

Schwabl

Quanten- mechanik

2. Auflage



Springer-Lehrbuch

Franz Schwabl

QUANTEN- MECHANIK

Zweite Auflage
mit 118 Abbildungen und 16 Tabellen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
London Paris Tokyo Hong Kong

Professor Dr. Franz Schwabl

Institut für Theoretische Physik, Technische Universität München
James-Frank-Strasse, D-8046 Garching

ISBN 3-540-52359-6 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
ISBN 0-387-52359-6 Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg

ISBN 3-540-19476-2 1. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
ISBN 0-387-19476-2 1st edition Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Schwabl, Franz: Quantenmechanik / Franz Schwabl. – 2. Aufl. –

Berlin ; Heidelberg ; New York ; London ; Paris ; Tokyo ; Hong Kong :

Springer, 1990

(Springer-Lehrbuch)

ISBN 3-540-52359-6 (Berlin ...)

ISBN 0-387-52359-6 (New York ...)

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988 and 1990

Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Einbandgestaltung: W. Eisenschink, Heddeshcim

Druck: Weihert-Druck GmbH, 6100 Darmstadt

Bindearbeiten: J. Schäffer GmbH & Co. KG., 6718 Grünstadt

2156/3150-543210 – Gedruckt auf säurefreiem Papier

Vorwort zur zweiten Auflage

Die erfreulich positive Aufnahme des Buches hatte zur Folge, daß die erste Auflage innerhalb eines Jahres vergriffen war. In der vorliegenden Neuauflage wurden geringfügige Ergänzungen und Korrekturen von Druckfehlern vorgenommen. Ich danke allen Kollegen, Mitarbeitern und Studenten, die Verbesserungsvorschläge machten.

München, im Januar 1990

F. Schwabl

Vorwort zur ersten Auflage

Das vorliegende Lehrbuch behandelt die Quantenmechanik. In einem einleitenden Kapitel werden, ausgehend von der historischen Entwicklung, an Hand eines Interferenzexperiments die Grundpostulate erschlossen, von da ab ist der Aufbau rein deduktiv. Neben den Grundlagen und vielen Anwendungen werden auch neue Aspekte der Quantentheorie und deren experimentelle Überprüfungen dargestellt. Im Text wird Wert auf eine gestraffte Darstellung gelegt, die dennoch keine weiteren Hilfsmittel erfordert. Die Verständlichkeit wird gewährleistet durch Angabe aller mathematischen Schritte und ausführliche und vollständige Durchführung der Zwischenrechnungen.

Das Buch behandelt die nichtrelativistische Quantenmechanik ohne zweite Quantisierung, abgesehen von einem Abschnitt „Optische Übergänge“, der eine elementare Darstellung der Quantisierung des Strahlungsfeldes enthält. Neben dem unabdingbaren Stoff der Quantenmechanik, innerhalb dessen die Streutheorie, zeitabhängige Phänomene und die Dichtematrix ausführlich diskutiert werden, enthält das Buch eine Darstellung der Theorie des Meßprozesses und der Bellschen Ungleichung. Ein Kapitel, das bisher noch nicht Eingang in die Lehrbuchliteratur gefunden hat, ist die supersymmetrische Quantenmechanik.

Aus didaktischen Gründen wird zunächst die Wellenmechanik entwickelt und ab Kapitel 8 zur Dirac-Notation übergegangen. Nebenrechnungen und Bemerkungen, die für das Verständnis nicht entscheidend sind, werden in Kleindruck dargestellt. Nur in den etwas fortgeschritteneren Abschnitten sind Zitate angegeben, die auch dort keineswegs vollständig sind, aber zur weiteren Lektüre anregen sollen.

Das Buch wird Studenten der Physik und verwandter Fachgebiete ab dem 4. oder 5. Semester empfohlen, und Teile daraus können möglicherweise auch von Lehrenden nutzbringend verwendet werden.

Dieses Buch ist aus Vorlesungen über Quantenmechanik, die der Autor seit 1973 an der Universität Linz und der Technischen Universität München gehalten hat, entstanden. Bei Teilen der Rohfassung des Skriptums und von Zeichnungen und Tabellen haben die Herren R. Alkover, E. Frey und H.-T. Janka mitgewirkt. Die Korrekturen der Druckfahnen wurden von den Herren Th. Fischer, W. Prusseit, H. Schinz, A. Schorgg, S. Thoma und U. Täuber gelesen. Herr W. Gasser hat das gesamte Manuskript gelesen und zu vielen Kapiteln des Buches wertvolle Anregungen gegeben. Ihnen und allen anderen Mitarbeitern, deren Hilfe für die Entstehung wichtig war, sowie dem Verlag sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

München, September 1988

F. Schwabl

Inhaltsverzeichnis

1. Historische und experimentelle Grundlagen	1
1.1 Einleitung und Überblick	1
1.2 Historisch grundlegende Experimente und Erkenntnisse	2
1.2.1 Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen	3
1.2.2 Welleneigenschaften von Teilchen, Beugung von Materiestrahlen	7
1.2.3 Diskrete Zustände	8
2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung	11
2.1 Die Wellenfunktion und ihre Wahrscheinlichkeitsinterpretation	11
2.2 Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen	13
2.3 Superposition von ebenen Wellen	14
2.4 Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Impulsmessung	17
2.4.1 Veranschaulichung der Unschärferelation	19
2.4.2 Impuls im Ortsraum	20
2.4.3 Operatoren und Skalarprodukt	21
2.5 Korrespondenzprinzip und Schrödinger-Gleichung	24
2.5.1 Korrespondenzprinzip	24
2.5.2 Postulate der Quantentheorie	25
2.5.3 Mehrteilchensysteme	26
2.6 Das Ehrenfestsche Theorem	26
2.7 Die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte ..	29
2.8 Stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung, Eigenwertgleichungen	30
2.8.1 Stationäre Zustände	30
2.8.2 Eigenwertgleichungen	31
2.8.3 Entwicklung nach stationären Zuständen	32
2.9 Physikalische Bedeutung der Eigenwerte eines Operators	33
2.9.1 Einige wahrscheinlichkeitstheoretische Begriffe	33
2.9.2 Anwendung auf Operatoren mit diskreten Eigenwerten	34
2.9.3 Anwendung auf Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum	35
2.9.4 Axiome der Quantentheorie	37
2.10 Ergänzungen	38
2.10.1 Das allgemeine Wellenpaket	38
2.10.2 Bemerkung zur Normierbarkeit der Kontinuumszustände	39

3. Eindimensionale Probleme	41
3.1 Der harmonische Oszillator	41
3.1.1 Algebraische Methode	42
3.1.2 Die Hermite-Polynome	46
3.1.3 Die Nullpunktenergie	47
3.1.4 Kohärente Zustände	49
3.2 Potentialstufen	51
3.2.1 Stetigkeit von $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ für stückweise stetiges Potential	51
3.2.2 Die Potentialstufe	52
3.3 Tunneleffekt, Potentialschwelle	57
3.3.1 Die Potentialschwelle	57
3.3.2 Kontinuierliche Potentialberge	60
3.3.3 Anwendungsbeispiel: Der α -Zerfall	61
3.4 Potentialtopf	64
3.4.1 Gerade Symmetrie	65
3.4.2 Ungerade Symmetrie	66
3.5 Symmetrieeigenschaften	69
3.5.1 Parität	69
3.5.2 Konjugation	70
3.6 Allgemeine Diskussion der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung	70
3.7 Potentialtopf, Resonanzen	74
3.7.1 Analytische Eigenschaften des Transmissionskoeffizienten	76
3.7.2 Bewegung eines Wellenpaketes in der Nähe einer Resonanz	80
4. Unschärferelation	85
4.1 Heisenbergsche Unschärferelation	85
4.1.1 Schwarzsche Ungleichung	85
4.1.2 Allgemeine Unschärferelationen	85
4.2 Energie-Zeit-Unschärfe	87
4.2.1 Durchgangsdauer und Energieunschärfe	87
4.2.2 Dauer einer Energiemessung und Energieunschärfe	88
4.2.3 Lebensdauer und Energieunschärfe	89
4.3 Gemeinsame Eigenfunktionen von kommutierenden Operatoren	90
5. Der Drehimpuls	95
5.1 Vertauschungsrelationen, Drehungen	95
5.2 Eigenwerte von Drehimpulsoperatoren	98
5.3 Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten	100

6. Zentralpotential I	107
6.1 Kugelkoordinaten	107
6.2 Bindungszustände in drei Dimensionen	110
6.3 Coulomb-Potential	112
6.4 Das Zweikörperproblem	124
7. Bewegung im elektromagnetischen Feld	127
7.1 Der Hamilton-Operator	127
7.2 Konstantes Magnetfeld \mathbf{B}	128
7.3 Normaler Zeeman-Effekt	129
7.4 Kanonischer und kinetischer Impuls, Eichtransformation ...	131
7.4.1 Kanonischer und kinetischer Impuls	131
7.4.2 Änderung der Wellenfunktion bei einer Eichtransformation	131
7.5 Aharonov-Bohm-Effekt	132
7.5.1 Wellenfunktion im magnetfeldfreien Gebiet	132
7.5.2 Aharonov-Bohm-Interferenzexperiment	133
7.6 Flußquantisierung in Supraleitern	136
7.7 Freie Elektronen im Magnetfeld	137
8. Operatoren, Matrizen, Zustandsvektoren	139
8.1 Matrizen, Vektoren und unitäre Transformationen	139
8.2 Zustandsvektoren und Dirac-Notation	144
8.3 Axiome der Quantenmechanik	149
8.3.1 Ortsdarstellung	150
8.3.2 Impulsdarstellung	150
8.3.3 Darstellung bezüglich eines diskreten Basissystems ...	151
8.4 Mehrdimensionale Systeme und Vielteilchensysteme	152
8.5 Schrödinger- und Heisenberg-Darstellung	153
8.5.1 Schrödinger-Darstellung	153
8.5.2 Heisenberg-Darstellung	153
8.5.3 Wechselwirkungsdarstellung (Dirac-Darstellung)	156
8.6 Bewegung eines freien Elektrons im Magnetfeld	156
9. Spin	161
9.1 Experimentelle Entdeckung des inneren Drehimpulses	161
9.1.1 „Normaler“ Zeeman-Effekt	161
9.1.2 Stern-Gerlach-Experiment	161
9.2 Mathematische Formulierung für Spin 1/2	162
9.3 Eigenschaften der Pauli-Matrizen	164
9.4 Zustände, Spinoren	165
9.5 Magnetisches Moment	166
9.6 Räumliche Freiheitsgrade und Spin	167

10. Addition von Drehimpulsen	169
10.1 Problemstellung	169
10.2 Addition von Spin 1/2-Operatoren	170
10.3 Bahndrehimpuls und Spin 1/2	172
10.4 Allgemeiner Fall	174
11. Näherungsmethoden für stationäre Zustände	179
11.1 Zeitunabhängige Störungstheorie (Rayleigh-Schrödinger) ...	179
11.1.1 Nicht entartete Störungstheorie	180
11.1.2 Störungstheorie für entartete Zustände	181
11.2 Variationsprinzip	183
11.3 WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Methode	183
12. Relativistische Korrekturen	189
12.1 Relativistische kinetische Energie	189
12.2 Spin-Bahn-Kopplung	191
12.3 Darwin-Term	193
12.4 Weitere Korrekturen	196
12.4.1 Lamb-Verschiebung	196
12.4.2 Hyperfeinstruktur	196
13. Atome mit mehreren Elektronen	199
13.1 Identische Teilchen	199
13.1.1 Bosonen und Fermionen	199
13.1.2 Nicht wechselwirkende Teilchen	201
13.2 Helium	205
13.2.1 Vernachlässigung der Elektron-Elektron- Wechselwirkung	205
13.2.2 Energieverschiebung durch die abstoßende Elektron-Elektron-Wechselwirkung	207
13.2.3 Variationsmethode	212
13.3 Hartree- und Hartree-Fock-Näherung (Selbstkonsistente Felder)	213
13.3.1 Hartree-Näherung	214
13.3.2 Hartree-Fock-Näherung	216
13.4 Thomas-Fermi-Methode	219
13.5 Atomaufbau und Hundesche Regeln	223
14. Zeeman-Effekt und Stark-Effekt	231
14.1 Wasserstoffatom im Magnetfeld	231
14.1.1 Schwaches Feld	232
14.1.2 Starkes Feld, Paschen-Back-Effekt	232
14.1.3 Zeeman-Effekt für beliebiges Magnetfeld	233
14.2 Mehrelektronenatome	236
14.2.1 Schwaches Magnetfeld	236

14.2.2	Starkes Magnetfeld, Paschen-Back-Effekt	237
14.3	Stark-Effekt	238
14.3.1	Energieverschiebung des Grundzustandes	238
14.3.2	Angeregte Zustände	239
15.	Moleküle	243
15.1	Qualitative Überlegungen	243
15.2	Born-Oppenheimer-Näherung	245
15.3	Das H_2^+ -Molekül	247
15.4	Das Wasserstoffmolekül H_2	249
15.5	Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls: Schwingungs- und Rotationsniveaus	254
15.6	Van-der-Waals-Kraft	256
16.	Zeitabhängige Phänomene	259
16.1	Heisenberg-Darstellung für einen zeitabhängigen Hamilton-Operator	259
16.2	Sudden Approximation (Plötzliche Parameteränderung) ...	261
16.3	Zeitabhängige Störungstheorie	262
16.3.1	Störungsentwicklung	262
16.3.2	Übergänge 1. Ordnung	264
16.3.3	Übergänge in ein kontinuierliches Spektrum, Goldene Regel	264
16.3.4	Periodische Störung	267
16.4	Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld	268
16.4.1	Hamilton-Operator	268
16.4.2	Spontane Emission	270
16.4.3	Elektrische Dipolübergänge (E1)	272
16.4.4	Auswahlregeln für Dipol-(E1)-Übergänge	273
16.4.5	Quadrupolübergänge und magnetische Dipolübergänge	275
17.	Zentralpotential II	277
17.1	Schrödinger-Gleichung für sphärisch symmetrisches Kastenpotential	277
17.2	Sphärische Bessel-Funktionen	278
17.3	Bindungszustände des sphärischen Potentialtopfes	280
17.4	Grenzfall eines tiefen Potentialtopfes	282
17.5	Kontinuumslösungen für den Potentialtopf	284
17.6	Entwicklung von ebenen Wellen nach Kugelfunktionen	285
18.	Streutheorie	289
18.1	Streuung eines Wellenpaketes und stationäre Zustände	289
18.1.1	Wellenpaket	289

18.1.2	Formale Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung	290
18.1.3	Asymptotisches Verhalten des Wellenpakets	292
18.2	Streuquerschnitt	293
18.3	Partialwellen	295
18.4	Optisches Theorem	298
18.5	Bornsche Näherung	300
18.6	Inelastische Streuung	301
18.7	Streuphasen	303
18.8	Resonanz-Streuung am Potentialtopf	305
18.9	Niederenergie-s-Wellen-Streuung, Streulänge	308
18.10	Streuung für hohe Energien	312
18.11	Ergänzende Bemerkungen	313
18.11.1	Transformation in das Laborsystem	313
18.11.2	Coulomb-Potential	314
19.	„Supersymmetrische“ Quantentheorie	315
19.1	Verallgemeinerte Leiteroperatoren	315
19.2	Beispiele	318
19.2.1	Reflexionsfreie Potentiale	318
19.2.2	δ -Funktion	320
19.2.3	Harmonischer Oszillator	321
19.2.4	Coulomb-Potential	321
19.3	Ergänzungen	325
20.	Zustand und Meßprozeß in der Quantenmechanik	327
20.1	Der quantenmechanische Zustand, Kausalität und Determinismus	327
20.2	Die Dichtematrix	329
20.2.1	Dichtematrix für reine und gemischte Gesamtheiten ..	329
20.2.2	Von-Neumann-Gleichung	333
20.2.3	Spin 1/2-Systeme	334
20.3	Der Meßvorgang	338
20.3.1	Der Stern-Gerlach-Versuch	338
20.3.2	Quasiklassische Lösung	339
20.3.3	Stern-Gerlach-Versuch als idealisierter Meßvorgang ..	339
20.3.4	Allgemeines Experiment	341
20.3.5	Phasenrelationen beim Stern-Gerlach-Experiment ...	344
20.3.6	Die Zeitentwicklung bei Durchgang durch zwei Stern-Gerlach-Apparate	346
20.4	EPR-Argument, Versteckte Parameter, Bellsche Ungleichung	347
20.4.1	EPR-(Einstein, Podolsky, Rosen)-Argument	347
20.4.2	Bellsche Ungleichung	349

