}$$

und

$$\langle\Psi_A\Psi_B|H|\Psi_B\Psi_A\rangle = \int\int \Psi_A^*(\vec{r}_1)\Psi_B^*(\vec{r}_2)H\Psi_A(\vec{r}_2)\Psi_B(\vec{r}_1)\,d^3r_1 d^3r_2 \\ = 2S^2E_0+A \quad . \tag{13.30b}$$

Dabei ist C die Coulomb-Energie

$$C = \int\int |\Psi_A(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_B(\vec{r}_2)|^2 \left[\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|}\right] d^3r_1 d^3r_2 + \frac{e^2}{R}$$

$$= -2\int |\Psi_A(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|}\, d^3r_1 + \iint |\Psi_A(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_B(\vec{r}_2)|^2\, d^3r_1 d^3r_2 + \frac{e^2}{R}\,, \quad (13.31)$$

sie besteht der Reihe nach aus der elektrostatischen Wechselwirkung eines um den Kern A lokalisierten Elektrons mit dem Kern B (und umgekehrt), der Coulombabstoßung der Elektronen und jener der Kerne.
Die Austauschenergie A ist gegeben durch

$$A = \int\int \Psi_A^*(\vec{r}_1)\Psi_B^*(\vec{r}_2)\Psi_A(\vec{r}_2)\Psi_B(\vec{r}_1) \left[\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|}\right] d^3r_1 d^3r_2$$

$$+S^2\, \frac{e^2}{R}$$

$$= -2S\int \frac{e^2 \Psi_A^*(\vec{r}_1)\Psi_B(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|}\, d^3r_1$$

$$+ \iint \frac{e^2 \Psi_A^*(\vec{r}_1)\Psi_B^*(\vec{r}_2)\Psi_A(\vec{r}_2)\Psi_B(\vec{r}_1)}{r_{12}}\, d^3r_1 d^3r_2 + S^2\, \frac{e^2}{R} \quad (13.32)$$

Für die Energien im Singulett- und Triplettzustand folgt damit

$$\epsilon_{s,t} = 2E_0 + \frac{C \pm A}{1 \pm S^2} \quad . \quad (13.33)$$

Coulomb- und Austauschenergie sind Funktionen des Kernabstandes. C ist positiv und überall klein. A ist abgesehen von kleinen Abständen negativ und überwiegt die Coulombabstoßung. Deshalb ist der Singulett-Zustand bindend, der Triplett-Zustand lockernd. Der Grund dafür ist, daß die bindenden Beiträge sowohl zur Coulomb-Energie

$$-e^2 \int |\Psi_A(\vec{r}_1)|^2\, \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|}\, d^3r_1 \quad (13.34)$$

(d.h. die Anziehung der Elektronenladung um ein Proton durch das zweite Proton) und zur Austauschenergie

$$- \frac{Se^2}{1+S^2} \int \Psi_A^*(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} \Psi_B(\vec{r}_1)\, d^3 r_1 \tag{13.35}$$

(d.h. der Überlapp der an den Kernlagen A und B zentrierten Wellenfunktionen, gewichtet mit $|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|^{-1}$), nur dann groß sind, wenn der Überlapp groß ist. Dies ist wegen des Pauli-Prinzips nur dann möglich, wenn die Spinfunktion antisymmetrisch und damit der Ortsteil der Wellenfunktion symmetrisch ist.
Die Aussage, daß der bindende Zustand in Molekülen durch eine symmetrische Linearkombination der Atomorbitale gegeben ist, gilt allgemein.

Kapitel 14

Quantentheorie des Festkörpers

In diesem Abschnitt behandeln wir die Grundlagen der Quantentheorie kristalliner Festkörper. Wenn wir die adiabatische Näherung zugrunde legen, ist die erste Aufgabe die Berechnung der Energie-Eigenwerte der Elektronen bei fixierter räumlicher Anordnung der Atomkerne. Wir werden dabei voraussetzen, daß die Atomkerne ihre Ruhelagen einnehmen, d.h. wir vernachlässigen die kleinen Schwingungen der Atome um ihre Ruhelagen.

Das Charakteristikum der kristallinen Struktur ist die translationssymmetrische Anordnung der Atomkerne. Der gesamte Kristall kann durch wiederholtes Ansetzen einer *Elementarzelle* aus einem oder mehreren Atomen erzeugt werden. Ein Vektor, der äquivalente Punkte in verschiedenen Elementarzellen miteinander verbindet, heißt *Gittervektor*. In drei Dimensionen kann jeder Gittervektor $\vec{R}_l$ als Linearkombination dreier nicht-komplanarer Basisvektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ dargestellt werden,

$$\vec{R}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \quad , \tag{14.1}$$

wobei die l_1, l_2, l_3 ganze Zahlen sind.

Im Rahmen einer self-consistent-field Näherung (Hartree, Hartree-Fock, local-density functional, ...) nimmt man an, daß sich jedes Elektron in einem effektiven Potential bewegt, das von den Atomkernen und allen anderen Elektronen erzeugt wird. Wegen der periodischen Struktur des Kristalls besitzt der Operator für dieses effektive Potential die Translationssymmetrie des Kristallgitters, d.h. es gilt

$$V\left(\vec{r} + \vec{R}_l\right) = V(\vec{r}) \qquad \forall\, \vec{R}_l \quad . \tag{14.2}$$

Um die mit der Oberfläche eines Kristalls zusammenhängenden Schwierigkeiten zu vermeiden, betrachtet man gewöhnlich unendlich ausgedehnte Kristalle oder periodische Randbedingungen (vgl. Kapitel 4).

14.1 Elektronen im periodischen Potential

Der Hamilton-Operator für ein Elektron in einem Kristall ist also durch

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \tag{14.3}$$

gegeben, wobei $V(\vec{r})$ die Gleichung (14.2) erfüllt. Wir werden nun zeigen, daß die Translationssymmetrie des Hamilton-Operators zu einer bestimmten Klassifikation der Energieniveaus der Elektronen und zu einer bestimmten Form der Elektronenzustände führt. Dazu betrachten wir den Operator $T_{\vec{R}_l}$ für die Translation um einen Gittervektor

$$T_{\vec{R}_l}\,\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_l) \quad . \tag{14.4}$$