Anhang	353
A. Mathematische Hilfsmittel zur Lösung linearer Differentialgleichungen	353
A.1 Fourier-Transformation	353
A.2 Delta-Funktion und Distributionen	353
A.3 Greensche Funktionen	358
B. Kanonischer und kinetischer Impuls	360
C. Algebraische Bestimmung der Drehimpulseigenfunktionen ...	361
D. Tabellen und Periodensystem	365
 Sachverzeichnis	 369

1. Historische und experimentelle Grundlagen

1.1 Einleitung und Überblick

Trotz der Vielfalt von Phänomenen, die durch klassische Mechanik und Elektrodynamik beschrieben werden, bleibt doch eine große Gruppe von Naturerscheinungen durch die klassische Physik unerklärt. Beispiele hierfür lassen sich in verschiedenen Bereichen der Physik finden, etwa in der *Physik der Atomhülle*, die eine Begründung für die Struktur der Elektronenhüllen der Atome, für das Auftreten diskreter Energieniveaus sowie homöopolarer und Van-der-Waals-Bindungen liefern muß. *Die Physik makroskopischer Körper* (Festkörper, Flüssigkeiten und Gase) vermag mit Hilfe klassischer Modelle keine widerspruchsfreien Erklärungen für Struktur und Stabilität der kondensierten Materie, für Kohäsionsenergie von Festkörpern, elektrische und thermische Leitfähigkeit, spezifische Wärme molekularer Gase und Festkörper bei tiefen Temperaturen und für Phänomene wie Supraleitung, Ferromagnetismus, Suprafluidität, Quantenkristalle und Neutronensterne zu geben. *Kernphysik und Elementarteilchenphysik* bedürfen absolut neuer theoretischer Grundlagen, um die Struktur der Atomkerne, Kernspektren, Kernreaktionen (Wechselwirkung von Teilchen mit Kernen, Kernspaltung, Kernfusion) und die Stabilität von Kernen zu beschreiben, bzw. um Aussagen über Größe und Struktur von Elementarteilchen, ihre mechanischen und elektromagnetischen Eigenschaften (Masse, Drehimpuls (Spin), Ladung, magnetisches Moment, Isospin) und ihre Wechselwirkungen (Streuung, Zerfall, Produktion) machen zu können. Selbst in der *Elektrodynamik und Optik* gibt es klassisch nicht erklärbare Effekte, z.B. Hohlraumstrahlung und photoelektrischer Effekt.

Alle aufgezählten Erscheinungen können mit quantentheoretischen Methoden behandelt werden. Eine Übersicht über die Elemente der Quantentheorie liefert die folgende Tabelle 1.1. Dieses Buch befaßt sich mit der nichtrelativi-

Tabelle 1.1. Die Elemente der Quantentheorie

	nichtrelativistisch	relativistisch
Quantentheorie stabiler Teilchen	Schrödinger-Gleichung	Dirac-Gleichung (für Fermionen)
Quantentheorie von Erzeugungs- und Vernichtungsprozessen	nichtrelativistische Feldtheorie	relativistische Feldtheorie

stischen Quantentheorie stabiler Teilchen, beschrieben durch die Schrödinger-Gleichung.

Zunächst wird ein kurzer Überblick über die wesentlichen Begriffsbildungen der klassischen Physik gegeben, bevor im Abschn. 1.2 deren Grenzen eingehender besprochen werden.

Die Physik um die Jahrhundertwende bestand aus klassischer Mechanik, die um 1905 durch Albert Einsteins Relativitätstheorie erweitert wurde, und der Elektrodynamik.

Die klassische Mechanik, auf den Newtonschen Axiomen beruhend (lex secunda, 1687), erlaubt die Beschreibung der Dynamik von Massenpunkten, z.B. Planetenbewegung, der Bewegung des starren Körpers, der elastischen Eigenschaften von festen Körpern und enthält Hydrodynamik und Akustik. Die Elektrodynamik ist die Theorie der elektrischen und magnetischen Felder im Vakuum, und wenn die Materialkonstanten ε , μ , σ bekannt sind, in kondensierter Materie. In der klassischen Mechanik wird der Zustand eines Teilchens durch Angabe von Ort $\mathbf{x}(t)$ und Impuls $\mathbf{p}(t)$ charakterisiert, und es erscheint uns aus unserer Alltagserfahrung selbstverständlich, daß die gleichzeitige Angabe dieser beiden Größen mit beliebiger Genauigkeit möglich ist. Wie wir später sehen werden, können im mikroskopischen Bereich Ort und Impuls prinzipiell nicht gleichzeitig beliebig genau angegeben werden. Wenn wir deren Unschärfen in einer Raumrichtung mit Δx und Δp bezeichnen, so gilt stets $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$, wobei $\hbar = 1.0546 \times 10^{-27}$ erg sec¹ das Plancksche Wirkungsquantum ist. *Klassische Teilchen* sind also charakterisiert durch Ort und Geschwindigkeit und stellen einen begrenzten „Bereich von Materie“ dar.

Elektromagnetische Wellen andererseits, beschrieben durch die Potentiale $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ und $\Phi(\mathbf{x}, t)$ bzw. durch die Felder $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ und $\mathbf{B}(\mathbf{x}, t)$, sind räumlich ausgedehnt, zum Beispiel ebene Wellen $\exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)\}$ oder Kugelwellen $(1/r) \cdot \exp\{i(kr - \omega t)\}$. Energie und Impuls sind entsprechend der Energie- und Impulsdichte der Welle auf ein räumlich ausgedehntes Gebiet verteilt.

Im folgenden wollen wir an einigen historisch bedeutsamen Beispielen Einsicht gewinnen in zwei Hauptquellen für die empirische Notwendigkeit einer neuen theoretischen Grundlage: (i) zum einen die Unmöglichkeit zwischen Teilchen- und Wellenbild im mikroskopischen Bereich zu trennen, und (ii) zum anderen das Auftreten von diskreten Zuständen im atomaren Bereich, welches den Ausgangspunkt für das Bohrsche Atommodell bildete.

1.2 Historisch grundlegende Experimente und Erkenntnisse

Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts wurde durch verschiedene empirische Fakten die Unzulänglichkeit der klassischen Physik immer offener. Einige Experimente sollen dies verdeutlichen.

¹ 1 erg = 10⁻⁷ J

1.2.1 Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen

1.2.1.1 Die Hohlraumstrahlung

Wir betrachten einen Hohlraum der Temperatur T , in dem Strahlungsgleichgewicht herrsche (Abb.1.1). Das Volumen des Hohlraums sei $V = L^3$, die Energiedichte (Energie pro Volumen- und Frequenzeinheit) $u(\omega)$. Dabei gibt $u(\omega)d\omega$ die Energie pro Volumeneinheit im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ an. Klassisch gilt hierfür das Rayleigh-Jeans-Gesetz

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

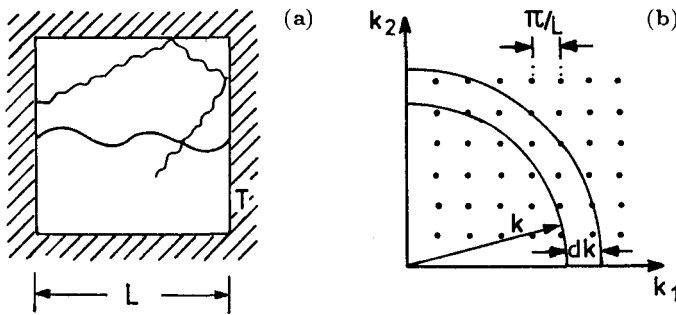


Abb. 1.1a,b. Hohlraumstrahlung. (a) Strahlungsfeld. (b) k -Raum: 1 Punkt pro Volumen $(\pi/L)^3$

Dies sieht man leicht ein, wenn man stehende ebene Wellen in einem Hohlraum mit reflektierenden Metallwänden betrachtet. Die Komponenten des elektrischen Feldes sind

$$E_i(\mathbf{x}) \sim \sin k_1 x_1 \sin k_2 x_2 \sin k_3 x_3 \quad \text{mit} \quad \mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) \quad ; \\ n_i = 1, 2, 3, \dots \quad .$$

Die Anzahl der Wellen im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ ist mit der Vakuum-Dispersionsrelation $\omega = c \cdot k$ gleich der Zahl dN der Wellenvektor-Punkte in einem 1/8 der Kugelschale² $[k, k + dk]$, also

$$dN = \frac{1}{8} \cdot \frac{\text{Volumen der } k\text{-Raum-Kugelschale}}{k\text{-Raum-Volumen pro Punkt}} \\ = \frac{4\pi k^2 dk}{8 \cdot (\pi/L)^3} = \frac{L^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad .$$

² Anmerkung: Der Faktor 1/8 ergibt sich, weil die k_i -Werte der stehenden Wellen positiv sind. Das gleiche Ergebnis für dN erhält man für periodische Randbedingungen mit $\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}\}$ und $\mathbf{k} = (n_1, n_2, n_3)2\pi/L$ und $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

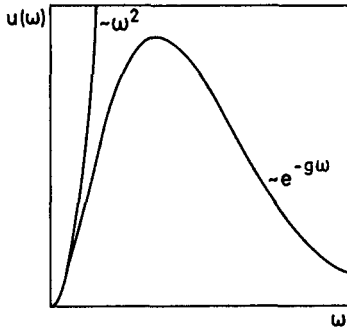


Abb. 1.2. Strahlungsgesetz

Da ferner die Energie eines Oszillators $k_B T$ ist (mit der Boltzmann-Konstanten $k_B = 1.3806 \times 10^{-16}$ erg/K), erhält man wegen der zwei Polarisationsrichtungen

$$u(\omega) d\omega = 2 \cdot \frac{L^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot \frac{k_B T}{L^3} = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

Wegen $\int u(\omega) d\omega = \infty$ führt dieses klassische Resultat aber zur sog. „Ultraviolett-katastrophe“, d.h. der Hohlraum müßte einen unendlichen Energieinhalt besitzen (Abb. 1.2).

Während die Experimente bei niederen Frequenzen mit der Rayleigh-Jeanschen Formel übereinstimmten, fand Wien dagegen empirisch bei großen Frequenzen folgendes Verhalten:

$$u(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} A \omega^3 e^{-g\omega/T} ; \quad (A, g = \text{const})$$

Max Planck entdeckte dann 1900 (aufgrund tiefsinniger thermodynamischer Überlegungen interpolierte er die zweite Ableitung der Entropie zwischen dem Rayleigh-Jeans- und Wien-Grenzfall) eine Interpolationsformel (Plancksches Strahlungsgesetz):

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{\exp\{\hbar\omega/k_B T\} - 1} ; \quad \hbar = 1.0546 \times 10^{-27} \text{ erg s} \quad (1.1)$$

Es gelang ihm auch, dieses Strahlungsgesetz aufgrund der Hypothese abzuleiten, daß Energie von den Wänden an die Strahlung nur in Vielfachen von $\hbar\omega$, nämlich $E_n = n \cdot \hbar\omega$ abgegeben wird.

Dies ist ein deutlicher erster Hinweis auf die *Quantisierung der Strahlungsenergie*.

1.2.1.2 Photoelektrischer Effekt

Strahlt man Licht der Frequenz ω (im Ultravioletten, bei Alkalimetallen auch im Sichtbaren) auf eine Metallfolie oder -oberfläche (Hertz 1887, Lenard), so beobachtet man, daß Elektronen mit einer maximalen kinetischen Energie von

$$E_e = \frac{mv_e^2}{2} = \hbar\omega - W \quad (W = \text{Austrittsarbeit})$$

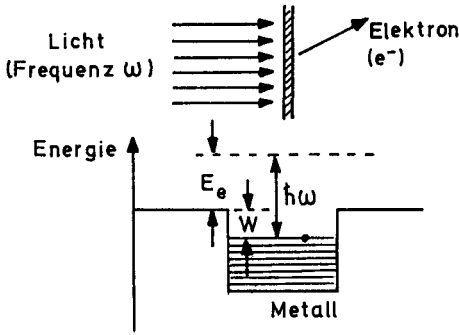


Abb. 1.3. Photoelektrischer Effekt

emittiert werden (Abb. 1.3). Dies führte Albert Einstein 1905 zu der Hypothese, daß Licht aus Photonen, Energiequanten der Energie $\hbar\omega$, besteht. Danach kann ein im Metall gebundenes Elektron nur dann von einem auftreffenden Photon herausgelöst werden, wenn dessen Energie die Austrittsarbeit W nicht unterschreitet.

In der klassischen Elektrodynamik ist die Energiedichte des Lichtes im Vakuum durch $(1/8\pi)(E^2 + H^2)$ (proportional zur Intensität) und die Energiestromdichte durch $\mathbf{S} = (c/4\pi)\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ gegeben. Daher würde man bei kleiner Intensität *klassisch erwarten*, daß erst nach einer gewissen Zeit genügend Energie übertragen worden ist, um die Elektronenemission zu bewirken. Auch sollte es keine untere Frequenz des Lichtes für das Auftreten des Photoeffektes geben. Tatsächlich beobachtet man jedoch auch bei geringer Strahlungsintensität ein *sofortiges* Einsetzen der Elektronenemission, wenn auch in geringerer Anzahl (Meyer und Gerlach), und es tritt bei Erniedrigung der Lichtfrequenz unter W/\hbar in Übereinstimmung mit der quantenmechanischen Vorstellung keine Emission mehr auf. Tabelle 1.2 zeigt einige Beispiele für reale Austrittsarbeiten.

Wir gelangen also zu folgender Hypothese: Licht besteht aus Photonen der Energie $E = \hbar\omega$, der Geschwindigkeit c und einer Fortpflanzungsrichtung parallel zum elektromagnetischen Wellenvektor \mathbf{k} (Begründung: Lichtblitz mit Wellenzahl \mathbf{k}). Damit aber lassen sich auch schon Aussagen über Impuls und Masse des Photons machen.

Aus der Relativitätstheorie ist bekannt:

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad ; \quad v = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{pc^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} \quad (1.2)$$

Tabelle 1.2. Beispiele realer Austrittsarbeiten

Element	W	Ta	Ni	Ag	Cs	Pt
W in eV	4.5	4.2	4.6	4.8	1.8	5.3

$1 \text{ eV} \cong \lambda = 1.24 \times 10^{-4} \text{ cm} \cong 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg}$
 $4 \text{ eV} \cong \lambda = 3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}$, d.h. Ultraviolett

Wegen $|\mathbf{v}| = c$ folgt aus (1.2) $m = 0$ und somit $E = pc$. Vergleicht man dies mit $E = \hbar\omega = \hbar ck$ (elektromagnetische Wellen: $\omega = ck$), ergibt sich $p = \hbar k$. Weil \mathbf{p} und \mathbf{k} parallel sind, folgt ferner $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Also:

$$\left. \begin{array}{l} E = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \end{array} \right\} \text{ Vierervektor } p^\mu : \begin{pmatrix} E/c \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} k \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} . \quad (1.3)$$

1.2.1.3 Der Compton-Effekt³

Röntgen-Strahlen sollen auf ein Elektron treffen (Abb. 1.4), das in diesem Zusammenhang als frei und ruhend behandelt werden kann. Beim elastischen Stoß zwischen Elektron und Photon bleibt der Viererimpuls (Energie und Impuls) erhalten, deshalb:

$$\hbar \begin{pmatrix} k \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} mc \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} k' \\ \mathbf{k}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sqrt{p'^2 + m^2 c^2} \\ \mathbf{p}' \end{pmatrix} . \quad (1.4)$$

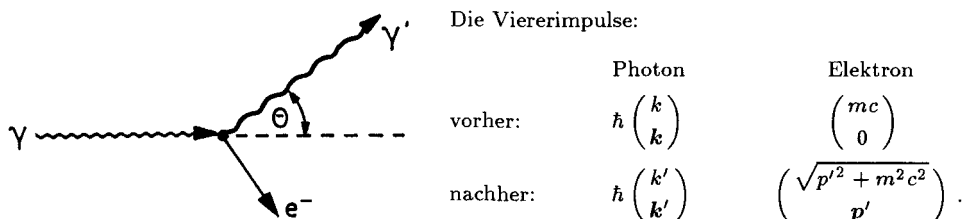


Abb. 1.4. Stoß eines Photons und eines Elektrons

Bringen wir den Viererimpuls des Photons nach dem Stoß auf die linke Seite von (1.4) und bilden dann das Viererskalarprodukt ($v^\mu q_\mu \equiv v^0 q^0 - \mathbf{v} \cdot \mathbf{q} =$ Produkt der zeitartigen Komponenten v^0, q^0 minus dem Skalarprodukt der raumartigen) jeder Seite mit sich selbst, ergibt sich mit $p^\mu p_\mu = p'^\mu p'_\mu = m^2 c^2$, $k^\mu k_\mu = k'^\mu k'_\mu = 0$:

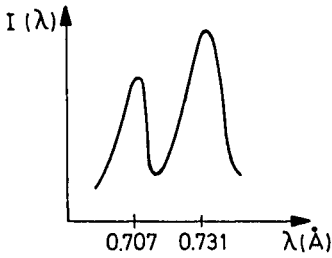
$$\begin{aligned} m^2 c^2 + 2\hbar(k - k')mc - 2\hbar^2(kk' - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') &= m^2 c^2 \\ k - k' &= \frac{\hbar}{mc} k k' (1 - \cos \Theta) . \end{aligned}$$

Wegen $k = 2\pi/\lambda$ ergibt sich für die Änderung der Wellenlänge

$$\lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{mc} \sin^2 \frac{\Theta}{2} = 4\pi\lambda_c \sin^2 \frac{\Theta}{2} , \quad (1.5)$$

wobei $\lambda_c = \hbar/m_e c = 3.86 \times 10^{-11}$ cm die Compton-Wellenlänge des Elektrons ist ($m_e = 0.91 \times 10^{-27}$ g, $c = 2.99 \times 10^{10}$ cm sec⁻¹). Für die Streuung

³ A.H. Compton, A. Simon: Phys. Rev. **25**, 306 (1925)



0.707 Å: ungestreute Photonen

0.731 Å: gestreute Photonen.

Der Stoß eines Photons an einem Elektron führt zu einer Energieabgabe, d.h. zur Vergrößerung der Wellenlänge.

Abb. 1.5. Intensitätsverteilung für Streuung von Röntgenstrahlen an Kohlenstoff

von Röntgen-Strahlen an Elektronen in Kohlenstoff findet man etwa die Intensitätsverteilung der Abb. 1.5.

Die eben geschilderten Experimente enthüllen deutlich den *Teilchencharakter* von Licht. Andererseits ist gesichert, daß Licht auch *Welleneigenschaften* besitzt, wie sie sich etwa in Interferenz- und Beugungserscheinungen äußern.

Eine ähnliche *Dualität*, wie wir sie für Lichtwellen gefunden haben, existiert nun aber auch für die konventionellen Teilchen der klassischen Physik.

1.2.2 Welleneigenschaften von Teilchen, Beugung von Materiestrahlen

Entsprechende Versuche führten Davisson & Germer, Thomson und Rupp (1928) mit Elektronen durch, Stern machte ähnliche Experimente mit Helium. Durchsetzt ein Materiestrahl ein Gitter (für Elektronen wegen ihrer kleinen Wellenlänge ein Kristallgitter), so entstehen Interferenzerscheinungen, wie sie aus der Optik für sichtbares Licht wohlbekannt sind. Empirisch ergibt sich auf diesem Weg für nichtrelativistische Elektronen (Kinetische Energie $E_{\text{kin}} = p^2/2m$):

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{2mc^2(p^2/2m)}} = \frac{12.2 \text{ \AA}}{\sqrt{E_{\text{kin}}(\text{eV})}} \quad (1.6)$$

Dieser experimentelle Befund ist in genauer Übereinstimmung mit der von de Broglie 1923 aufgestellten Hypothese, daß einem Teilchen mit Gesamtenergie E und Impuls p eine Frequenz $\omega = E/\hbar$ und eine Wellenlänge $\lambda = 2\pi\hbar/p$ zuzuordnen ist. Welche physikalische Bedeutung diese Welle hat, müssen wir später noch klären (s. Abschn. 2.1). Daß aber auch im mikroskopischen Bereich der Teilchenbegriff qualitativ seine Existenzberechtigung hat, kann man an den folgenden Phänomenen sehen:

- Ionisationsspuren in der Wilson-Kammer: Die in die mit übersättigtem Wasserdampf gefüllte Kammer eindringenden Elektronen ionisieren die Gasatome entlang ihrer Flugbahn. Diese Ionen wirken als Kondensationskeime und führen bei Expansion und damit Abkühlung des Wasserdampfes zur Bildung kleiner Wassertröpfchen.

- Streu- und Stoßexperimente zwischen mikroskopischen Teilchen.
- Millikan-Versuch: Quantisierung der elektrischen Ladung in Einheiten der Elementarladung $e_0 = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} = 4.803 \times 10^{-10} \text{ esu}$.
- Die diskrete Struktur des Festkörpers.

1.2.3 Diskrete Zustände

1.2.3.1 Diskrete Energie-Niveaus

Dieser Sachverhalt soll durch einen kurzen Abriss über die jüngere Geschichte der Atomtheorie dargestellt werden.

Thomsons Atommodell ging von der Annahme aus, daß ein Atom aus einer über dessen Radius ausgedehnten, die Hauptmasse tragenden, kontinuierlichen und positiven Ladungsverteilung besteht, in die die Elektronen eingebettet sind.⁴ Geiger und Geiger & Marsden (1908) fanden bei Streuexperimenten mit Alpha-Teilchen an Silber und Gold Rückwärtsstreuung und Ablenkung in senkrechter Richtung. Rutherford erkannte sofort, daß dies unvereinbar mit der Thomsonschen Vorstellung ist, und präsentierte 1911 sein Atommodell, nach dem die Elektronen planetenartig einen positiv geladenen Kern mit sehr kleinem Radius umlaufen, der fast die gesamte Masse des Atoms trägt. Die Rutherfordsche Theorie für Streuung an einem Punkt-Kern wurde von Geiger und Marsden im Detail bestätigt. – Es war für den Fortschritt der Atomphysik ein besonders glücklicher Umstand (Kap. 18.5, 18.10), daß die klassische Rutherfordsche Formel identisch ist mit der quantenmechanischen, doch sind die Schwierigkeiten des Rutherfordschen Atommodells unübersehbar. Der Elektronenumlauf auf gekrümmten Bahnen stellt eine beschleunigte Bewegung dar, so daß die Elektronen wie ein Hertzscher Dipol fortwährend Energie abstrahlen müßten und spiralförmig in den Kern fallen würden. Die Umlauffrequenz würde kontinuierlich variieren, ein kontinuierliches Emissionsspektrum von Licht wäre zu erwarten. Tatsächlich jedoch enthüllen Experimente diskrete Emissionslinien, deren Frequenzen etwa beim Wasserstoffatom der verallgemeinerten Balmer-Formel

$$\hbar\omega = \text{Ry} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

(Ry = Rydberg-Konstante, n und m natürliche Zahlen) gehorchen. Diese Formulierung stellt einen Spezialfall des Rydberg-Ritzschen Kombinationsprinzips dar, nach dem sich die Frequenzen als Differenzen von Spektral-Termen ausdrücken lassen.

⁴ Durch die Experimente von P. Lenard (1862–1947) – Kathodenstrahlen, Lenard-Fenster – war erwiesen, daß Atome etwa 2.000 mal leichtere, negativ geladene ($-e_0$) Partikel – Elektronen – enthielten. Das Thomsonsche Atommodell (J.J. Thomson, 1857–1940) war wichtig, weil es den Atomaufbau auf elektrodynamischer Basis zu erklären versuchte, wonach die Elektronen im elektrostatischen Potential der positiv geladenen Kugel harmonische Schwingungen durchführen sollten. Allerdings konnte man damit nur eine einzige Spektrallinie und nicht ein ganzes Spektrum erklären.

Bohr führte dann 1913 seine berühmte Quantisierungsbedingung ein. Er postulierte als stationäre Zustände jene der klassischen Bahnen, die die Bedingung $\oint p dq = 2\pi\hbar n$ erfüllen.⁵ Damit ließ sich bereits die Balmer-Formel für Kreisbahnen begründen. Beruhte die Atomphysik bis zu diesem Zeitpunkt ausschließlich auf experimentellen Befunden, die durch die Bohrsche Forderung eine recht willkürliche und unbefriedigende Teilerklärung – schon das Heliumatom verschließt sich der Bohrschen Theorie – fanden, so legten Heisenberg (Matrizenmechanik 1925, Unschärferelation 1927) und Schrödinger (Wellenmechanik 1926) mit ihren zueinander äquivalenten Formulierungen bald den geeigneten axiomatischen Grundstock der Quantenmechanik und damit einer befriedigenden Theorie atomarer Verhältnisse.

Neben der Existenz diskreter atomarer Emissions- und Absorptionsspektren zeigt auch ein Experiment von J. Franck und G. Hertz, im Jahre 1913, deutlich die Existenz diskreter Energieniveaus in Atomen.

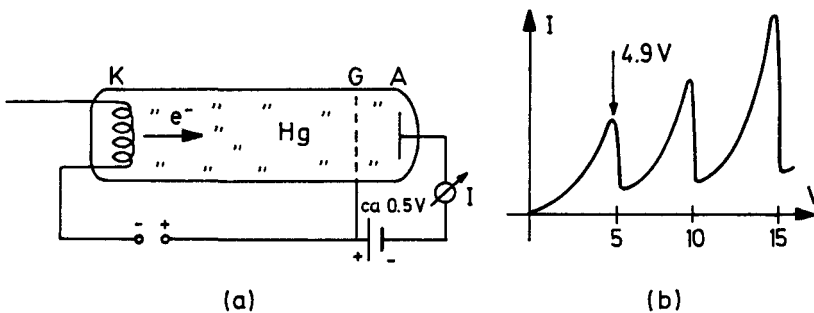


Abb. 1.6a,b. Franck-Hertz-Effekt. (a) Versuchsanordnung: K Kathode, G Gitter, A Anode. (b) Stromverlauf: Abfall, wenn Elektronen das Hg vor G, auf halber Strecke und vor G, etc. anregen können

In einer Versuchsanordnung, wie sie die Abb. 1.6 schematisch wiedergibt, werden die von der Kathode emittierten Elektronen im elektrischen Feld zwischen Kathode und Gitter beschleunigt und müssen dann eine kleine Gegenspannung durchlaufen, bevor sie die Anode erreichen. Die Röhre ist dabei mit Quecksilberdampf gefüllt. Bei Spannungserhöhung zwischen K und G steigt der Strom I zunächst an. Wenn jedoch schließlich die kinetische Energie der Elektronen am Gitter so groß ist, daß sie beim Stoß ein Quecksilberatom vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand überführen können, verlie-

⁵ Genauer besteht die Bohrsche Theorie aus drei Elementen. (i) Es gibt stationäre Zustände, also zeitlich unveränderliche Bahnen, in denen keine Energie abgestrahlt wird. (ii) Quantisierungsbedingung: Die Auswahl der stationären Bahnen aus den nach der Newtonschen Mechanik möglichen erfolgt aufgrund der Ehrenfestschen Adiabatenhypothese, nach der solche Größen zu quanteln sind, die nach der Newtonschen Mechanik adiabatisch invariant sind, also bei einer langsamen Veränderung von Parametern des Systems invariant bleiben. (iii) Bohrsche Frequenzbedingung: Beim Übergang eines Atoms von einem stationären Zustand mit Energie E_1 zu einem mit Energie E_2 ist die Frequenz des emittierten Lichts $(E_1 - E_2)/\hbar$.

ren sie größtenteils ihre kinetische Energie und erreichen wegen der negativen Gegenspannung die Anode nicht mehr. Dies geschieht bei etwa 5 V Spannung das erste Mal. Bei 10 V tritt der Anregungsprozeß beim halben Abstand zwischen Kathode und Gitter und ein zweites Mal am Gitter auf, etc. Nur ganz bestimmte Elektronenenergien können also von den Quecksilberatomen aufgenommen werden. Die Frequenz des abgestrahlten Lichtes entspricht ebenfalls dieser Energie.

1.2.3.2 Drehimpulsquantisierung (Raumquantisierung)

Stern und Gerlach schossen 1922 einen Strahl paramagnetischer Atome in ein stark inhomogenes Magnetfeld ein und beobachteten die auftretende Ablenkung (Abb. 1.7). Für die unter solchen Bedingungen auf ein magnetisches Moment \mathbf{m} wirkende Kraft gilt gemäß der Elektrodynamik

$$\mathbf{K} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad . \quad (1.7)$$

Hier ist $B_z \gg B_x, B_y$, deshalb präzediert das magnetische Moment um die z -Richtung und es ist $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \cong \mu_z B_z$. Ferner kann die x - und y -Abhängigkeit von B_z im Vergleich zur z -Abhängigkeit vernachlässigt werden, so daß

$$\mathbf{K} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \hat{e}_z \quad (1.8)$$

mit dem Einheitsvektor in z -Richtung \hat{e}_z .

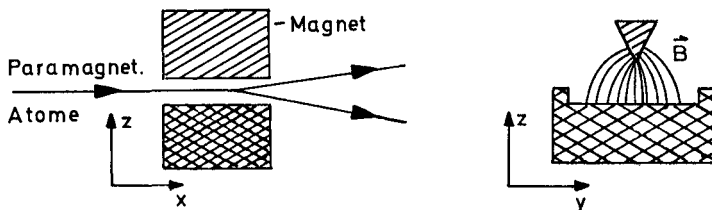


Abb. 1.7. Stern-Gerlach-Versuch

Die Ablenkung stellt sich also als proportional zur z -Komponente des magnetischen Momentes heraus. Klassisch variiert μ_z kontinuierlich, man würde also eine breite Auffächerung des Atomstrahls erwarten. Tatsächlich findet man dagegen im Experiment eine diskrete Zahl von Strahlen, beim Wasserstoff z.B. zwei. Es scheinen also nur wenige Orientierungen des magnetischen Momentes $\boldsymbol{\mu}$ gegenüber der Feldrichtung erlaubt zu sein. Darüber hinaus weist der Stern-Gerlach-Versuch auf die Existenz des Spins hin.

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung

2.1 Die Wellenfunktion und ihre Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Gemäß den Überlegungen in Abschn. 1.2.2 in Zusammenhang mit der Elektronenbeugung kommen einem Elektron auch Welleneigenschaften zu; diese Welle sei $\psi(\mathbf{x}, t)$. Für *freie* Elektronen mit Impuls \mathbf{p} und Energie $E = \mathbf{p}^2/2m$ kann man diese in Einklang mit den Ergebnissen des Beugungsexperimentes als freie ebene Welle ansetzen, d.h. ψ hat die Form

$$\psi(\mathbf{x}, t) = C \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad \text{mit} \quad \omega = E/\hbar \quad , \quad \mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar \quad . \quad (2.1)$$

Nun wollen wir uns der Frage zuwenden, welche physikalische Bedeutung diese *Wellenfunktion* besitzt. Dazu betrachten wir ein idealisiertes Beugungsexperiment („Gedankenexperiment“).