Man findet leicht, daß die Translationsoperatoren zu verschiedenen Gittervektoren miteinander vertauschen

$$T_{\vec{R}_l}\,T_{\vec{R}_n}\,\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_l + \vec{R}_n) = T_{\vec{R}_n}\,T_{\vec{R}_l}\,\psi(\vec{r}) \quad , \tag{14.5}$$

und daß der Translationsoperator mit dem Hamilton-Operator vertauscht

$$T_{\vec{R}_l}H(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}_l}H(\vec{r})T^{\dagger}_{\vec{R}_l}T_{\vec{R}_l}\,\psi(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R}_l)T_{\vec{R}_l}\,\psi(\vec{r}) = H(\vec{r})T_{\vec{R}_l}\,\psi(\vec{r}) \tag{14.6a}$$

$$[T_{\vec{R}_l},\, H] = 0 \quad . \tag{14.6b}$$

Hamilton-Operator und Translationsoperator haben daher ein vollständiges System gemeinsamer Eigenfunktionen $\psi(\vec{r})$. Die $\psi(\vec{r})$ erfüllen die EW-Gleichungen

$$(H - E)\,\psi(\vec{r}) = 0 \tag{14.7a}$$

$$(T_{\vec{R}_l} - t_{\vec{R}_l})\,\psi(\vec{r}) = 0 \quad . \tag{14.7b}$$

Gl. (14.7b) bedeutet wegen (14.4)

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_l) = t_{\vec{R}_l}\,\psi(\vec{r}) \quad , \tag{14.8}$$

wobei $t_{\vec{R}_l}$ der Eigenwert des Translationsoperators $T_{\vec{R}_l}$ ist. Da bei der Transformation (14.4) die Norm des Zustands ψ erhalten bleiben muß, ist der Operator $T_{\vec{R}_l}$ unitär, seine Eigenwerte sind unimodulare Zahlen. Wegen Gl. (14.5) gilt

$$T_{\vec{R}_l}\, T_{\vec{R}_n} = T_{\vec{R}_l+\vec{R}_n} \tag{14.9}$$

und entsprechend für die Eigenwerte des Translationsoperators

$$t_{\vec{R}_l}\, t_{\vec{R}_n} = t_{\vec{R}_l+\vec{R}_n} \quad . \tag{14.10}$$

Man kann daher die Eigenwerte des Translationsoperators in der Form

$$t_{\vec{R}_l} = \exp(i\vec{k}\vec{R}_l) \tag{14.11}$$

schreiben. Der Vektor $\vec{k}$ ist nur bis auf die Transformation

$$\vec{k} \;\rightarrow\; \vec{k}\,' = \vec{k} + \vec{K}_m \tag{14.12}$$

bestimmt. Dabei ist $\vec{K}_m$ ein Vektor des *reziproken Gitters*. Er wird über

$$\vec{K}_m = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \tag{14.13}$$

durch die ganzen Zahlen m_1, m_2, m_3 und die Basisvektoren $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ dargestellt. Die $\vec{b}_i$ folgen aus den Basisvektoren des Kristallgitters durch die Beziehung

$$\vec{a}_i\vec{b}_j = 2\pi\,\delta_{ij} \tag{14.14a}$$

oder

$$\vec{b}_i = 2\pi\,\frac{\vec{a}_k \times \vec{a}_l}{\vec{a}_i(\vec{a}_k \times \vec{a}_l)} \qquad , \qquad i,k,l = 1,2,3 \tag{14.14b}$$

und zyklische Vertauschungen .

Aus (14.13) und (14.14a) folgt unmittelbar die Äquivalenz der Vektoren $\vec{k}$ und $\vec{k}\,' = \vec{k}+\vec{K}_m$

$$\begin{aligned} t_{\vec{R}_l} &= e^{i\vec{k}\,'\vec{R}_l} = e^{i(\vec{k}+\vec{K}_m)\vec{R}_l} = \\ &= e^{i\vec{k}\vec{R}_l}\, e^{2\pi i(m_1l_1+m_2l_2+m_3l_3)} = e^{i\vec{k}\vec{R}_l} \quad . \end{aligned} \tag{14.15}$$

Da die Vektoren $\vec{k}$ und $\vec{k}+\vec{K}_m$ äquivalent sind, ergeben nur die $\vec{k}$-Vektoren in der ersten *Brillouin-Zone* des reziproken Gitters voneinander unabhängige Zustände.

Die erste Brillouin-Zone erhält man, wenn man von einem Punkt des reziproken Gitters Vektoren zu allen nächsten Nachbarn zieht und im Halbierungspunkt dieser Strecken Ebenen errichtet, deren Normalvektoren gerade mit den Verbindungsvektoren zusammenfallen. Der von diesen Ebenen begrenzte Polyeder ist gerade die erste Brillouin-Zone. Für ein einfach-kubisches Gitter mit der Gitterkonstante a ist die Elementarzelle ein Würfel mit dem Volumen a^3. Das reziproke Gitter ist wieder ein kubisches Gitter mit der Gitterkonstante $\frac{2\pi}{a}$, die erste Brillouin-Zone ist ein Würfel mit dem Volumen $(\frac{2\pi}{a})^3$.

Die Wellenfunktionen der Elektronen in einem Kristall können entsprechend

$$T_{\vec{R}_l}\,\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_l) = e^{i\vec{k}\vec{R}_l}\,\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \tag{14.16}$$

durch die Wellenzahlen $\vec{k}$ (in der ersten Brillouin-Zone) gekennzeichnet werden. Der Index n steht für die anderen Quantenzahlen des Elektrons. Schreibt man die Funktion $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ in der Form

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\,u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad , \tag{14.17}$$

dann folgt aus (14.16), daß die Funktionen $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ translationsinvariant sein müssen:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_l) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad . \tag{14.18}$$

Für den Energie-Eigenwert $E_n(\vec{k})$ zum Zustand $\psi_{n\vec{k}}$ gilt

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}+\vec{K}_m) \quad , \tag{14.19a}$$

mit (14.15) gilt für die Eigenfunktionen

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}+\vec{K}_m}(\vec{r}) \quad , \tag{14.19b}$$

d.h. die Energie-Eigenwerte und Eigenfunktionen sind periodische Funktionen im $\vec{k}$-Raum. Es reicht daher aus, die Eigenwerte für die erlaubten $\vec{k}$-Vektoren aus der ersten Brillouin-Zone zu berechnen. Die Gln. (14.16) bis (14.19b) sind das *Bloch'sche Theorem.*

Der Vektor $\hbar\vec{k}$ wird als *Quasiimpuls* des Elektrons im Kristall bezeichnet, da $\hbar\vec{k}$ in gewisser Beziehung dem Impulsvektor $\vec{p}$ des freien Elektrons entspricht. Man denke etwa an die Darstellung des Translationsoperators. Diese Analogie ist jedoch nicht vollständig: Der Quasiimpuls ist nicht eindeutig, da $\vec{k}$ und $\vec{k}\,' = \vec{k}+\vec{K}_m$ äquivalent sind. Auch ist $\psi_{n\vec{k}}$ keine Eigenfunktion des Impulsoperators.

Für einen unendlich ausgedehnten Kristall nimmt $\vec{k}$ stetig alle Werte in der ersten Brillouin-Zone an. Für einen endlichen Kristall muß man die Randbedingungen auf den Oberflächen des Kristalls spezifizieren. Fordert man periodische Randbedingungen, d.h.