Elektronen sollen auf eine Blende mit Doppelspalt fallen (Abb. 2.1). Eine Photoplatte (oder Zählrohre) in der Schirmebene hinter dem Doppelspalt gebe uns Informationen über das von den auftreffenden Elektronen erzeugte Bild. Zunächst bleibe jeweils einer der beiden Spalte geschlossen, man erhält dabei die Verteilungen $\rho_1(\mathbf{x})$ bzw. $\rho_2(\mathbf{x})$ auf dem Schirm (Abb. 2.1a,b). Öffnet man beide Spalte, entsteht ein *Interferenzbild* (Abb. 2.1c) mit Verstärkung der Intensität dort, wo die Wegdifferenz Δl von beiden Spalten ein ganzzahliges Vielfaches der Elektronenwellenlänge λ ist: $\Delta l = n \cdot \lambda$. Wegen der Interferenz gilt

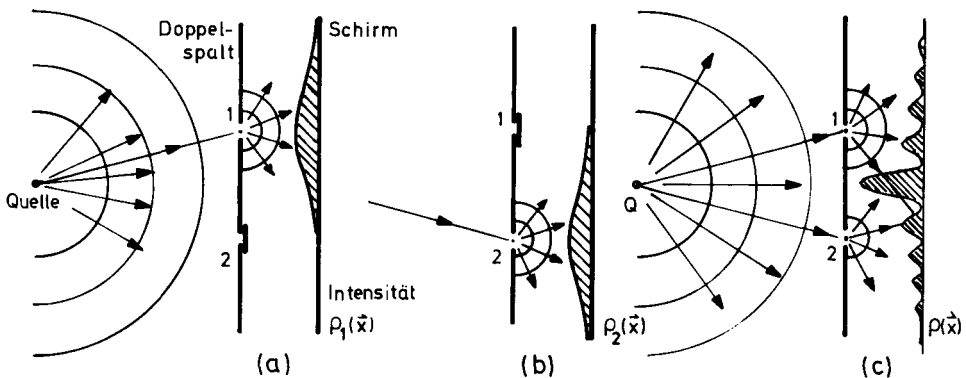


Abb. 2.1. Beugung am Doppelspalt (a) mit Spalt 1 geöffnet, (b) mit Spalt 2 geöffnet, (c) beide Spalte geöffnet

für die Intensitäten: $\varrho(\mathbf{x}) \neq \varrho_1(\mathbf{x}) + \varrho_2(\mathbf{x})$. Derartige Interferenzerscheinungen mit ganz entsprechenden Schirmbildern kennen wir bereits aus der Optik für Licht und ebenso bei Wasserwellen. Geht von Spalt 1 eine elektromagnetische Zylinderwelle mit elektrischem Feldvektor $\mathbf{E}_1(\mathbf{x}, t)$, von Spalt 2 eine solche mit Feldvektor $\mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t)$ aus, ergibt sich für die genannten Versuchsanordnungen:

Falls nur Spalt 1 geöffnet ist, hat man die Intensitätsverteilung $I_1(\mathbf{x}) = |\mathbf{E}_1(\mathbf{x}, t)|^2$ am Schirm, falls nur Spalt 2 offen ist, erhält man $I_2(\mathbf{x}) = |\mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t)|^2$ (Hier haben wir $\mathbf{E}_j(\mathbf{x}, t) \propto \exp\{-i\omega t\}$ angenommen, was der Zeitmittelung der Intensitäten von reellen Feldern bis auf einen Faktor 2 äquivalent ist.) Stehen beide Spalte offen, muß man die Wellen überlagern und bekommt

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{E}_1(\mathbf{x}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t) \quad , \\ I &= |\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)|^2 = I_1 + I_2 + 2 \operatorname{Re}(\mathbf{E}_1^* \cdot \mathbf{E}_2) \quad . \end{aligned}$$

Der dritte Summand in der Gesamtintensität stellt den sogenannten Interferenzterm dar.

Der Vergleich mit unserem Elektronenexperiment läßt folgenden Schluß zu.

Hypothese. Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ liefert die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\varrho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 \quad (2.2)$$

dafür, daß das Elektron an der Stelle \mathbf{x} auftritt. $\varrho(\mathbf{x}, t) \cdot d^3x$ ist dann die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Ort \mathbf{x} im Volumenelement d^3x zu finden. Von Spalt 1 bzw. 2 gehen nach dieser Vorstellung also die Elektronenwellen $\psi_1(\mathbf{x}, t)$ bzw. $\psi_2(\mathbf{x}, t)$ aus, die die Schirmschwärzungen $\varrho_1(\mathbf{x}, t) = |\psi_1(\mathbf{x}, t)|^2$ bzw. $\varrho_2(\mathbf{x}, t) = |\psi_2(\mathbf{x}, t)|^2$ verursachen. Sind beide Spalte offen, kommt es zur Superposition der Wellenfunktionen $\psi_1(\mathbf{x}, t) + \psi_2(\mathbf{x}, t)$ und die Schwärzung ist proportional zu $|\psi_1 + \psi_2|^2$ (Abb. 2.2). Zwei wichtige Bemerkungen:

- i) Jedes Elektron macht einen lokalisierten Einschlag, die Schwärzung der Photoplatte durch ein einzelnes Elektron ist nicht ausgeschmiert. $\varrho(\mathbf{x}, t)$ ist nicht die Ladungsverteilung des Elektrons, sondern gibt die Wahr-

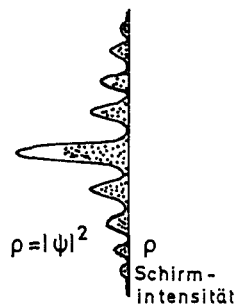


Abb. 2.2. Interferenzbild und Wahrscheinlichkeitsinterpretation: Jedes Elektron gibt einen lokalisierten Einschlag auf dem Schirm. Das Interferenzbild wird sichtbar nach Auftreffen vieler Elektronen mit ein und derselben Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$

scheinlichkeitsdichte dafür an, das Teilchen am Ort \mathbf{x} zur Zeit t zu messen.

- ii) Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung kommt nicht zustande durch Interferenz vieler gleichzeitig einfallender Elektronen, sondern man erhält das gleiche Interferenzbild, wenn jedes Elektron einzeln auftritt, d.h. etwa bei sehr geringer Intensität der Quelle. Die Wellenfunktion kommt also jedem einzelnen Elektron gleichermaßen zu, sie beschreibt den Zustand des einzelnen Elektrons.

Wir werden versuchen, eine Theorie aufzustellen, welche die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ und damit eine statistische Beschreibung für den Ausgang von Experimenten liefert. Diese Theorie muß im Grenzfall makroskopischer Objekte in die klassische Mechanik übergehen.

2.2 Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen

Die Bewegungsgleichung für $\psi(\mathbf{x}, t)$ muß folgende grundsätzliche Forderungen erfüllen:

i) Sie muß eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit sein, damit $\psi(\mathbf{x}, t)$ durch die Anfangsverteilung $\psi(\mathbf{x}, 0)$ bestimmt ist.

ii) Sie muß linear in ψ sein, damit das Superpositionsprinzip gilt, d.h. Linearkombinationen von Lösungen stellen wieder Lösungen dar, und deshalb treten Interferenzeffekte wie in der Optik auf. (Diese folgen dort ebenfalls aus der Linearität der Maxwell-Gleichungen.) Aus dem gleichen Grund dürfen die Konstanten in der Gleichung keine Größen enthalten, die vom spezifischen Zustand des Teilchens abhängen, etwa dessen Energie oder Impuls.

iii) Sie muß ferner homogen sein, damit

$$\int d^3 x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = 1 \quad (2.3)$$

für alle Zeiten erfüllt bleibt, denn die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, ist 1 (Normierung).

Anmerkung: Würde in der Gleichung eine Inhomogenität q auftreten, also z.B.

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = D\psi(\mathbf{x}, t) + q \quad ,$$

so hätte man

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int d^3 x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 &= \int d^3 x (\dot{\psi}\psi^* + \psi\dot{\psi}^*) \\ &= \int d^3 x ((D\psi)\psi^* + \psi(D\psi)^*) + \int d^3 x (q\psi^* + \psi q^*) \quad . \end{aligned}$$

Falls D der Differentialoperator der Schrödinger-Gleichung ist, ergibt sich nach dem Gaußschen Integralsatz (\mathbf{j} , Stromdichte; siehe (2.58)–(2.60))

$$= - \int_{\mathcal{O}} d\mathbf{f} \cdot \mathbf{j} + \int d^3x 2\operatorname{Re}\{q\psi^*\} .$$

Der erste Term ist 0, wenn ψ rasch genug abfällt, z.B.: $\psi \in L^2$, jedoch ist der zweite Summand i.a. ungleich Null.

iv) Schließlich sollen die ebenen Wellen

$$\psi(\mathbf{x}, t) = C \cdot \exp\left\{i\left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \frac{p^2}{2m}t\right) / \hbar\right\}$$

Lösungen der Gleichung sein. Für ebene Wellen gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m}\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{i}{\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(\mathbf{x}, t) .$$

Aus den Postulaten (i) bis (iv) erhalten wir also

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(\mathbf{x}, t) . \quad (2.4)$$

Dies ist die *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung* für *freie Teilchen*.

2.3 Superposition von ebenen Wellen

Die ebenen Wellen

$$\psi(\mathbf{x}, t) = C \cdot \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \frac{p^2}{2m}t\right)\right\}$$

haben eine räumliche homogene Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = C^2$. Denken wir uns das Teilchen in eine Box mit Volumen V eingeschlossen, ergibt sich aus der Normierungsforderung $\int_V d^3x C^2 = 1$ für C der Wert $C = 1/\sqrt{V}$.

Lokalisierte Zustände, d.h. solche mit räumlich konzentrierter Ausdehnung, erhalten wir durch Superposition (Überlagerung) ebener Wellen¹:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \underbrace{\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\mathbf{p}) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \frac{p^2}{2m}t\right)\right\}}_{\text{(Dreidimensionales Wellenpaket)}} . \quad (2.5)$$

¹ Wir verzichten manchmal wie in (2.5) auf die Angabe von Integrationsgrenzen. Diese sind dann immer $-\infty$ und $+\infty$.

Besonders einfach werden die Verhältnisse für ein *eindimensionales Gaußsches Wellenpaket*, d.h.

$$\varphi(p) = A \cdot \exp\left\{-\frac{(p - p_0)^2 d^2}{\hbar^2}\right\} \quad (2.6)$$

(Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ist trivial, weil das dreidimensionale Gaußsche Wellenpaket $\exp\left\{-\frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 d^2}{\hbar^2}\right\}$ in drei eindimensionale Gauß-Funktionen faktorisiert.) Zur Berechnung von (2.5) führen wir vorübergehend die Abkürzungen

$$a = \frac{d^2}{\hbar^2} + i \frac{t}{2m\hbar} \quad , \quad b = \frac{d^2 p_0}{\hbar^2} + i \frac{x}{2\hbar} \quad , \quad c = \frac{d^2 p_0^2}{\hbar^2} \quad (2.7)$$

ein, mittels derer (2.5) und (2.6)

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{A}{2\pi\hbar} \int dp \exp\left\{-a\left(p - \frac{b}{a}\right)^2 + \frac{b^2}{a} - c\right\} \\ &= \frac{A}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left\{\frac{b^2}{a} - c\right\} \end{aligned} \quad (2.8)$$

ergeben, wobei wir das bekannte Gauß-Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (2.9)$$

benützten. Im weiteren werden wir uns vornehmlich für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \left(\frac{A}{2\pi\hbar}\right)^2 \frac{\pi}{|a|} \exp\left\{2 \operatorname{Re}\left\{\frac{b^2 - ac}{a}\right\}\right\} \quad (2.10)$$

interessieren. Der Exponent in (2.10) wird

$$2 \operatorname{Re}\{(b^2 - ac)a^*\}/|a|^2 = -(x - vt)^2/2d^2(1 + \Delta^2) \quad \text{mit} \quad (2.11)$$

$$v = \frac{p_0}{m} \quad \text{und} \quad \Delta = \frac{t\hbar}{2md^2} \quad (2.12)$$

Nun können wir unter Verwendung von (2.7), (2.9) und (2.11) den Normierungsfaktor A so festlegen, daß $\int dx |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = 1$, mit dem Ergebnis

$$A = \sqrt[4]{8\pi d^2} \quad (2.13)$$

Damit erhalten wir insgesamt

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1 + \Delta^2)}} \exp\left\{-\frac{(x - vt)^2}{2d^2(1 + \Delta^2)}\right\} \quad (2.14)$$

also auch im Ortsraum eine Gauß-Verteilung. Das Maximum des Wellenpaketes bewegt sich mit der Gruppengeschwindigkeit $v = p_0/m = \partial E/\partial p|_{p_0}$ wie ein klassisches Teilchen, während die einzelnen superponierten ebenen Wellen die Phasengeschwindigkeiten $v_{ph} = E_p/p = p/2m$ besitzen. Die Größe Δ wächst mit der Zeit t ; das bedeutet, daß die Funktion $|\psi|^2$ im Laufe der Zeit flacher wird, daß sie „auseinanderfließt“, ihre Lokalisation also abnimmt.

Ferner interessieren uns Mittelwert und Schwankungsquadrat des Ortes für die vorliegende Wahrscheinlichkeitsdichte (2.14). Der Mittelwert des Ortes berechnet sich zu

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 x dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 (x - vt) + \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 vt = vt \quad .\end{aligned}$$

Das erste Integral verschwindet, da $|\psi(x, t)|^2$ eine gerade Funktion in $(x - vt)$ ist. Für das Schwankungsquadrat erhält man

$$\begin{aligned}\langle \Delta x \rangle^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 (x - vt)^2}{\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2} = d^2(1 + \Delta^2) \quad .\end{aligned}$$

Hier benützen wir (2.9) und deren Ableitung nach α :

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

Also:

$$\text{Ortsmittelwert: } \langle x \rangle = vt \quad (2.15)$$

$$\text{Ortsunschärfe: } \Delta x = d\sqrt{1 + \Delta^2} \quad . \quad (2.16)$$

Um diese Resultate zu veranschaulichen, betrachten wir zwei Beispiele:

(i) Sei das durch ein Gaußsches Wellenpaket beschriebene Teilchen ein makroskopischer Körper der Masse $m = N \cdot m_p \cong 10^{23} \times 10^{-24} \text{ g} = 10^{-1} \text{ g}$. In diesem Falle ist deshalb $\Delta = t\hbar/2md^2 \approx 10^{-26} t/d^2$ (t und d in cgs-Einheiten, Δ dimensionslos). Ein solcher Körper mit anfänglicher Ortsunschärfe $\Delta x = d = 10^{-8} \text{ cm}$ zeigt erst nach 10^{10} sec ein $\Delta = 1$ und damit eine Breite $\Delta x = \sqrt{2} \cdot d$.

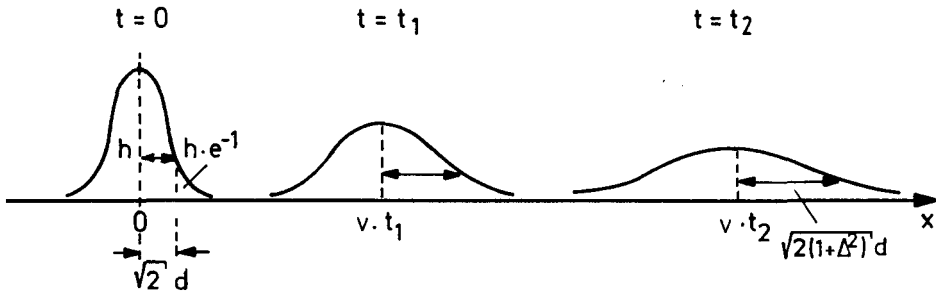


Abb. 2.3. Bewegung und Zerfließen eines Gaußschen Wellenpaketes. Die Halbwertsbreite, bei der die Wellenfunktion auf den Bruchteil e^{-1} abfällt, nimmt mit der Zeit zu

Dieser Wert ist im Vergleich zur Ausdehnung eines makroskopischen Körpers aber immer noch irrelevant.

(ii) Für ein α -Teilchen hingegen ergibt sich:

$$\Delta = (10^{-27} / 2 \cdot 4 \cdot 1.6 \cdot 10^{-24}) \cdot \frac{t}{d^2} \cong 10^{-4} \frac{t}{d^2} .$$

Mit $\Delta x = d = 10^{-11}$ cm zur Zeit $t = 0$ wird $\Delta = 1$ für $t \approx 10^{-18}$ sec. Obwohl diese Zeit sehr kurz ist, hängt es ganz vom Problem ab, ob der Verbreiterung Bedeutung zukommt. So durchmißt zum Beispiel ein α -Teilchen mit einer Geschwindigkeit $v = c/30$ in dieser Zeit eine Strecke von 10^{-9} cm, was sehr viel größer als ein Atomkernradius ($\approx 10^{-12}$ cm) ist. Das bedeutet aber, daß während des Stoßes mit einem Kern die Trajektorie klassisch beschrieben werden kann!

Die zeitliche Entwicklung eines Gaußschen Wellenpaketes ist in Abb. 2.3 skizziert.

2.4 Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Impulsmessung

Nun beschäftigt uns die Frage, welche Wahrscheinlichkeitsdichte die Realisierung bestimmter Impulswerte beschreibt. Im Ortsraum war die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort \mathbf{x} im Volumen d^3x zu finden, gegeben durch $\varrho(\mathbf{x}, t)d^3x = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x$. Entsprechend werde die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen mit Impuls \mathbf{p} in d^3p anzutreffen, dargestellt durch $W(\mathbf{p}, t)d^3p$. Auch hier wird die Gesamtwahrscheinlichkeit auf 1 normiert:

$$\int d^3p W(\mathbf{p}, t) = 1 . \quad (2.17)$$

Drückt man nun in Analogie zu (2.5) $\psi(\mathbf{x}, t)$ durch seine Fourier-Transformierte (siehe Anhang A) $\varphi(\mathbf{p}, t)$ aus, also

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\mathbf{p}, t) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}/\hbar} \quad ,$$

dann bekommt man damit

$$\begin{aligned} & \int d^3 x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 \\ &= \int d^3 x \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3 p' \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} - \mathbf{p}') \cdot \mathbf{x} \right\} \varphi(\mathbf{p}, t) \varphi^*(\mathbf{p}', t) \\ &= \int d^3 p \int \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \varphi(\mathbf{p}, t) \varphi^*(\mathbf{p}', t) \quad , \end{aligned} \quad (2.18)$$

wegen

$$\int d^3 x \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} - \mathbf{p}') \cdot \mathbf{x} \right\} = (2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad .$$

Folglich ergibt sich aus (2.18)

$$\underbrace{\int d^3 x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2}_{\text{(Parsevalsches Theorem der Fourier-Transformation)}} = \int d^3 p \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 \quad . \quad (2.19)$$

(Parsevalsches Theorem der Fourier-Transformation)

Das legt für die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum folgende Definition nahe:

$$W(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 \quad . \quad (2.20)$$

Dies ist auch im Einklang damit, daß für eine ebene Welle mit Impuls \mathbf{p}_0 die Fourier-Transformierte $\varphi(\mathbf{p}, t)$ nur für $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$ verschieden von Null ist.

Kehren wir nun zum Gaußschen Wellenpaket in einer Dimension ((2.5), spezialisiert auf eine Dimension, und (2.6)) zurück. Für diesen speziellen Fall erhält man die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$W(p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot |\varphi(p)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{d}{\hbar} \exp\{-2(p - p_0)^2 \cdot d^2/\hbar^2\} \quad . \quad (2.21)$$

Diese ist zeitunabhängig, da wir freie Teilchen betrachten. Mit (2.21) kann der mittlere Impuls zu

$$\langle p \rangle = \int dp W(p, t) p = \int dp W(p, t) (p - p_0) + \int dp W(p, t) p_0 = p_0$$

berechnet werden, und das zugehörige Schwankungsquadrat lautet

$$(\Delta p)^2 = \langle (p - p_0)^2 \rangle = \int dp W(p, t) (p - p_0)^2 = \left(\frac{\hbar}{2d} \right)^2 \quad .$$

Also:

$$\text{Impulsmittelwert: } \langle p \rangle = p_0 \quad (2.22)$$

$$\text{Impulsunschärfe: } \Delta p = \hbar/2d \quad (2.23)$$

Zusammen mit (2.16) führt dies zu

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \Delta^2} \quad (2.24)$$

Gleichung (2.24) stellt einen Spezialfall der allgemeinen Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$$

dar. Im gegenwärtigen Zusammenhang tritt sie als eine Eigenschaft der Fourier-Transformation zutage und bedeutet, daß eine räumlich weit ausgedehnte Welle einem kleinen Spektrum von Impulswerten entspricht, wohingegen scharfe Wellenpakete nur durch ein breites Band von Fourier-Komponenten konstruiert werden können, d.h. auch kurzwellige Komponenten enthalten. Die allgemeine Herleitung hierzu werden wir an späterer Stelle führen.

2.4.1 Veranschaulichung der Unschärferelation

Wir wollen folgendes Gedankenexperiment zur Ortsbestimmung eines Elektrons anstellen: Das Elektron werde mit Licht der Wellenlänge λ beleuchtet und sein Bild durch ein optisches System auf einen Schirm projiziert. Den vereinfachten prinzipiellen Versuchsaufbau zeigt die Abb. 2.4. Der kleinste Abstand, der mit einem Mikroskop festgestellt werden kann, ist durch sein Auflösungsvermögen $d = \lambda/\sin \varphi$ gegeben. Die Ungenauigkeit der Lokalisation des Elektrons ist deshalb $\Delta x \approx d = \lambda/\sin \varphi$. Diese Unschärfe kann also mit kurzwelligerem Licht verkleinert werden. Nun erfährt das Elektron durch den Zusammenstoß mit dem Photon aber einen Rückstoß. Nehmen wir die Extremfälle der möglichen Wege des Photons, so sehen wir, daß die Unsicherheit der x -Komponenten der Impulse von Elektron und Photon grob

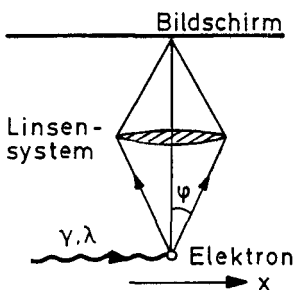


Abb. 2.4. Ortsbestimmung mittels eines Mikroskops

$$\Delta p_x \approx \left(\frac{2\pi}{\lambda} \hbar \right) \cdot \sin \varphi$$

ist. Deshalb erhalten wir

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx 2\pi \hbar \quad .$$

Beim beschriebenen Experiment können Ort und Impuls gleichzeitig prinzipiell nicht genauer bestimmt werden als es diese Beziehung erlaubt.

Zwei Zahlenbeispiele mögen die Unschärferelation illustrieren: Die Unschärferelation gilt auch für makroskopische Körper. Betrachten wir z.B. ein Geschöß der Geschwindigkeit $v = 10^5$ cm/sec (Überschallgeschwindigkeit) und einer Unsicherheit in der Geschwindigkeit von $\Delta v = 10^{-2}$ cm/sec, was einem $\Delta p = m \times 10^{-2}$ cm/sec entspricht. Die Unschärferelation sagt nun, daß die gleichzeitige Ortsbestimmung nur mit einer Unschärfe von

$$\Delta x = (1/m) \times 10^2 \hbar \text{ sec cm}^{-1} \cong (1/m) \times 10^{-25} \text{ g cm}$$

möglich ist, die mit wachsender Masse unbedeutender wird. Selbst bei einer Masse von nur 10^{-6} kg = 10^{-3} g ist $\Delta x \cong 10^{-22}$ cm $\cong 10^{-14}$ Atomradien! Anders hingegen für Elektronen im Atom, für die

$$\Delta p \cong mv \cong 10^{-27} \times 10^{10} / 137 \text{ g cm/sec} \quad \text{und} \quad \Delta x \cong a \cong 10^{-8} \text{ cm}$$

(a : Bohrscher Radius) ist, was an die Grenze des durch die Unschärferelation Erlaubten stößt. Da die angegebenen Werte den Dimensionen der untersuchten Effekte entsprechen, haben im atomaren Bereich die Unschärfen erhebliche Bedeutung.

2.4.2 Impuls im Ortsraum

Wie wir sahen, kann man Impulsmittelwerte, -unschärfen etc. im Impulsraum mit Hilfe der in (2.20) definierten Wahrscheinlichkeitsdichte $W(\mathbf{p}, t)$ bestimmen. Lassen sich diese auch im Ortsraum berechnen? Betrachten wir dazu den uns bekannten Mittelwert des Impulses

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \varphi(\mathbf{p}, t)^* \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}, t) \quad . \quad (2.25)$$

Für $\varphi(\mathbf{p}, t)$ wird die Fourier-Transformierte eingesetzt und wir erhalten

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \int d^3 x' e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}' / \hbar} \psi^*(\mathbf{x}', t) \mathbf{p} \int d^3 x e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} / \hbar} \psi(\mathbf{x}, t) \\ &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \int d^3 x' e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}' / \hbar} \psi^*(\mathbf{x}', t) \int d^3 x \left[-\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} / \hbar} \right] \psi(\mathbf{x}, t) \end{aligned}$$

$$= \int d^3 x \int d^3 x' \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \psi^*(\mathbf{x}', t) \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\mathbf{x}, t) \right) \cdot \int d^3 p \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} \right\} .$$

In der vorhergehenden Zeile haben wir unter der Voraussetzung, daß $\psi(\mathbf{x})$ im Unendlichen stark genug abfällt, daß die Randterme also Null sind, partiell integriert. Benützen wir noch, daß das letzte Integral gleich $(2\pi\hbar)^3 \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ ist, dann finden wir schließlich

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3 x \psi^*(\mathbf{x}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\mathbf{x}, t) . \quad (2.26)$$

Wegen dieses Zusammenhanges bezeichnet man $(\hbar/i)\vec{\nabla}$ als den Impulsoperator im Ortsraum:

$$\mathbf{p} \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad \text{Impulsoperator im Ortsraum} . \quad (2.27)$$

2.4.3 Operatoren und Skalarprodukt

Im vorhergehenden Abschnitt ist uns der erste Fall dafür begegnet, daß in der Quantenmechanik physikalische Größen durch Operatoren dargestellt werden. Aus diesem Grund wollen wir hier einige Eigenschaften solcher Objekte zusammenstellen. Wir legen den Raum der quadratintegrablen Funktionen L^2 (wegen der Normierungsbedingung) zugrunde.

Definition. Ein *Operator* A ist definiert durch eine Vorschrift so, daß für $\psi(\mathbf{x}) \in L^2$ folgt:

$$A\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}) \in L^2 .$$

Beispiele:

$$A\psi = \psi^2 + \frac{\partial}{\partial x_i} \psi \quad , \quad A\psi = e^\psi \psi \quad (\text{nicht linear}) .$$

Definition. A heißt *linearer Operator*, wenn mit $A\psi_1 = \varphi_1$ und $A\psi_2 = \varphi_2$ gilt:

$$A(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad , \quad (2.28)$$

wobei c_1, c_2 komplexe Zahlen sind.

Beispiele linearer Operatoren sind:

$$x_i \quad , \quad \frac{\partial}{\partial x_i} \quad , \quad \vec{\nabla}^2 \quad , \quad \frac{\partial}{\partial t} \quad , \quad f(\mathbf{x}, t) \quad \text{als Multiplikator} .$$

Mit linearen Operatoren kann man gewisse Operationen ausführen, durch die man wieder lineare Operatoren erhält:

- Multiplikation mit einer Zahl c ergibt den Operator cA : $cA\psi := c(A\psi)$
- Summe zweier Operatoren $A + B$: $(A + B)\psi := A\psi + B\psi$ (2.29)
- Produkt zweier Operatoren AB : $AB\psi := A(B\psi)$.

Zwei spezielle Operatoren sind der

- Einheitsoperator 1 $1\psi = \psi$
- und der (2.30)
- Nulloperator 0 $0\psi = 0$.

Es gilt:

$$A1 = 1A = A \quad , \quad 0A = A0 = 0 \quad .$$

Im allgemeinen sind Operatoren nicht kommutativ $AB \neq BA$, d.h. $AB\psi \neq BA\psi$.

Definition. *Kommutator* $[A, B]$: A, B seien Operatoren; dann ist der Kommutator durch

$$[A, B] = AB - BA \quad . \quad (2.31)$$

definiert.

Beispiele:

$$\begin{aligned} \left[x_i, \frac{\partial}{\partial x_j} \right] \psi &= \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} x_i \right) \psi = x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \psi - \delta_{ij} \psi - x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \psi = -\delta_{ij} \psi \\ &\rightarrow \left[x_i, \frac{\partial}{\partial x_j} \right] = -\delta_{ij} \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \left[f(\mathbf{x}), \frac{\partial}{\partial x_j} \right] \psi &= f \frac{\partial}{\partial x_j} \psi - \left(\frac{\partial}{\partial x_j} f \right) \psi - f \frac{\partial}{\partial x_j} \psi = - \left(\frac{\partial}{\partial x_j} f \right) \cdot \psi \\ &\rightarrow \left[f(\mathbf{x}), \frac{\partial}{\partial x_j} \right] = - \frac{\partial}{\partial x_j} f(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$[x_i, x_j] = 0 \quad (\text{Reelle Zahlen sind vertauschbar.})$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial x_j} \right] = 0 \quad (\text{Reihenfolge der Ableitungen für } \psi \in L^2 \text{ ist vertauschbar.})$$

Die grundlegenden Kommutatoren der Orts- und Impulsoperatoren sind also

$$[x_i, x_j] = 0 \quad ; \quad \left[\frac{\hbar}{i} \partial_i, \frac{\hbar}{i} \partial_j \right] = 0 \quad ; \quad \left[x_i, \frac{\hbar}{i} \partial_j \right] = i\hbar \delta_{ij} . \quad (2.34)$$

Verschwindet der Kommutator zweier Operatoren, sagt man: „Die beiden Operatoren kommutieren (vertauschen)“. Gleichung (2.34) zeigt, daß gleiche Orts- und Impulskomponenten nicht vertauschen, verschiedene hingegen schon. Man nennt x_j und $p_j = -i\hbar\partial_j$ kanonische Variable und (2.34) kanonische Vertauschungsrelationen. In L^2 definiert man ein Skalarprodukt. Seien $\varphi(\mathbf{x})$ und $\psi(\mathbf{x})$ beliebige Funktionen aus L^2 :

Definition. *Skalarprodukt* (φ, ψ) : Das Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen ψ und φ ist durch

$$(\varphi, \psi) := \int d^3x \varphi^*(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) \quad (2.35)$$

definiert. Das Skalarprodukt besitzt folgende *Eigenschaften*:

$$(\varphi, \psi)^* = (\psi, \varphi) \quad (2.36a)$$

$$(\varphi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\varphi, \psi_1) + c_2(\varphi, \psi_2) \quad (2.36b)$$

$$(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \psi) = c_1^*(\varphi_1, \psi) + c_2^*(\varphi_2, \psi) \quad (2.36c)$$

(Das Skalarprodukt ist linear im 2. Faktor und antilinear im 1. Faktor.)