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_i N_i) \qquad , \qquad i = 1,2,3 \tag{14.20}$$

$$N_i \quad \text{gerade natürliche Zahlen}$$

dann folgt aus (14.16)

$$\exp(i\vec{k}\vec{a}_i N_i) = 1 \quad , \quad i = 1,2,3 \tag{14.21}$$

d.h. $\vec{k}$ nimmt die diskreten Werte

$$\vec{k} = \frac{\nu_1}{N_1}\,\vec{b}_1 + \frac{\nu_2}{N_2}\,\vec{b}_2 + \frac{\nu_3}{N_3}\,\vec{b}_3 \quad , \quad -\frac{N_i}{2} \le \nu_i < \frac{N_i}{2} \tag{14.22}$$

(ν_i ganze Zahlen) an. Die Zahl der möglichen $\vec{k}$-Werte ist $N = N_1 N_2 N_3$, d.h. gleich der Zahl der Elementarzellen im Kristall.

Setzt man (14.17) in die Schrödinger-Gleichung für die stationären Zustände eines Elektrons im periodischen Potential

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^{\,2} + V(\vec{r}) - E_n(\vec{k})\right]\,\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \tag{14.23}$$

ein, dann erhält man als Gleichung für die translationssymmetrische Funktion $u_{n\vec{k}}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) - E_n(\vec{k})\right]\,u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad . \tag{14.24}$$

Wegen der Periodizitätsbedingung (14.18) hat man die Gleichung (14.24) nur für eine Elementarzelle zu lösen. Die Randbedingungen auf der Oberfläche der Elementarzelle müssen so beschaffen sein, daß die Funktion $u_{n\vec{k}}$ in den Nachbarzellen periodisch fortgesetzt werden kann. Für ein gegebenes $\vec{k}$ hat die Gl. (14.24) i.a. unendlich viele Lösungen, die durch die Quantenzahlen n unterschieden werden. Die Funktionen $u_{n\vec{k}}$ zu verschiedenen n und gleichem $\vec{k}$ sind zueinander orthogonal, man normiert sie gemäß der Vorschrift

$$\frac{1}{V}\int d^3r\; u^*_{n'\vec{k}}(\vec{r})\, u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \delta_{nn'} \quad , \tag{14.25}$$

wobei sich das Integral über das Volumen V der Elementarzelle erstreckt.

Wir diskutieren im folgenden Näherungslösungen für einige einfache Fälle, um die Abhängigkeit der Energieniveaus $E_n(\vec{k})$ vom Quasiimpuls zu finden.

14.2 Starke Bindung des Elektrons an das Atom

Wir betrachten eine eindimensionale Kette aus N gleichen Atomen im Abstand a. Die potentielle Energie des Elektrons im Kristall sei gemäß

$$V(x) = \sum_{l=1}^{N} u(x - la) \tag{14.26}$$

in guter Näherung durch eine lineare Überlagerung der Potentiale $u(x)$ im freien Atom gegeben. Der Hamilton-Operator der Elektronen im Kristall ist damit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \sum_{l} u(x - la) \quad . \tag{14.27}$$

Ist $\varphi_n(x)$ eine Lösung der atomaren Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + u(x)\right] \varphi_n(x) = \epsilon_n \, \varphi_n(x) \tag{14.28}$$

so wählen wir als *Näherung* für die zum Wellenzahlvektor $\vec{k}$ gehörige Blochfunktion die Funktion

$$\psi_{nk}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l} e^{ikal} \, \varphi_n(x - la) \, . \tag{14.29}$$

Diese Funktion erfüllt das Bloch-Theorem (14.17)

$$\begin{aligned}
\psi_{nk}(x + la) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'} e^{ikl'a} \, \varphi_n(x - l'a + la) \\
&= e^{ikla} \, \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'} e^{ik(l'a - la)} \, \varphi_n(x - (l'a - la)) \\
&= e^{ikla} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{l}} e^{ik\bar{l}a} \, \varphi_n(x - \bar{l}a)\right] \\
&= e^{ikla} \, \psi_{nk}(x) \, .
\end{aligned} \tag{14.30}$$

Da die Funktionen $\psi_{nk}(x)$ keine exakten Eigenfunktionen des Hamiltonoperators (14.27) sind, können wir den Energieeigenwert nicht aus der Eigenwertgleichung berechnen. Als Näherung für den Energieeigenwert wählen wir (vgl. Variationsverfahren 8.2) den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$E_n(k) = \frac{\langle\psi_{nk}|H|\psi_{nk}\rangle}{\langle\psi_{nk}|\psi_{nk}\rangle} = \frac{\sum_{l,l'}\ H^n_{ll'}\ \exp\left[ika(l-l')\right]}{\sum_{l,l'}\ S^n_{ll'}\ \exp\left[ika(l-l')\right]}\ , \tag{14.31}$$

wobei die

$$H^n_{ll'} = \int dx\, \varphi^*_n(x - l'a) H \varphi_n(x - la) \tag{14.32a}$$

Matrixelemente des Hamilton-Operators (14.27) zwischen Atomwellenfunktionen und die

$$S^n_{ll'} = \int dx\, \varphi^*_n(x - l'a) \varphi_n(x - la) \tag{14.32b}$$

Überlappungsintegrale für an den Plätzen l, l' zentrierte Atomwellenfunktionen sind.
Wir nehmen nun weiter an, daß

(1) die Wellenfunktionen benachbarter Atome nur unwesentlich überlappen, d.h. es gilt

$$S^n_{ll'} \approx \delta_{ll'} \quad , \tag{14.33}$$

und weiter, daß

(2) die Matrixelemente $H^n_{ll'}$ nur dann ungleich Null sind, wenn sie Zustände an selben ($l = l'$) oder an benachbarten ($l' = l \pm 1$) Gitterplätzen koppeln

$$H^n_{ll} \approx \epsilon_n + \sum_{\substack{m \\ (m \neq l)}} \int dx\, |\varphi_n(x - la)|^2 u(x - ma) \equiv \bar{\epsilon}_n \quad , \tag{14.34a}$$

$$H^n_{l,l+1} = H^n_{l,l-1} \approx \sum_m \int dx\, \varphi^*_n(x - la) u(x - ma) \varphi_n(x - (l \pm 1)a) \equiv B_n \quad . \tag{14.34b}$$