Weiters gilt:

$$(\varphi, \varphi) \geq 0 \quad ; \quad \text{und somit} \quad (\varphi, \varphi) = 0 \Leftrightarrow \varphi \equiv 0 . \quad (2.37)$$

Operatoren im Skalarprodukt:

$$(\varphi, A\psi) = \int d^3x \varphi^*(\mathbf{x})A\psi(\mathbf{x}) . \quad (2.38)$$

Definition. A^\dagger heißt „zu A adjungierter Operator“, wenn gilt

$$(A^\dagger\varphi, \psi) = (\varphi, A\psi) \quad , \quad \text{d.h.} \quad (2.39)$$

$$\int d^3x (A^\dagger\varphi)^*\psi = \int d^3x \varphi^*A\psi \quad (2.40)$$

für beliebige φ und ψ .

Definition. Der Operator A heißt *hermitesch* (auch selbstadjungiert), wenn $A^\dagger = A$.

Aus der Definition (2.39) folgt

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger . \quad (2.41)$$

Für den späteren Gebrauch führen wir die folgenden Identitäten an:

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad (2.42)$$

$$[A, B]^\dagger = [B^\dagger, A^\dagger] \quad , \quad (2.43)$$

und erwähnen auch die Baker-Hausdorff-Identität

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2!}[A, [A, B]] + \dots \quad , \quad \text{wobei} \quad (2.44)$$

$$e^A \equiv \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} A^\nu \quad (2.45)$$

durch die Potenzreihe definiert ist.

Falls der Kommutator zweier Operatoren A und B mit diesen kommutiert, d.h. $[[A, B], A] = [[A, B], B] = 0$ ist, so gilt

$$e^A e^B = e^B e^A e^{[A, B]} \quad \text{und} \quad (2.46)$$

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-[A, B]/2} \quad . \quad (2.47)$$

2.5 Korrespondenzprinzip und Schrödinger-Gleichung

2.5.1 Korrespondenzprinzip

Wir hatten in Abschn. 2.4.2 gefunden, daß zur Berechnung des Impulsmittelwertes im Ortsraum das Skalarprodukt $(\psi, -i\hbar\vec{\nabla}\psi)$ gebildet werden muß. Weiterhin sehen wir, daß die Anwendung des Operators $-i\hbar\vec{\nabla}$ auf eine ebene Welle $\psi(\mathbf{x}) = C \cdot \exp\{i(\mathbf{p}' \cdot \mathbf{x} - Et)/\hbar\}$ mit Wellenzahl \mathbf{p}'/\hbar gerade \mathbf{p}' mal der ebenen Welle ergibt. Also ist der physikalischen Größe *Impuls* \mathbf{p} in der Quantenmechanik der Operator $-i\hbar\vec{\nabla}$ zuzuordnen. Ganz entsprechend kann man auch mit der Energie E verfahren. Daraus ergeben sich die Zuordnungen oder Korrespondenzen:

$$\begin{aligned} \text{Impuls } \mathbf{p} &\longrightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \\ \text{Energie } E &\longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Inwieweit können wir klassischen Beziehungen auf Grund dieser Korrespondenz quantenmechanische zuordnen? Folgt beispielsweise aus der klassischen Energie-Impuls-Beziehung für freie Teilchen $E = \mathbf{p}^2/2m$ die Relation

$$i\hbar(\partial/\partial t) = -(\hbar^2/2m)\vec{\nabla}^2 \quad ?$$

Dies gilt sicher nicht als Operatoridentität, sondern nur in Anwendung auf eine Klasse von Zuständen, d.h.:

$$E = \mathbf{p}^2/2m \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi .$$

Dies ist aber gerade die Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen (2.4). Aus der klassischen Energie-Impuls-Beziehung, also der klassischen Hamilton-Funktion für freie Teilchen, haben wir die Schrödinger-Gleichung freier Teilchen erhalten.

Dies führt uns zum quantenmechanischen *Korrespondenzprinzip*: Den physikalischen Größen sind in der Quantenmechanik Operatoren zugeordnet. Den klassischen Relationen entsprechen quantenmechanische Relationen.² Damit kann auf Grund der klassischen Hamilton-Funktion die Schrödinger-Gleichung aufgestellt werden. Dies wollen wir sofort untersuchen und verwenden, um nun die quantenmechanische Bewegungsgleichung in einem Potential herzuleiten, indem wir von der Hamilton-Funktion $\mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{x})$ ausgehen.

Die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im Potential $V(\mathbf{x})$ ergibt sich wie folgt. Die Zuordnung

$$E = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{x}) \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}, t)$$

ergibt die *Schrödinger-Gleichung eines Teilchens im Potential $V(\mathbf{x})$*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.49)$$

mit dem *Hamilton-Operator*

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\mathbf{x}) . \quad (2.50)$$

2.5.2 Postulate der Quantentheorie

In einer vorläufigen Formulierung der bisher entwickelten Theorie liegen der Quantenmechanik folgende Postulate zugrunde, die in Abschn. 2.9.4 kompakter zusammengefaßt werden:

1. Der Zustand eines Systems wird durch eine Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ beschrieben; $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Teilchen zur Zeit t am Ort \mathbf{x} im Volumenelement d^3x zu finden.
2. Den Meßgrößen (Observablen) der klassischen Physik entsprechen in der Quantenmechanik Operatoren A, B, \dots
3. Die Mittelwerte der Operatoren sind im Zustand $\psi(\mathbf{x}, t)$ gegeben durch

$$\langle A \rangle = \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}, t) A \psi(\mathbf{x}, t) .$$

² In dieser Verwendung des Begriffes *Korrespondenzprinzip* weichen wir von der traditionell üblichen ab. Traditionell versteht man unter dem *Bohrschen Korrespondenzprinzip* die Aussage, daß für große Quantenzahlen quantenmechanische Gesetzmäßigkeiten in klassische übergehen müssen.

4. Die Zeitentwicklung der Zustände wird durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H \psi(\mathbf{x}, t) \quad \text{mit} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\mathbf{x}) \quad .$$

Ergänzungen:

- i) Ist der klassischen Größe a der Operator A zugeordnet, dann gilt für die Potenzen: $a^2 \rightarrow A^2$, $a^3 \rightarrow A^3$, etc.
- ii) Wie wir später sehen werden, müssen die den Observablen entsprechenden Operatoren hermitesch sein.
- iii) Daß $|\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 / (2\pi\hbar)^3$ die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum (d.h. für Impulsmessungen) ist, folgt aus (2) und (3), wie wir in Abschn. 2.9 sehen werden.

2.5.3 Mehrteilchensysteme

Wir suchen schließlich noch die Schrödinger-Gleichung für ein System aus N Teilchen. Der Zustand dieses N -Teilchen-Systems werde durch die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ beschrieben, wobei \mathbf{x}_i die Koordinaten des i -ten Teilchens sind. $|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)|^2 d^3x_1 d^3x_2 \dots d^3x_N$ ist dann die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen i zur Zeit t am Ort \mathbf{x}_i im Volumen d^3x_i ($i = 1, 2, \dots, N$) zu finden.

Aus der klassischen Energie

$$E = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m_N} + V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

lesen wir mittels des Korrespondenzprinzips die Schrödinger-Gleichung für das N -Teilchen-System ab:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t) \\ = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \vec{\nabla}_1^2 - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_N} \vec{\nabla}_N^2 + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \right] \psi \quad . \end{aligned} \quad (2.51)$$

Hier bedeutet $\vec{\nabla}_i$, $i = 1, \dots, N$, den Nabla-Operator bezüglich \mathbf{x}_i .

2.6 Das Ehrenfestsche Theorem

Die klassische Newtonsche Mechanik muß als Grenzfall in der Quantenmechanik enthalten sein. Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, in welchem Sinn dies der Fall ist.

Wir gehen von der Schrödinger-Gleichung und der dazu konjugiert komplexen Gleichung aus:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi \quad (2.52a)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = H\psi^* \quad (2.52b)$$

Für einen linearen Operator A ist der Mittelwert (= Erwartungswert) im Zustand ψ definiert durch

$$\langle A \rangle = \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}, t) A\psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.53)$$

Dieser ändert sich mit der Zeit wie folgt:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \int d^3x (\dot{\psi}^* A\psi + \psi^* \frac{\partial A}{\partial t} \psi + \psi^* A\dot{\psi}) \quad .$$

Mit den Gleichungen (2.52a,b) ergibt sich daraus

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (2.54)$$

Bemerkungen:

(i) *Hermitizität von H* : Unter der Voraussetzung, daß die Wellenfunktionen ψ und φ im Unendlichen verschwinden, erhält man durch zweimalige partielle Integration

$$\int d^3x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi \right)^* \varphi = \int d^3x \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \varphi \right) \quad .$$

Da der Operator $V(\mathbf{x})$ nur vom Ort abhängt, gilt: $\int d^3x (V\psi)^* \varphi = \int d^3x \psi^* V\varphi$.

(ii) *Vergleich mit der klassischen Mechanik*: In der klassischen Mechanik gilt in generalisierten Impuls-Orts-Koordinaten p und q die Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} f(p, q, t) = \{H, f\} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad ,$$

wobei die Poisson-Klammer wie folgt definiert ist:

$$\{g, f\} = \frac{\partial g}{\partial p} \frac{\partial f}{\partial q} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial q} \quad .$$

Der Poisson-Klammer der klassischen Mechanik entspricht offenbar in der Quantenmechanik der Kommutator multipliziert mit i/\hbar .

(iii) *Berechnung der wichtigsten Kommutatoren:*

$$[H, x_i] = \left[\sum_j \frac{p_j^2}{2m}, x_i \right] = \frac{2}{2m} \sum_j p_j \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} = \frac{-i\hbar p_i}{m} \quad . \quad (2.55a)$$

Hier verwendeten wir (2.42); ebenso folgt mit (2.33)

$$[H, p_i] = \left[V(\mathbf{x}), \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i} \right] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x_i} \quad . \quad (2.55b)$$

(iv) *Anwendung auf \mathbf{x} und \mathbf{p} :* Führt man die Kraft $\mathbf{K}(\mathbf{x}) = -\vec{\nabla}V(\mathbf{x})$ ein, so erhält man aus (2.54) mittels der Kommutatoren (2.55a,b):

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{x} \rangle = \frac{1}{m} \langle \mathbf{p} \rangle \quad (2.56a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = -\langle \vec{\nabla}V(\mathbf{x}) \rangle = \langle \mathbf{K}(\mathbf{x}) \rangle \quad . \quad (2.56b)$$

Kombiniert man die beiden Gleichungen, erhält man das Analogon zur Newtonschen Bewegungsgleichung:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{x} \rangle = \langle \mathbf{K}(\mathbf{x}) \rangle \quad . \quad (2.57)$$

Dies und allgemeiner (2.54) bilden das *Ehrenfestsche Theorem*: “Die klassischen Gleichungen gelten für die Mittelwerte.” Das bedeutet jedoch noch nicht, daß die Mittelwerte $\langle \mathbf{x} \rangle$ und $\langle \mathbf{p} \rangle$ den klassischen Bewegungsgleichungen genügen. Damit letzteres der Fall ist, muß man den Mittelwert der Kraft

$$\langle \mathbf{K}(\mathbf{x}) \rangle = \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}, t) \mathbf{K}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t)$$

durch seinen Wert $\mathbf{K}(\langle \mathbf{x} \rangle)$ and der Stelle $\langle \mathbf{x} \rangle$ ersetzen können. Um ein Kriterium für die Gültigkeit einer solchen Näherung zu erhalten, entwickeln wir die Kraft \mathbf{K} um den Mittelwert $\langle \mathbf{x} \rangle$:

$$K_i(\mathbf{x}) = K_i(\langle \mathbf{x} \rangle) + (x_j - \langle x_j \rangle) K_{i,j}(\langle \mathbf{x} \rangle) + \frac{1}{2} (x_j - \langle x_j \rangle)(x_l - \langle x_l \rangle) K_{i,jl}(\langle \mathbf{x} \rangle) + \dots \quad ,$$

wobei $f_{i,j} \equiv \partial f_i / \partial x_j$ und über doppelt auftretende Indizes summiert wird. Da $\langle (x_j - \langle x_j \rangle) \rangle = 0$ ist, gilt

$$\langle K_i(\mathbf{x}) \rangle = K_i(\langle \mathbf{x} \rangle) + \frac{1}{2} \langle (x_j - \langle x_j \rangle)(x_l - \langle x_l \rangle) \rangle K_{i,jl} + \dots \quad .$$

Dieses Vorgehen ist also exakt, wenn die zweite und höhere Ableitungen der Kraft verschwinden (so z.B. bei freien Teilchen oder beim harmonischen Oszillator). Es ist näherungsweise gültig, wenn das Wellenpaket so lokalisiert ist, daß sich $\mathbf{K}(\mathbf{x})$ im Bereich seiner Ausdehnung nur langsam verändert, wenn also

$$\frac{(\Delta x_j)^2 K_{i,jj}}{K_i} \ll 1 \quad ,$$

wobei wir der Kürze halber noch voraussetzen, daß die Wellenfunktion symmetrisch um den Mittelwert sei, $\langle (x_j - \langle x_j \rangle)(x_l - \langle x_l \rangle) \rangle = \delta_{jl} (\Delta x_j)^2$.

2.7 Die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

Die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte (2.2) ergibt sich auf Grund der Gleichungen (2.52a,b) zu

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(\mathbf{x}, t) = \dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi} = \frac{1}{-i\hbar} (H\psi^*)\psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* (H\psi) \quad .$$

Da die Terme mit $V(\mathbf{x})$ wegfallen, erhält man

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(\mathbf{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [(\vec{\nabla}^2 \psi^*)\psi - \psi^*(\vec{\nabla}^2 \psi)] \quad . \quad (2.58)$$

Wir definieren die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\vec{\nabla}\psi) - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi] \quad . \quad (2.59)$$

Damit folgt aus (2.58) die *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(\mathbf{x}, t) + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = 0 \quad . \quad (2.60)$$

Ihre Darstellung in integraler Form erhält man mittels des Gaußschen Integralsatzes für ein beliebiges festes Volumen V mit Oberfläche O

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3x \varrho(\mathbf{x}, t) = - \int_O d\mathbf{f} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) \quad . \quad (2.61)$$

Anmerkung: Nun können wir zeigen, daß die Norm der Wellenfunktion zeitlich konstant bleibt, indem wir in (2.61) das Volumen gegen unendlich gehen lassen. Eine normierbare Wellenfunktion muß im Unendlichen stärker als $1/|\mathbf{x}|$ abfallen, damit das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte endlich ist. Mit (2.59) folgt

$$\lim_{|\mathbf{x}| \rightarrow \infty} |\mathbf{j}| < \frac{1}{|\mathbf{x}|^3} \quad ,$$

und somit für eine Kugel, deren Radius R wir gegen unendlich gehen lassen:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left| \int_O d\mathbf{f} \cdot \mathbf{j} \right| < \lim_{R \rightarrow \infty} \int d\Omega R^2 \frac{1}{R^3} = 0 \quad .$$

Es gilt also

$$\frac{d}{dt} \int d^3x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = 0 \quad ,$$

womit gezeigt ist, daß die Normierung auf 1 sich mit der Zeit nicht ändert.

2.8 Stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung, Eigenwertgleichungen

2.8.1 Stationäre Zustände

Unter der Voraussetzung, daß H zeitunabhängig ist, kann man die Schrödinger-Gleichung durch Separation in einen zeitabhängigen und einen ortsabhängigen Teil lösen:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = f(t)\psi(\mathbf{x}) \quad . \quad (2.62)$$

Die Schrödinger-Gleichung ergibt dann

$$\frac{1}{f(t)} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{x})} H\psi(\mathbf{x}) \quad .$$

Da die linke Seite nur von t , die rechte nur von \mathbf{x} abhängt, müssen beide gleich einer Konstanten sein, die wir E nennen. Somit ergibt sich für $f(t)$ die Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E f(t) \quad (2.63)$$

mit der Lösung

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad . \quad (2.64)$$

Für den ortsabhängigen Anteil erhalten wir entsprechend

$$H\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad . \quad (2.65)$$

Diese Gleichung nennt man *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung*.

Bemerkungen:

- i) Die Zustände $\psi(\mathbf{x}, t) = \exp\{-iEt/\hbar\}\psi(\mathbf{x})$ heißen *stationäre Zustände*, da die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{x})|^2$ zeitunabhängig sind.
- ii) Die Bedingung der Normierbarkeit ($\int d^3x |\psi(\mathbf{x})|^2 < \infty$) wird die zulässigen Werte der Energie E einschränken.

2.8.2 Eigenwertgleichungen

Gleichung (2.65) ist eine Eigenwertgleichung. Wir wollen solche nun allgemein diskutieren.

ψ ist Eigenfunktion zum Operator A mit Eigenwert a , wenn gilt:

$$A\psi = a\psi \quad . \quad (2.66)$$

Diese Gleichung nennt man Eigenwertgleichung. Im folgenden ist vorausgesetzt, daß der Operator A hermitesch ist.

Theorem 1. Eigenwerte von hermiteschen Operatoren sind reell.

Beweis:

Aus (2.66) folgt

$$(\psi, A\psi) = (\psi, a\psi) = a(\psi, \psi) \quad .$$

Die komplex konjugierte Gleichung ist

$$(A\psi, \psi) = (a\psi, \psi) = a^*(\psi, \psi) \quad .$$

Da A hermitesch ist, gilt $(A\psi, \psi) = (\psi, A\psi)$, und wir finden, indem wir die Differenz der beiden Gleichungen nehmen:

$$0 = (a - a^*)(\psi, \psi) \Rightarrow a = a^* \quad . \quad (2.67)$$

Allen Meßgrößen (Observablen) müssen hermitesche Operatoren zugeordnet sein, damit die Mittelwerte und – wie in Abschn. 2.9 gezeigt wird – die Meßwerte reell sind. Tatsächlich sind die uns bisher begegneten Operatoren H , p und x hermitesch.

Theorem 2. Eigenfunktionen hermitescher Operatoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

Beweis:

Wir gehen von den beiden Eigenwertgleichungen

$$A\psi_m = a_m\psi_m \quad \text{und} \quad A\psi_n = a_n\psi_n$$

aus. Nun bilden wir das Skalarprodukt der zweiten Gleichung mit ψ_m , benützen die Hermitizität von A und setzen die erste Eigenwertgleichung ein.

$$a_n(\psi_m, \psi_n) = (\psi_m, A\psi_n) = (A\psi_m, \psi_n) = a_m(\psi_m, \psi_n) \quad .$$

Daraus folgt

$$0 = (a_n - a_m)(\psi_m, \psi_n) \quad .$$

$$\text{Für } a_n \neq a_m \text{ gilt somit : } (\psi_m, \psi_n) = 0 \quad . \quad (2.68)$$

Wenn zu einem Eigenwert mehrere Eigenfunktionen gehören (Entartung), kann man wie folgt orthogonalisieren: Wir definieren

$$(\psi_m, \psi_n) = C_{mn} \quad \text{mit} \quad C_{mn}^* = C_{nm} \quad . \quad (2.69)$$

Die hermitesche Matrix C kann, wie aus der linearen Algebra bekannt, durch eine unitäre Transformation U auf Diagonalform $C^D = U^\dagger C U$ gebracht werden. Für diese Transformation folgt aus (2.69)

$$\sum_{m,n} (U_{m\alpha} \psi_m, \psi_n U_{n\beta}) = \sum_{m,n} U_{m\alpha}^* C_{mn} U_{n\beta} = C_\alpha^D \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (2.70)$$

Nun führen wir die neuen Funktionen $\varphi_\beta = \sum_n \psi_n U_{n\beta}$ ein, die nach (2.70) orthogonal sind. Mit

$$\varphi_\alpha \longrightarrow \varphi_\alpha / (\varphi_\alpha, \varphi_\alpha)^{1/2}$$

kann man sie auf 1 normieren.

Somit können die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators immer so gewählt werden, daß die *Orthogonalitätsrelation*

$$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn} \quad (2.71)$$

erfüllt ist. Darüber hinaus erfüllen die Eigenfunktionen der von uns betrachteten Operatoren die *Vollständigkeitsrelation*

$$\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \delta(x - x') \quad . \quad (2.72)$$

Die ψ_n bilden also ein *vollständiges Orthonormalsystem*. Daraus folgt die Entwickelbarkeit (Darstellung) eines allgemeinen Zustandes $\psi(x)$:

$$\psi(x) = \int dx' \delta(x - x') \psi(x') = \sum_n \int dx' \psi_n(x) \psi_n^*(x') \psi(x') \quad ,$$

also

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad \text{mit} \quad (2.73)$$

$$c_n = (\psi_n, \psi) \quad . \quad (2.74)$$

2.8.3 Entwicklung nach stationären Zuständen

Orthogonalität und Vollständigkeit gelten insbesondere für die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators, d.h. für die stationären Zustände ψ_n :

$$H \psi_n = E_n \psi_n \quad (2.75)$$

$$\psi_n(\mathbf{x}, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\mathbf{x}) \quad . \quad (2.76)$$

Die E_n und ψ_n heißen Energieeigenwerte und Energieeigenfunktionen. Für die Lösung der Schrödinger-Gleichung $\psi(\mathbf{x}, t)$ gilt zur Zeit $t = 0$ die Entwicklung (2.73). Nun kennen wir den Zeitverlauf der einzelnen $\psi_n(\mathbf{x}, t)$ und finden für die Summe

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\mathbf{x}) \quad \text{mit } c_n = (\psi_n, \psi(t=0)) \quad . \quad (2.77)$$

Man kann leicht nachkontrollieren, daß dieses $\psi(\mathbf{x}, t)$ tatsächlich eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ist:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) &= \sum_n E_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\mathbf{x}) \\ &= H \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\mathbf{x}) = H \psi(\mathbf{x}, t) \quad . \end{aligned}$$

2.9 Physikalische Bedeutung der Eigenwerte eines Operators

Gegeben sei ein Operator A mit einem vollständigen Orthonormalsystem von Eigenfunktionen ψ_m zu Eigenwerten a_m und eine Wellenfunktion

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_m c_m \psi_m(\mathbf{x}) \quad . \quad (2.78)$$

Welche physikalische Bedeutung haben die Eigenwerte a_m und die Entwicklungskoeffizienten c_m ? Um diese Frage zu klären, wollen wir zunächst einige wahrscheinlichkeitstheoretische Begriffe einführen.

2.9.1 Einige wahrscheinlichkeitstheoretische Begriffe

X sei eine Zufallsvariable, die Werte x annimmt, und $w(x)dx$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zufallsvariable einen Wert im Intervall $[x, x + dx]$ annimmt.

Definition 1

$$m_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^n w(x) dx = \langle X^n \rangle \quad (2.79)$$

heißt n -tes Moment der Verteilung $w(x)$.

Definition 2

$$\chi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix\tau} w(x) dx \quad (2.80)$$

heißt *charakteristische Funktion*.

$\chi(\tau)$ ist die Fourier-Transformierte von $w(x)$. Durch Umkehrung der Transformation erhält man

$$w(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi} e^{ix\tau} \chi(\tau) \quad (2.81)$$

Die Entwicklung der Exponentialfunktion in (2.80) ergibt mit der Definition (2.79)

$$\chi(\tau) = \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \tau^n m_n \quad (2.82)$$

Kennt man alle Momente, so kann man durch Einsetzen von (2.82) in (2.81) $w(x)$ bestimmen.

2.9.2 Anwendung auf Operatoren mit diskreten Eigenwerten

i) Das System befinde sich in einem Eigenzustand ψ_m . Dann ist

$$\langle A^n \rangle = (\psi_m, A^n \psi_m) = (a_m)^n \quad \text{und somit} \quad (2.83)$$

$$\chi(\tau) = \sum_n \frac{(-i)^n \tau^n (a_m)^n}{n!} = e^{-i\tau a_m} \quad (2.84)$$

$w(a)da$ sei die Wahrscheinlichkeit dafür, daß A Werte im Intervall $[a, a + da]$ annimmt. Dann gilt nach (2.81)

$$w(a) = \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{ia\tau} e^{-i\tau a_m} = \delta(a - a_m) \quad (2.85)$$

d.h. man mißt mit Sicherheit den Wert a_m .

ii) Das System befinde sich im Zustand $\psi = \sum c_m \psi_m$. Die unter (i) berechneten Größen ergeben sich jetzt zu:

$$\begin{aligned} \langle A^n \rangle &= (\psi, A^n \psi) = \left(\sum_m c_m \psi_m, A^n \sum_{m'} c_{m'} \psi_{m'} \right) \\ &= \sum_m \sum_{m'} c_m^* c_{m'} (\psi_m, A^n \psi_{m'}) \\ &= \sum_m \sum_{m'} c_m^* c_{m'} (a_{m'})^n \delta_{mm'} \end{aligned}$$

$$\langle A^n \rangle = \sum_m |c_m|^2 (a_m)^n \quad (2.86)$$

$$\chi(\tau) = \sum_m |c_m|^2 e^{-i\tau a_m} \quad (2.87)$$

$$w(a) = \sum_m |c_m|^2 \delta(a - a_m) \quad (2.88)$$

Aus (2.88) erkennt man: Man mißt einen der Eigenwerte a_m . Die Wahrscheinlichkeit, a_m zu messen, ist $|c_m|^2$. (So sind zum Beispiel die möglichen Meßwerte der Energie die Energieeigenwerte E_n , und die Entwicklungskoeffizienten in (2.77) bestimmen die Meßwahrscheinlichkeit $|c_n|^2$.)

Wie ist nun der Zustand, nachdem ein bestimmtes Meßergebnis erreicht wurde? Nach einer Messung mit dem Ergebnis a_m muß sich das System im Eigenzustand ψ_m befinden, denn eine wiederholte Messung muß das gleiche Resultat liefern. Wenn das System vor der Messung nicht in einem Eigenzustand der Observablen war, ändert die Messung den Zustand! Daß eine Messung den Zustand des Systems ändern kann, hatten wir schon in Abschn. 2.4.1 gesehen.

Wenn die Wellenfunktion nach der Messung genau bekannt ist, und nicht durch diese noch in unkontrollierbarer Weise weiter verändert wird, nennt man dies auch eine ideale Messung. Nach einer idealen Messung befindet sich das System in einem Eigenzustand zum Operator der gemessenen Größe.

2.9.3 Anwendung auf Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum

Wir betrachten als Beispiel für einen Operator mit kontinuierlichem Spektrum den Impuls p (eindimensional). Durch Integrieren der Eigenwertgleichung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_p(x) = p \psi_p(x) \quad (2.89)$$

erhält man für die *Impulseigenfunktionen* die uns immer wieder begegnenden ebenen Wellen

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{ipx/\hbar} \quad (2.90)$$

Die $\psi_p(x)$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem, wobei die Summe über den diskreten Index n in (2.72) durch ein Integral über p und das Kronecker- δ in (2.71) durch eine Diracsche δ -Funktion zu ersetzen sind:

Orthogonalitätsrelation

$$\int dx \psi_p^*(x) \psi_{p'}(x) = \delta(p - p') \quad (2.91)$$

Vollständigkeitsrelation

$$\int dp \psi_p^*(x') \psi_p(x) = \delta(x - x') \quad (2.92)$$

Die Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion nach Impulseigenfunktionen (Fourier-Transformation) lautet

$$\psi(x) = \int dp' \frac{\varphi(p')}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{\exp\{ip'x/\hbar\}}{\sqrt{2\pi\hbar}} . \quad (2.93)$$

Vergleichen wir mit den Formeln für ein diskretes Spektrum, ergeben sich die Ersetzungen

$$c_m \rightarrow (2\pi\hbar)^{-1/2} \varphi(p') \quad \sum_m \rightarrow \int dp' . \quad (2.94)$$

Führt man dies in die Resultate des vorherigen Abschnitts ein, folgt aus (2.88) für die Wahrscheinlichkeitsdichte des Impulses

$$w(p) = \int dp' \left| \frac{\varphi(p')}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right|^2 \delta(p - p') \quad \text{oder}$$

$$w(p) = \frac{|\varphi(p)|^2}{2\pi\hbar} . \quad (2.95)$$

Wie schon angekündigt, ist der in der Entwicklung unseres Begriffssystems als Zwischenhypothese (2.20) eingeführte Ausdruck für $W(p)$ kein separates Axiom, sondern eine Folge der Operatorform für den Impuls.

Nun betrachten wir noch die *Ortseigenfunktionen*

$$\psi_\xi(x) = \delta(x - \xi) , \quad (2.96)$$

die offensichtlich

$$x\psi_\xi(x) = \xi\psi_\xi(x) \quad (2.97)$$

erfüllen. $\psi_\xi(x)$ ist scharf im Ort ξ lokalisiert. Auch dies sind Eigenfunktionen mit kontinuierlichem Spektrum; sie erfüllen folgende Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelationen:

$$(\psi_\xi, \psi_{\xi'}) = \delta(\xi - \xi') \quad (2.98)$$

$$\int d\xi \psi_\xi(x) \psi_\xi(x') = \delta(x - x') . \quad (2.99)$$

Nun gilt offensichtlich

$$\psi(x) = \int d\xi \psi(\xi) \psi_\xi(x) , \quad (2.100)$$

also ist die Ortswellenfunktion gerade der Entwicklungskoeffizient in der Entwicklung nach Ortseigenfunktionen. Es folgt, daß $|\psi(\xi)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Ort ξ ist.

In vielen Fällen besteht das Spektrum eines Operators aus einem diskreten (Eigenwerte a_n , Eigenfunktionen ψ_n) und einem kontinuierlichen (Eigenwerte

a , Eigenfunktionen ψ_a) Teil. Dann lautet die Entwicklung einer Wellenfunktion

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) + \int da c(a) \psi_a(x) \equiv S_n c_n \varphi_n \quad (2.101)$$

Das Symbol S_n faßt die Summation und Integration zusammen. (Nur wenn auf die gleichzeitige Existenz eines kontinuierlichen und diskreten Teils des Spektrums besonders hingewiesen werden soll, verwenden wir das Symbol S_n ; ansonst einfach die diskrete Darstellung \sum_n .) Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist dann:

$$w(a) = \sum_n |c_n|^2 \delta(a - a_n) + |c(a)|^2 \quad (2.102)$$

Wir können nun in endgültiger Form die Axiome der Quantentheorie formulieren.

2.9.4 Axiome der Quantentheorie

- I) Der Zustand wird durch die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x})$ beschrieben.
- II) Den Observablen entsprechen hermitesche Operatoren A, \dots
- III) Der Mittelwert des Operators A ist im Zustand ψ durch

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi)$$

gegeben.

- IV) Die Zeitentwicklung der Zustände wird durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi \quad , \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\mathbf{x})$$

bestimmt.

- V) Wenn bei Messung von A der Wert a_n gefunden wurde, geht die Wellenfunktion in die entsprechende Eigenfunktion ψ_n über.

Aus den Axiomen II und III folgt, daß die möglichen Meßwerte eines Operators A seine Eigenwerte sind und die Wahrscheinlichkeiten gegeben sind durch $|c_n|^2$, wobei c_n die Entwicklungskoeffizienten von $\psi(\mathbf{x})$ nach den Eigenfunktionen von A sind. Insbesondere folgt, daß $|\psi(\mathbf{x})|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Position ist.