Gl. (14.34a) beschreibt die Verschiebung des atomaren Energieeigenwerts durch die an den anderen Gitterplätzen zentrierten Atompotentiale ('Kristallfeldeffekt'), Gl. (14.34b) die Wechselwirkung zwischen an verschiedenen Gitterplätzen zentrierten Zuständen. Mit (14.33) sowie (14.34a), (14.34b) wird (14.31) zu

$$E_n(k) = \bar{\epsilon}_n + 2B_n \cos ka \quad . \tag{14.35}$$

Die potentielle Energie $u(x - la)$ ist negativ. Wenn die überlappenden Teile der Atomwellenfunktionen gleiches Vorzeichen haben (wie etwa für s-Zustände), dann gilt $B_n < 0$. In diesem Fall hat (14.35) ein Energieminimum bei $k = 0$. Das Atomniveau wird im Kristall

auf ein quasikontinuierliches *Energieband* der Breite $4B_n$, $\bar{\epsilon}_n - 2B_n \leq E_n(k) \leq \bar{\epsilon}_n + 2B_n$, "verschmiert" (Abb. 14.1(a,b)).
In Abb. 14.1(c) sehen wir, daß bei $k = 0$ das Minimum des Energiebandes ist, die elektronischen Wellenfunktionen an benachbarten Atomen sind in Phase und bilden einen gebundenen Zustand. Bei $k = \frac{\pi}{a}$ hat das Energieband ein Maximum, wegen $e^{ikal} = e^{i\frac{\pi}{a}al} = (-1)^l$ sind die Wellenfunktionen an benachbarten Atomen gegenphasig und bilden einen antibindenden Zustand.
Der hier diskutierte Ansatz kann leicht auf den dreidimensionalen Fall verallgemeinert werden. Falls das Atomniveau ϵ_n entartet ist, ist der Ansatz (14.29) durch eine Linearkombination der entarteten Zustände zu ersetzen.
Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist die Erfüllung der Bedingungen (14.33) und (14.34a), (14.34b). Diese ist zwar in Ionenkristallen, nicht aber in Metallen gegeben. In diesem Fall werden aus den Atomniveaus im Kristall Energiebänder, deren Breite gegenüber den Energiedifferenzen zwischen den Atomniveaus klein ist.

Abbildung 14.1:
(a) Schematische Darstellung nicht-entarteter Niveaus in einem Atompotential. (b) Die Energieniveaus für Atome in einer periodischen Kette, dargestellt als Funktion der reziproken Gitterkonstante. (Die Energieniveaus werden durch die Wechselwirkung zwischen den Atomen zu "Energiebändern" verbreitet. Bei sehr kleinen interatomaren Abständen beginnen die Bänder zu überlappen. In diesem Fall bricht die hier diskutierte Ein-Band-Näherung zusammen, die Wellenfunktion $\psi_{n\vec{k}}$ muß dann als Linearkombination von Atomwellenfunktionen mit verschiedenen Eigenwerten aufgebaut werden.) (c) Energie-Wellenzahl-Beziehung für dicht gebundene s-Elektronen in einer periodischen linearen Kette in der Dicht-Bindungs-Näherung

14.3 Fast freie Elektronen im Kristall

Wir wollen nun den anderen Grenzfall behandeln: Einen eindimensionalen Kristall, in dem sich die Elektronen nahezu frei bewegen. Das periodische Kristallpotential wird als schwache Störung behandelt. Der ungestörte Zustand wird dann durch ebene Wellen beschrieben

$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad , \quad L = Na \tag{14.36a}$$

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad . \tag{14.36b}$$

Störungstheorie zweiter Ordnung führt auf

$$\psi_k(x) = \psi_k^0(x) + \sum_{k'} \frac{\langle \psi_{k'}^0 | V | \psi_k^0 \rangle}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \psi_{k'}^0(x) \tag{14.37a}$$

und

$$E(k) = \epsilon(k) + \frac{1}{L} \int V(x)\, dx + \sum_{k'} \frac{|\langle \psi_{k'}^0 | V | \psi_k^0 \rangle|^2}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \quad . \tag{14.37b}$$

Der Energienullpunkt wird zweckmäßig so gewählt, daß $\int V(x)\, dx = 0$. Es gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi_{k'}^0 | V | \psi_k^0 \rangle &= \frac{1}{L} \int dx\, e^{-ik'x} \sum_l u(x - la)\, e^{ikx} \\ &= \frac{1}{L} \sum_l \int dx\, u(x - la)\, e^{i(k-k')x} \\ &= \frac{1}{N} \sum_l e^{i(k-k')la} \frac{1}{a} \int dx\, u(x)\, e^{i(k-k')x} \\ &= \frac{1}{N} \sum_l e^{iqla}\, v(q) \;=\; S(q)\, v(q) \quad . \end{aligned} \tag{14.38}$$

Man kann also das Matrixelement des Kristallpotentials V zwischen ebenen Wellen als Produkt des *Formfaktors* $v(q)$

$$v(q) = \frac{1}{a} \int dx\, u(x) e^{iqx} \tag{14.39}$$

und des *geometrischen Strukturfaktors* $S(q)$ ($q = k - k' = \frac{2\pi}{a}\frac{\nu}{N}$ als Folge der periodischen Randbedingungen)

Abbildung 14.2: Dispersionsrelation fast freier Elektronen in einer periodisch linearen Kette (a) im wiederholten und (b) im reduzierten Zonenschema

$$S(q) = \frac{1}{N}\sum_{l=1}^{N} e^{iqla} = \frac{1}{N}\sum_{l=1}^{N} e^{2\pi i\frac{\nu}{N}l} = \frac{e^{2\pi i\frac{\nu}{N}}}{N}\,\frac{1-e^{2\pi i\nu}}{1-e^{2\pi i\frac{\nu}{N}}} \tag{14.40}$$

darstellen. $S(q)$ ist nur dann ungleich null, wenn mit dem Zähler auch der Nenner verschwindet. Dies ist dann der Fall, wenn $\frac{\nu}{N} = m$ eine ganze Zahl ist. Die Matrixelemente $\langle\psi^0_{k'}|V|\psi^0_k\rangle$ können also nur dann ungleich null sein, wenn die Änderung des Quasiimpulses einem Vektor des reziproken Gitters entspricht, d.h.

$$q = k - k' = K_m = \frac{2\pi}{a}m \quad . \tag{14.41}$$

Die gewöhnliche Störungstheorie ist allerdings unbrauchbar, wenn gleichzeitig mit (14.41) auch die Bedingung

$$\epsilon(k) = \epsilon(k') \quad \text{oder} \quad k^2 = \left(k - \frac{2\pi}{a}m\right)^2 \tag{14.42}$$

erfüllt ist. Wenn (14.42) gilt, gehören die Zustände ψ^0_k und $\psi^0_{k-\frac{2\pi}{a}m}$ zum gleichen Energieeigenwert $\epsilon(k) = \epsilon(k') = \epsilon(k - \frac{2\pi}{a}m)$, d.h. der Eigenwert ist entartet.

In diesem Fall muß man die Störungstheorie 1.Ordnung für einen zweifach entarteten Eigenwert anwenden. Für den ungestörten Zustand setzt man

$$\bar{\psi}^0_k(x) = \hat{a}\psi^0_k(x) + \hat{b}\psi^0_{k-K_m}(x) \quad . \tag{14.43}$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E\right]\bar{\psi}^0_k(x) = 0 \quad , \tag{14.44}$$

Multiplikation mit $\psi^{0*}_k(x)$ und $\psi^{0*}_{k-K_m}(x)$ und Integration über x führt auf ein homogenes lineares Gleichungssystem für den Eigenwert E und die Koeffizienten a und b

$$\hat{a}(\epsilon - E) + \hat{b}\,\langle\psi^0_k|V|\psi^0_{k-K_m}\rangle = 0 \tag{14.45a}$$

$$\hat{a}\,\langle\psi^0_{k-K_m}|V|\psi^0_k\rangle + \hat{b}(\epsilon - E) = 0 \quad . \tag{14.45b}$$

Die Lösbarkeitsbedingung ist eine quadratische Gleichung in E mit den Lösungen

$$E_{1,2} = \epsilon \pm |\langle\psi^0_k|V|\psi^0_{k-K_m}\rangle| \quad . \tag{14.46}$$

Die Matrixelemente des Potentials sind explizit durch

$$\langle\psi^0_k|V|\psi^0_{k-K_m}\rangle = \frac{1}{a}\int\limits_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx\, V(x)\exp\left(-i\frac{2\pi}{a}mx\right) \tag{14.47}$$

gegeben. Die Bedingung (14.42) ist für $k = K_m/2$, d.h.

$$k = \frac{\pi}{a}m \qquad , \quad m = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{14.48}$$

erfüllt. Bei diesen Werten von k tritt in $E(k)$ ein Sprung um die Größe $2|\langle\psi^0_{\frac{K_m}{2}}|V|\psi^0_{-\frac{K_m}{2}}\rangle|$ auf. Zu den beiden Lösungen (14.46) gehören in nullter Näherung die Zustände

$$\bar{\psi}^0_{1,\frac{K_m}{2}}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{L}}\left(e^{i\frac{\pi mx}{a}} - e^{-i\frac{\pi mx}{a}}\right) \tag{14.49a}$$

$$\bar{\psi}^0_{2,\frac{K_m}{2}}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{L}}\left(e^{i\frac{\pi mx}{a}} + e^{-i\frac{\pi mx}{a}}\right) \quad , \tag{14.49b}$$

die stehenden Wellen entsprechen. In der Abb. 14.2 ist die Beziehung zwischen Energie und Quasiimpuls (Wellenzahl), also die Dispersionsrelation fast freier Elektronen, aufgetragen. An den Grenzen der ersten, zweiten, usw. Brillouin-Zone treten Unstetigkeitsstellen in der Energie-Wellenzahl Beziehung auf. Die Größe des Sprungs entspricht der Fourierkomponente des Kristallpotentials für jenen Vektor des reziproken Gitters, der die entsprechende Brillouin-Zonen Grenzfläche erzeugt (wiederholtes Zonenschema). Es ist daher möglich, den Wertebereich für den Quasiimpuls auf $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$, d.h. auf die erste Brillouin-Zone, zu beschränken (reduziertes Zonenschema). Ein Elektron kann sich nur dann im periodischen Feld bewegen, wenn seine Energie für jeden k-Wert auf der Dispersionskurve $E = E(k)$ liegt. Das Energiespektrum eines Kristalls besteht also aus quasikontinuierlichen *Energiebändern*, zwischen denen verbotene Energiebereiche (Energielücken) liegen. Wegen der Eigenart des Energiespektrums spricht man auch von einer *elektronischen Bandstruktur* eines Kristalls.

Anhang A

Vollständige Orthonormalsysteme

A.1 Hermitepolynome

Erzeugende Funktion

$$\exp(-t^2 + 2tu) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(u)}{n!}\, t^n \; ; \tag{1.1}$$

Differentialdarstellung

$$H_n(u) = (-1)^n \, \mathrm{e}^{u^2} \, \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}u^n} \, \mathrm{e}^{-u^2} \; , \qquad n \in \mathbb{N}_0 \; ; \tag{1.2}$$

Rekursionsformel

$$2u \, H_n(u) = H_{n+1}(u) + 2n \, H_{n-1}(u) \; , \qquad H_n'(u) = 2n \, H_{n-1}(u) \; ; \tag{1.3}$$

Differentialgleichung

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}u^2} - 2u \, \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u} + 2n \right] H_n(u) = 0 \; ; \tag{1.4}$$

Orthogonalität

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}\, 2^n \, n!} \int \mathrm{d}u \, \mathrm{e}^{-u^2} \, H_n(u) \, H_{n'}(u) = \delta_{nn'} \; ; \tag{1.5}$$

Vollständigkeit

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}\, 2^n \, n!} \mathrm{e}^{-u^2} \, H_n(u) \, H_n(u') = \delta(u - u') \; . \tag{1.6}$$

Speziell gilt

$$H_0(u) = 1 \tag{A.7a}$$

$$H_1(u) = 2u \tag{A.7b}$$

$$H_2(u) = 4u^2 - 2 \tag{A.7c}$$

$$H_3(u) = 8u^3 - 12u \tag{A.7d}$$

$$H_4(u) = 16u^4 - 48u^2 + 12 \tag{A.7e}$$

$$H_5(u) = 32u^5 - 160u^3 + 120u \tag{A.7f}$$

und die allgemeine Formel lautet

$$H_n(u) = \sum_{\nu=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{(-1)^\nu \, n!}{\nu!(n-2\nu)!} (2u)^{n-2\nu} \ . \tag{A.8}$$

(Dabei ist $[n/2]$ die größte ganze Zahl $\leq n/2$.)

A.2 Legendrepolynome

Erzeugende Funktion

$$(1 - 2sw + s^2)^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(w)\, s^l \ , \qquad |s| < 1 \ ; \tag{A.9}$$

Differentialdarstellung

$$P_l(w) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}w^l} \left[(w^2-1)^l\right] \ ; \tag{A.10}$$

Rekursionsformeln

$$(2l+1) w\, P_l(w) = (l+1) P_{l+1}(w) + l\, P_{l-1}(w) \tag{A.11a}$$

$$(1-w^2) P_l'(w) = l\, P_{l-1}(w) - lw\, P_l(w) \tag{A.11b}$$

$$P_{l-1}'(w) = -l\, P_l(w) + w\, P_l'(w) \ ; \tag{A.11c}$$

Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}w} \left[(1-w^2)\, P_l'(w)\right] + l(l+1) P_l(w) = 0 \ , \qquad -1 \leq w \leq 1 \ ; \tag{A.12}$$

Orthogonalität

$$\int_{-1}^{1} P_l(w) P_{l'}(w) \mathrm{d}w \;=\; \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}\;; \tag{A.13}$$

Vollständigkeit

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2}{2l+1} P_l(w) P_l(w') \;=\; \delta(w-w')\;; \tag{A.14}$$

Speziell gilt

$$P_0(w) \;=\; 1 \tag{A.15a}$$

$$P_1(w) \;=\; w \tag{A.15b}$$

$$P_2(w) \;=\; \tfrac{1}{2}(3w^2-1) \tag{A.15c}$$

$$P_3(w) \;=\; \tfrac{1}{2}(5w^3-3w) \tag{A.15d}$$

$$P_4(w) \;=\; \tfrac{1}{8}(35w^4-30w^2+3) \tag{A.15e}$$

$$P_5(w) \;=\; \tfrac{1}{8}(63w^5-70w^3+15w) \tag{A.15f}$$

und die allgemeine Formel lautet

$$P_l(w) \;=\; \sum_{n=0}^{l} (-1)^n \frac{(l+n)!}{(l-n)!} \frac{1}{2^n n!^2} (1-w)^n\,. \tag{A.16}$$

Formel von Rodrigues

Wir können mit Hilfe der *Formel von Rodrigues*

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \left[(x^2-1)^n\right] \tag{A.17}$$

folgende wichtige Formel zeigen:

$$\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}x\, x^n P_l(x) = \begin{cases} 0 & n < l \\ \frac{2^l (l!)^2}{(2l)!} \frac{2}{2l+1} & n = l \end{cases}\quad . \tag{A.18}$$

Wir wissen allgemein das $P_n(x)$ ein Polynom vom Grade n in x ist.

Multiplizieren wir die eckige Klammer in (A.17) aus und untersuchen wir den ersten Term so erhalten wir

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \underbrace{\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\left(x^{2n} - \dots\right)}_{\frac{(2n)!}{n!}x^n} \quad , \tag{A.19}$$

wobei wir die allgemeine Formel

$$(x^m)^{(n)} = \frac{m!}{(m-n)!} x^{m-n} \tag{A.20}$$

verwendet haben. Aus Gl. (A.19) erhalten wir somit

$$P_n(x) = \frac{(2n)!}{2^n (n!)^2}\, x^n + \dots \quad , \tag{A.21}$$

wobei die restliche Summanden nur Potenzen von x enthalten die kleiner als n sind. Wir können Gl. (A.21) aber auch nach x^n auflösen und erhalten so

$$x^n = \frac{2^n (n!)^2}{(2n)!} P_n(x) + \dots P_{n-1}(x) + \dots + \dots P_0(x) \quad . \tag{A.22}$$

Setzen wir nun diesen Ausdruck für x^n in das Integral von (A.18) ein so gilt

$$\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}x\, x^n P_l(x) = \int_{-1}^{+1} \left[\frac{2^n (n!)^2}{(2n)!} P_n(x) + \dots P_{n-1}(x) + \dots + \dots P_0(x)\right] P_l(x)\, \mathrm{d}x \; . \tag{A.23}$$

Hieraus sehen wir sofort, daß für den Fall $l > n$ das Integral wegen der Orthogonalität der Legendre-Polynome gleich Null ist.
Für $l = n$ erhalten wir ebenfalls sehr einfach

$$\frac{2^n (n!)^2}{(2n)!} \int_{-1}^{+1} [P_n(x)]^2 \; \mathrm{d}x = \frac{2^n (n!)^2}{(2n)!} \frac{2}{2n+1} \quad . \tag{A.24}$$

Dies ist genau das Ergebnis von Gl. (A.18).

A.2.1 Zugeordnete Legendre-Funktionen

$$P_l^m(w) = (1 - w^2)^{m/2} \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}w^m} P_l(w) \tag{A.25}$$

$$P_l^m(w) \;=\; \frac{1}{2^l l!}(1-w^2)^{m/2}\,\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}w^{l+m}}\,(w^2-1)^l \tag{A.26a}$$

$$P_l^{-m}(w) \;=\; \frac{1}{2^l l!}(1-w^2)^{-m/2}\,\frac{\mathrm{d}^{l-m}}{\mathrm{d}w^{l-m}}\,(w^2-1)^l \tag{A.26b}$$

$$q \le m \le l$$

Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}w}\left[(1-w^2)\frac{\mathrm{d}P_l^m(w)}{\mathrm{d}w}\right] \;+\; \left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-w^2}\right]\,P_l^m(w)=0\;; \tag{A.27}$$

Orthogonalität

$$\int_{-1}^{1} P_l^m(w)P_{l'}^m(w)\mathrm{d}w \;=\; \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\,\delta_{ll'}\;. \tag{A.28}$$

A.3 Kugelflächenfunktionen

Differentialgleichung

$$\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) \;+\; \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \;+\; l(l+1)\right]\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \;=\; 0\;; \tag{A.29}$$

Zusammenhang mit den zugeordneten Legendre-Funktionen

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{l+m)!}}\,P_l^m(\cos\vartheta)\,\mathrm{e}^{im\varphi} \tag{A.30}$$

$$l\in\mathbb{N}_0\;,\qquad m=l,l-1,\ldots,-l$$

Orthogonalität

$$\int Y_{lm}^*(\Omega)\,Y_{l'm'}(\Omega)\,\mathrm{d}\Omega \;=\; \delta_{ll'}\,\delta_{mm'}\;; \tag{A.31}$$

Vollständigkeit

$$\sum_{lm} Y_{lm}^*(\Omega)Y_{lm}(\Omega') = \delta(\Omega-\Omega') = \frac{\delta(\vartheta-\vartheta')}{\sin\vartheta}\,\delta(\varphi-\varphi') \tag{A.32}$$

Additionstheorem der Kugelflächenfunktionen

$$P_l(\cos\vartheta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^m \, Y^*_{lm}(\vartheta',\varphi') \, Y_{l-m}(\vartheta'',\varphi'') \; , \tag{A.33}$$

ϑ ... Winkel zwischen den Raumrichtungen (ϑ',φ') und (ϑ'',φ'').

Speziell gilt

$$Y_{00}(\Omega) \;=\; 1/\sqrt{4\pi} \tag{A.34a}$$

$$Y_{10}(\Omega) \;=\; \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta \tag{A.34b}$$

$$Y_{1\pm1}(\Omega) \;=\; \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta \, \mathrm{e}^{\pm i\varphi} \; . \tag{A.34c}$$

A.4 Besselfunktionen

Differentialgleichung

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + \left(1 - \frac{\nu^2}{\rho^2}\right)\right] J_\nu(\rho) = 0 \; ; \tag{A.35}$$

Erzeugende Funktion

$$\exp\left[\frac{\rho}{2}\left(t - \frac{1}{t}\right)\right] \;=\; \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} J_\nu(\rho)\, t^\nu \; ; \tag{A.36}$$

Rekursionsformeln

$$J_{\nu+1}(\rho) \;=\; \frac{2\nu}{\rho} J_\nu(\rho) \;-\; J_{\nu-1}(\rho) \qquad \nu = 0, \pm1, \ldots \tag{A.37a}$$

$$J_{\nu+1}(\rho) \;=\; J_{\nu-1} \;-\; 2J'_\nu(\rho) \; ; \tag{A.37b}$$

Reihenentwicklung

$$J_\nu(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!\,\Gamma(n+\nu+1)} \left(\frac{\rho}{2}\right)^{2n+\nu} \; ; \tag{A.38}$$

Neumann-Funktionen

$$N_\nu(\rho) = \frac{J_\nu(\rho)\cos\nu\pi \;-\; J_{-\nu}(\rho)}{\sin\nu\pi} \; . \tag{A.39}$$

A.4.1 Sphärische Besselfunktionen

Differentialgleichung

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\right] Z_l(\rho) \;=\; 0 \;; \tag{A.40}$$

Lösungen:
Sphärischen Besselfunktionen

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}\, J_{l+1/2}(\rho) \;, \qquad l \in \mathbb{N}_0 \;; \tag{A.41}$$

Sphärischen Neumannfunktionen

$$n_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}\, N_{l+1/2}(\rho) \;; \tag{A.42}$$

Sphärischen Hankelfunktionen

$$h_l^{(\pm)}(\rho) = n_l(\rho) \pm i\, j_l(\rho) \;; \tag{A.43}$$

Differentialdarstellung

$$j_l(\rho) \;=\; (-\rho)^l \left[\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right]^l \frac{\sin\rho}{\rho} \tag{A.44a}$$

$$n_l(\rho) \;=\; (-\rho)^l \left[\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right]^l \frac{\cos\rho}{\rho} \;; \tag{A.44b}$$

Rekursionsformel ($Z_l = j_l,\, n_l,\, h_l^{(\pm)}$)

$$(2l+1)\, Z_l(\rho) = \rho\, \left[Z_{l+1}(\rho) - Z_{l-1}(\rho)\right] \;; \tag{A.45}$$

Orthogonalität und Vollständigkeit

$$\frac{2}{\pi}\int_0^\infty r^2\, j_l(kr)\, j_l(k'r)\, \mathrm{d}r \;=\; \frac{\delta(k-k')}{k^2} \tag{A.46a}$$

$$\frac{2}{\pi}\int_0^\infty k^2\, j_l(kr)\, j_l(kr')\, \mathrm{d}k \;=\; \frac{\delta(r-r')}{r^2} \tag{A.46b}$$

Verhalten für kleine Werte des Arguments:

$$\lim_{\rho\to 0} j_l(\rho) \longrightarrow \frac{\rho^l}{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2l+1)} = \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \tag{A.47a}$$

$$\lim_{\rho\to 0} n_l(\rho) \longrightarrow \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2l+1)}{2l+1}\frac{1}{\rho^{l+1}} = \frac{(2l+1)!!}{2l+1}\frac{1}{\rho^{l+1}} \tag{A.47b}$$

Asymptotisches Verhalten:

$$\lim_{\rho\to\infty} j_l(\rho) \longrightarrow \frac{\sin(\rho - l\pi/2)}{\rho} \tag{A.48a}$$

$$\lim_{\rho\to\infty} n_l(\rho) \longrightarrow \frac{\cos(\rho - l\pi/2)}{\rho} \tag{A.48b}$$

$$\lim_{\rho\to\infty} h_l^{(\pm)}(\rho) \longrightarrow \frac{\exp(\pm i(\rho - l\pi/2))}{\rho} \tag{A.48c}$$

Speziell gilt

$$j_0(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho}\,, \qquad j_1(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho^2} - \frac{\cos\rho}{\rho}\,; \tag{A.49a}$$

$$n_0(\rho) = \frac{\cos\rho}{\rho}\,, \qquad n_1(\rho) = \frac{\cos\rho}{\rho^2} + \frac{\sin\rho}{\rho}\,; \tag{A.49b}$$

$$h_0^{(\pm)}(\rho) = \frac{\mathrm{e}^{\pm i\rho}}{\rho}\,, \qquad h_1^{(\pm)}(\rho) = \left[\frac{1}{\rho^2} \mp \frac{i}{\rho}\right]\mathrm{e}^{\pm i\rho}\,. \tag{A.49c}$$

Entwicklung der ebenen Welle nach Kugelflächenfunktionen

$$\mathrm{e}^{i\vec{r}\cdot\vec{k}} = 4\pi\sum_{lm} i^l\, j_l(kr)\, Y_{lm}^*(\Omega_{\vec{k}})\, Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}}) \tag{A.50a}$$

$$\mathrm{e}^{ikr\cos\vartheta} = \sum_l i^l\,(2l+1)\, j_l(kr)\, P_l(\cos\vartheta)\,. \tag{A.50b}$$

A.5 Laguerrepolynome

Zugeordnete Laguerrepolynome

Erzeugende Funktion

$$\frac{\mathrm{e}^{-\rho t/(1-t)}}{(1-t)^{k+1}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{L_p^k(\rho)}{(p+k)!}\, t^p\,, \qquad k \in \mathbb{N}_0\,. \tag{A.51}$$

(Man kann durch diese Beziehung auch zugeordnete Laguerrepolynome für $k \in \mathbb{R}$ definieren, doch werden diese hier nicht betrachtet.)
Differentialdarstellung

$$L_p^k(\rho) = \frac{(p+k)!}{p!}\frac{\mathrm{e}^{\rho}}{\rho^k}\frac{\mathrm{d}^p}{\mathrm{d}\rho^p}\left[\rho^{p+k}\,\mathrm{e}^{-\rho}\right]\,, \qquad p,k \in \mathbb{N}_0\,; \tag{A.52}$$

Rekursionsformel

$$\rho\, L_p^k(\rho) = (2\rho + k + 1)\, L_p^k(\rho) \;-\; \frac{p+1}{p+k+1} L_{p+1}^k(\rho) \;-\; (p+k)^2\, L_{p-1}^k(\rho)\,; \tag{A.53}$$

Differentialgleichung

$$\left[\rho\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + (k+1-\rho)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + p\right]\, L_p^k(\rho) = 0\,; \tag{A.54}$$

Orthogonalität

$$\frac{p!}{[(p+k)!]^3}\int_0^{\infty} \mathrm{d}\rho\, \rho^k\, \mathrm{e}^{-\rho}\, L_p^k(\rho) L_{p'}^k(\rho) = \delta_{pp'}\,; \tag{A.55}$$

Vollständigkeit

$$\sum_{p=0}^{\infty} \frac{p!}{[(p+k)!]^3}\, \rho^k\, \mathrm{e}^{-\rho}\, L_p^k(\rho) L_p^k(\rho') = \delta(\rho - \rho'). \tag{A.56}$$

Speziell gilt

$$L_0^k(\rho) \;=\; k!\,; \tag{A.57a}$$

$$L_1^0(\rho) \;=\; 1-\rho\,,\; L_1^1(\rho) = 4 - 2\rho\,,\; L_1^2(\rho) = 18 - 6\rho\,,\; L_1^3(\rho) = 96 - 24\rho\,; \tag{A.57b}$$

$$L_2^0(\rho) \;=\; 2 - 4\rho + \rho^2\,,\; L_2^1(\rho) = 18 - 18\rho + 3\rho^2\,,\; L_2^2(\rho) = 144 - 96\rho + 12\rho^2 \tag{A.57c}$$

$$L_3^0(\rho) \;=\; 6 - 18\rho + 9\rho^2 - \rho^3\,,\; L_3^1(\rho) = 96 - 144\rho + 48\rho^2 - 4\rho^3 \tag{A.57d}$$

und die allgemeine Formel lautet

$$L_p^k(\rho) = \sum_{\nu=0}^{p} (-1)^{\nu}\, \frac{[(p+k)!]^2}{(p-\nu)!\,(k+\nu)!}\,\frac{\rho^{\nu}}{\nu!}\,. \tag{A.58}$$

Gewöhnliche Laguerrepolynome

$$L_p(\rho) = L_p^0(\rho) \; . \tag{A.59}$$

Die Polynome $L_p^k(\rho)$ sind den gewöhnlichen Laguerrepolynomen durch

$$L_p^k(\rho) = (-1)^k \, \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}\rho^k} \, L_{p+k}(\rho) \tag{A.60}$$

"zugeordnet".

Anhang B

Lösungen quantenmechanischer Eigenwertprobleme

B.1 Linearer harmonischer Oszillator

Zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\right] u(x) = E\,u(x)\,; \tag{B.1}$$

Eigenwerte

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\,, \qquad n \in \mathbb{N}_0\,; \tag{B.2}$$

Eigenfunktionen

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n\, n!\sqrt{\pi}}}\,\exp\left[-\frac{(\alpha x)^2}{2}\right] H_n(\alpha x)\,, \qquad \alpha \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,; \tag{B.3}$$

Orthogonalität

$$\int \mathrm{d}x\, u_n^*(x) u_{n'}(x) = \delta_{nn'}\,; \tag{B.4}$$

Vollständigkeit

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n^*(x)\, u_n(x') = \delta(x-x')\,. \tag{B.5}$$

B.2 Wasserstoffatom und wasserstoffähnliche Ionen

(Ohne Berücksichtigung des Spins und ohne relativistischen Korrekturen; Lösung des Eigenwertproblems nur für die *gebundenen Zustände* angeschrieben.)

Zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle \, - \, \frac{Ze^2}{r} \right\} u(\vec{r}) \; = \; E u(\vec{r}) \; ; \tag{B.6}$$

Eigenwerte

$$E_n \; = \; -\frac{\hbar^2}{2ma^2}\frac{1}{n^2} \; , \qquad n \; \in \; \mathbb{N} \tag{B.7}$$

$$a \equiv \frac{\hbar^2}{mZe^2} = \frac{a_0}{Z}\left[1 + \frac{m_e}{m_K}\right] \; , \qquad a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \; ;$$

Eigenfunktionen

$$u_{nlm_l}(\vec{r}) \;\; = \;\; R_{nl}(r)\, Y_{lm_l}(\Omega) \tag{B.8a}$$

$$\text{mit} \qquad R_{nl}(r) \;\; = \;\; \frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}\, a^{-3/2}\, F_{nl}(\frac{2r}{na}) \; , \tag{B.8b}$$

$$F_{nl}(\rho) \;\; \equiv \;\; \rho^l \, \mathrm{e}^{-\rho/2}\, L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho) \; ; \tag{B.8c}$$

$$n \; \in \; \mathbb{N} \; ; \quad l = n-1,\, n-2, \ldots, 0 \; ; \quad m_l = l,\, l-1, \ldots, -l \; ;$$

Orthogonalität

$$\int \mathrm{d}^3 r \; u^*_{nlm_l}(\vec{r}) u_{n'l'm'_l}(\vec{r}) \; = \; \delta_{nn'}\, \delta_{ll'}\, \delta_{m_l m'_l} \; . \tag{B.9}$$

Die Funktionen $u_{nlm_l}(\vec{r})$ bilden *kein* vollständiges System. Erst durch Hinzunahme der verallgemeinerten Eigenfunktionen für die ungebundenen Zustände wird ein vollständiges System erhalten.

Anhang C

Physikalische Konstanten der Quantenmechanik

Größe	Formel	*Symbol*	[Einheit]	*Wert*
Plancksches Wirkungsquantum		h $\hbar = h/2\pi$	[erg·s]	6.6262×10^{-27} 1.0546×10^{-27}
elektrische Elementarladung		e	$[\mathrm{erg}^{1/2}\cdot\mathrm{cm}^{1/2}]$	4.8032×10^{-10}
Vakuum-Lichtgeschwindigkeit		c	$[\mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}]$	2.9979×10^{10}
Boltzmannkonstante		k_B	$[\mathrm{erg}\cdot\mathrm{K}^{-1}]$	1.3806×10^{-16}
Elektronenruhemasse		m_e	[g]	9.1096×10^{-28}
Protonenruhemasse		m_p	[g]	1.6726×10^{-24}
Neutronenruhemasse		m_n	[g]	1.6749×10^{-24}
Massenverhälnis $m_\mathrm{p}/m_\mathrm{e}$	$m_\mathrm{p}/m_\mathrm{e}$			1.8361×10^{3}
Spezifische Elektronenladung	e/m_e		$[\mathrm{erg}^{1/2}\cdot\mathrm{cm}^{1/2}\cdot\mathrm{g}^{-1}]$	5.2727×10^{17}
Klassischer Elektronenradius	$\frac{e^2}{m_\mathrm{e}c}$	r_0	[cm]	2.8179×10^{-13}
Bohrscher Radius	$\frac{\hbar^2}{m_\mathrm{e}e^2}$	a_0	[cm]	5.2918×10^{-9}
Feinstrukturkonstante	$\frac{e^2}{\hbar c}$	α		7.2973×10^{-3}
Bohrsches Magneton	$\frac{e\hbar}{2m_\mathrm{e}c}$	μ_B	$[\mathrm{erg}^{1/2}\cdot\mathrm{cm}^{3/2}]$	9.2741×10^{-21}
Kernmagneton	$\frac{e\hbar}{2m_\mathrm{p}c}$	μ_K	$[\mathrm{erg}^{1/2}\cdot\mathrm{cm}^{3/2}]$	5.0509×10^{-24}
Magnetmoment des Elektrons		μ_e	$[\mathrm{erg}^{1/2}\cdot\mathrm{cm}^{3/2}]$	9.2848×10^{-21}
Magnetmoment des Protons		μ_p	$[\mathrm{erg}^{1/2}\cdot\mathrm{cm}^{3/2}]$	1.4106×10^{-23}