2.10 Ergänzungen

2.10.1 Das allgemeine Wellenpaket

Wir haben bereits in den Abschnitten 2.3 und 2.4 Beispiele für Wellenpakete kennengelernt. Das allgemeine Wellenpaket hat die Gestalt

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} g(\mathbf{p}) \exp \{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - E(\mathbf{p})t + \hbar\alpha(\mathbf{p}))/\hbar\} \quad (2.103)$$

Der Vergleich mit (2.5) zeigt: $\varphi(\mathbf{p}) = g(\mathbf{p}) \exp\{i\alpha(\mathbf{p})\}$. Die reelle Gewichtsfunktion $g(\mathbf{p})$ habe ein Maximum bei \mathbf{p}_0 und sei nur in einem Bereich mit $|\mathbf{p} - \mathbf{p}_0| \lesssim \Delta p$ wesentlich von Null verschieden. Für die meisten Werte der Ortsvariablen \mathbf{x} wird der Phasenfaktor über diesen Impulsbereich stark variieren und deshalb die Integration $\psi(\mathbf{x}, t) = 0$ ergeben. $\psi(\mathbf{x}, t)$ ist maximal an derjenigen Stelle $\mathbf{x}(t)$, für die die Phase stationär ist, d.h. wo die Bedingung

$$\vec{\nabla}_{\mathbf{p}}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - E(\mathbf{p})t + \hbar\alpha(\mathbf{p}))|_{\mathbf{p}_0} = 0 \quad (2.104)$$

erfüllt ist. Daraus folgt die „Stationaritätsbedingung“:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t) &= \mathbf{x}_0 + \mathbf{v}_0 t \quad \text{mit} \\ \mathbf{x}_0 &= -\hbar \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} \alpha(\mathbf{p})|_{\mathbf{p}_0} \quad \text{und} \quad \mathbf{v}_0 = \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} E(\mathbf{p})|_{\mathbf{p}_0} \quad . \end{aligned} \quad (2.105)$$

Weil sich für diesen Wert $\mathbf{x}(t)$ die Phase in Abhängigkeit vom Impuls \mathbf{p} in der Umgebung von \mathbf{p}_0 nicht stark ändert, d.h. stationär ist, ist $\psi(\mathbf{x}, t)$ an der Stelle $\mathbf{x}(t)$ groß; $\mathbf{x}(t)$ beschreibt daher näherungsweise das Zentrum des Wellenpaketes, kann also mit dem klassischen Aufenthaltsort des Teilchens verglichen werden, der sich mit der Gruppengeschwindigkeit \mathbf{v}_0 fortbewegt. Zur Berechnung des Integrals entwickeln wir die Phase um \mathbf{p}_0

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - E(\mathbf{p})t + \hbar\alpha &= \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{x} - E(\mathbf{p}_0)t + \hbar\alpha(\mathbf{p}_0) \\ &+ (\mathbf{x} - \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} E(\mathbf{p})t + \hbar \vec{\nabla}_{\mathbf{p}} \alpha(\mathbf{p}))|_{\mathbf{p}_0} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[-\frac{t}{m} \delta_{ij} + \hbar \frac{\partial^2 \alpha}{\partial p_i \partial p_j} \Big|_{\mathbf{p}_0} \right] (p_i - p_{0i})(p_j - p_{0j}) + \dots \quad , \end{aligned}$$

wobei wir $E(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$ einsetzen. Mit (2.105) ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - E(\mathbf{p})t + \hbar\alpha(\mathbf{p}) &= \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{x} - E(\mathbf{p}_0)t + \hbar\alpha(\mathbf{p}_0) + (\mathbf{x} - \mathbf{x}(t)) \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[-\frac{t}{m} \delta_{ij} + \hbar \partial_i \partial_j \alpha(\mathbf{p}) \Big|_{\mathbf{p}_0} \right] (p_i - p_{0i})(p_j - p_{0j}) + \dots \quad . \end{aligned}$$

In einer Dimension also

$$\begin{aligned} \psi(x, t) \cong & \exp \{i(p_0 x - E(p_0)t + \hbar\alpha(p_0))/\hbar\} \\ & \times \int \frac{dp}{2\pi\hbar} g(p) \exp \left\{ i(x - x(t)) \frac{p - p_0}{\hbar} \right. \\ & \left. + \frac{i}{2} \left[-\frac{t}{m} + \hbar\alpha''(p_0) \right] \frac{(p - p_0)^2}{\hbar} \right\} . \end{aligned} \quad (2.106)$$

Die Ausdehnung des Wellenpaketes im Ortsraum findet man durch Betrachtung der Ortsabhängigkeit im Integranden der Gleichung (2.106) (bzw. ihres dreidimensionalen Äquivalents) auf folgende Weise: Stellt Δp die Ausdehnung von $g(p)$ dar, dann liegt im gesamten beitragenden Integrationsgebiet konstruktive Interferenz vor, wenn der Realteil (oder Imaginärteil) der Exponentialfunktion $\exp \{i(x - x(t))(p - p_0)/\hbar\}$ sein Vorzeichen nicht ändert, wenn also $(x - x(t))$ etwa die Bedingung

$$|x - x(t)| \Delta p / \hbar \lesssim \frac{\pi}{2}$$

erfüllt. Andererseits gibt es destruktive Interferenz für:

$$|x - x(t)| \Delta p / \hbar \gtrsim \pi .$$

Somit ist größenordnungsmäßig die Ausdehnung des Wellenpaketes, d.h. die Ortsunschärfe Δx , mit der Impulsunschärfe Δp durch

$$\Delta x \Delta p \cong \pi \hbar \quad (2.107)$$

verknüpft; dieses Resultat hatten wir bereits bei der Diskussion des Gaußschen Wellenpakets erhalten. Der zweite Phasenfaktor $\exp \{-it(p - p_0)^2/2m\hbar\}$ wirkt mit wachsendem t dem ersten zunehmend entgegen. Deshalb ergibt sich dann auch bei größeren Werten von $|x - x(t)|$ noch ein endliches Resultat für die Wellenfunktion $\psi(x, t)$, d.h. das Wellenpaket dehnt sich aus, wie wir früher schon am Gaußschen Wellenpaket gezeigt hatten.³ Unter der Bedingung

$$\frac{t(\Delta p)^2}{m\hbar} \ll 1$$

kann die zeitliche Verbreiterung vernachlässigt werden.

2.10.2 Bemerkung zur Normierbarkeit der Kontinuumszustände

Die Eigenfunktionen des Impulsoperators erfüllen die Orthogonalitätsbedingung (2.91). Die $\psi_p(\mathbf{x})$ sind also offensichtlich nicht auf 1 normiert. Durch Superposition von solchen Zuständen kann man jedoch Wellenpakete aufbauen,

³ Die Ortsunschärfe von (2.106) berechnet man am einfachsten in der Impulsdarstellung (siehe Kap. 8). Die Rechnung ist z.B. in W. Pauli: *Prinzipien der Quantentheorie I*, Handbuch der Physik, V/1, S. 19, Hrsg. S. Flügge (Springer, Berlin, Heidelberg 1958) vorgeführt

die Quadratintegrale und deshalb auf 1 normierbar sind. Analoges gilt für die Kontinuumszustände ($E > 0$) des Hamilton-Operators. Für die gebundenen Zustände ($E < 0$) kommen nur die auf 1 normierbaren Eigenfunktionen mit diskreten Eigenwerten in Betracht. Die anderen Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung mit $E < 0$ sind im Unendlichen divergent, also auch durch Superposition nicht normierbar zu machen.

Man kann das Problem der Normierbarkeit von Kontinuumszuständen umgehen, indem man ein endliches Volumen $V = L^3$ einführt. Dann bilden die Zustände

$$\psi_{\mathbf{p}}^V(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} / \hbar} \quad \text{mit}$$

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_1, n_2, n_3) \quad , \quad (n_i \text{ ganze Zahlen})$$

ein vollständiges Orthonormalsystem:

$$(\psi_{\mathbf{p}}^V, \psi_{\mathbf{p}'}^V) = \frac{1}{V} \int d^3x e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{x} / \hbar} = \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \quad .$$

In einem solchen endlichen Normierungsvolumen werden die Kontinuumszustände diskret und ebenfalls auf 1 normiert.

Die nichtnormierbaren Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für $E < 0$ bleiben auch, wenn man das System in einen endlichen Kasten einschließt, unzulässig, da sie die Randbedingungen nicht erfüllen.

3. Eindimensionale Probleme

In diesem Kapitel werden wir die Schrödinger-Gleichung für charakteristische eindimensionale Potentiale lösen und einige typische Effekte der Quantenmechanik besprechen.

3.1 Der harmonische Oszillator

Die Hamilton-Funktion des klassischen harmonischen Oszillators (Abb. 3.1) mit Masse m und Frequenz ω ist

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad . \quad (3.1)$$

Mit Impulsoperator p stellt (3.1) den Hamilton-Operator dar. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist somit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad , \quad (3.2)$$

und enthält offensichtlich als charakteristische Länge

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega m}} \quad . \quad (3.3)$$

Die Standardmethode der Analysis zur Lösung der Differentialgleichung (3.2) unter der Nebenbedingung, daß $\psi(x)$ quadratintegrabel ist, führt auf Hermite-Polynome. Wir wollen hier jedoch eine algebraische Methode benutzen, bei der wir versuchen, H durch das (Absolut-) Quadrat eines Operators darzustellen.

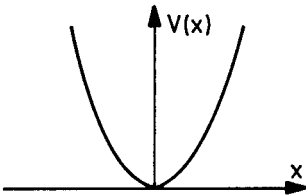


Abb. 3.1. Potential des harmonischen Oszillators

3.1.1 Algebraische Methode

Dazu definieren wir den nicht-hermiteschen Operator a durch

$$a = \frac{\omega m x + ip}{\sqrt{2\omega m \hbar}} \quad (3.4a)$$

$$a^\dagger = \frac{\omega m x - ip}{\sqrt{2\omega m \hbar}} \quad , \quad (3.4b)$$

und erhalten als Umkehrung

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}}(a + a^\dagger) \quad (3.5a)$$

$$p = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega m}{2}}(a - a^\dagger) \quad . \quad (3.5b)$$

Wie man leicht aus dem Kommutator für x und p herleiten kann, gilt

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad , \quad (3.6)$$

während a und a^\dagger jeweils mit sich selbst kommutieren. Mit der charakteristischen Länge x_0 erhält man

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} + x_0\frac{d}{dx}\right) \quad (3.7a)$$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} - x_0\frac{d}{dx}\right) \quad . \quad (3.7b)$$

Die Relationen (3.5a,b) in (3.1) eingesetzt, ergeben für den Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2}\hbar\omega(a^\dagger a + a a^\dagger) \quad ,$$

und unter Benützung des Kommutators (3.6)

$$H = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \quad . \quad (3.8)$$

Somit ist das Problem auf die Auffindung der Eigenwerte des *Besetzungszahl-operators*

$$\hat{n} = a^\dagger a \quad (3.9)$$

reduziert. Es sei ψ_ν Eigenfunktion zum Eigenwert ν :

$$\hat{n}\psi_\nu = \nu\psi_\nu \quad . \quad (3.10)$$

Berechnung der Eigenfunktion ψ_0

Aus

$$\nu(\psi_\nu, \psi_\nu) = (\psi_\nu, a^\dagger a \psi_\nu) = (a \psi_\nu, a \psi_\nu) \geq 0 \quad (3.11)$$

folgt

$$\nu \geq 0 \quad .$$

Somit ist der niedrigstmögliche Eigenwert $\nu = 0$. Um die zugehörige Eigenfunktion ψ_0 zu berechnen, bemerken wir, daß aufgrund von (3.11) die Norm von $a\psi_0$ verschwindet und deshalb

$$a\psi_0 = 0 \quad \text{ist, d.h.} \quad (3.12)$$

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{x}{x_0^2} \right) \psi_0 = 0 \quad . \quad (3.13)$$

Die auf 1 normierte Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$\psi_0(x) = (\sqrt{\pi}x_0)^{-1/2} \exp\left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right\} \quad . \quad (3.14)$$

Berechnung der übrigen Eigenfunktionen

Aus (3.6) und (3.9) ergeben sich wegen $[a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger [a, a^\dagger] + [a^\dagger, a^\dagger]a = a^\dagger$ die wichtigen Kommutatoren

$$[\hat{n}, a^\dagger] = a^\dagger \quad (3.15)$$

$$[\hat{n}, a] = -a \quad . \quad (3.16)$$

Behauptung. $a^\dagger \psi_\nu$ ist Eigenfunktion zum Eigenwert $\nu + 1$.

Beweis:

$$\hat{n} a^\dagger \psi_\nu = (a^\dagger \hat{n} + a^\dagger) \psi_\nu = (\nu + 1) a^\dagger \psi_\nu \quad . \quad (3.17)$$

Norm:

$$\begin{aligned} (a^\dagger \psi_\nu, a^\dagger \psi_\nu) &= (\psi_\nu, a a^\dagger \psi_\nu) = (\psi_\nu, (a^\dagger a + 1) \psi_\nu) \\ &= (\nu + 1) (\psi_\nu, \psi_\nu) > 0 \quad . \end{aligned} \quad (3.18)$$

Somit gilt für auf 1 normierte ψ_ν und $\psi_{\nu+1}$

$$a^\dagger \psi_\nu = \sqrt{(\nu + 1)} \psi_{\nu+1} \quad . \quad (3.19)$$

Tabelle 3.1. Eigenzustände des harmonischen Oszillators, Eigenwerte von \hat{n} und H

	\hat{n}	H
Grundzustand ψ_0	0	$\hbar\omega/2$
1. angeregter Zustand $\psi_1 = a^\dagger \psi_0$	1	$3\hbar\omega/2$
2. angeregter Zustand $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger)^2 \psi_0$	2	$5\hbar\omega/2$
\vdots	\vdots	\vdots
n . angeregter Zustand $\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n \psi_0$	n	$(n + 1/2)\hbar\omega$
\vdots	\vdots	\vdots

Ausgehend von ψ_0 erhalten wir aus (3.19)

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger \psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n \psi_0 \quad , \quad (3.19')$$

die in Tabelle 3.1 zusammen mit den Eigenwerten von \hat{n} und H angegebene unendliche Folge von Eigenzuständen. Man nennt ψ_0 Grundzustands-Wellenfunktion und ψ_n für $n = 1, 2, \dots$ Wellenfunktion des n ten angeregten Zustands.

Behauptung. $a\psi_\nu$ ist Eigenfunktion mit Eigenwert $\nu - 1$.

Beweis:

$$\hat{n}a\psi_\nu = (a\hat{n} - a)\psi_\nu = (\nu - 1)a\psi_\nu \quad . \quad (3.20)$$

Norm:

$$(a\psi_\nu, a\psi_\nu) = (\psi_\nu, a^\dagger a\psi_\nu) = \nu(\psi_\nu, \psi_\nu) = \nu \underset{(\text{=})}{> 0} \quad \text{für} \quad \nu \underset{(\text{=})}{> 0} \quad . \quad (3.21)$$

Daraus folgt für $\nu = 0$ wieder (3.12) und für $\nu \geq 1$:

$$a\psi_\nu = \sqrt{\nu} \psi_{\nu-1} \quad . \quad (3.22)$$

Außerdem können wir nun zeigen, daß wir in Tabelle 3.1 schon alle Zustände gefunden haben.

Behauptung. Mit ψ_n , $n = 0, 1, 2, \dots$ sind alle Eigenfunktionen gefunden.

Beweis durch Widerspruch:

Angenommen, es gäbe einen Eigenwert $\nu = n + \alpha$ mit $0 < \alpha < 1$ und n eine natürliche Zahl:

$$\hat{n}\psi_\nu = (n + \alpha)\psi_\nu \quad .$$

Dann folgt aus (3.22)

$$\hat{n}(a^n \psi_\nu) = \alpha(a^n \psi_\nu)$$

$$\hat{n}(a^{n+1} \psi_\nu) = (\alpha - 1)(a^{n+1} \psi_\nu) .$$

Da aufgrund von (3.21) die Norm der Wellenfunktion $a^{n+1} \psi_\nu$ existiert und $\alpha - 1 < 0$ ist, gäbe es eine Eigenfunktion von \hat{n} mit endlicher Norm und negativem Eigenwert, im Widerspruch zur Positivität der Eigenwerte.

Somit sind alle stationären Zustände des harmonischen Oszillators durch Tabelle 3.1 bzw. (3.19') gegeben. Die Operatoren $a^\dagger(a)$ erhöhen (erniedrigen) den Energieeigenwert um $\hbar\omega$ und werden deshalb *Erzeugungs-(Vernichtungs-) Operatoren* und gelegentlich auch *Leiteroperatoren* genannt.

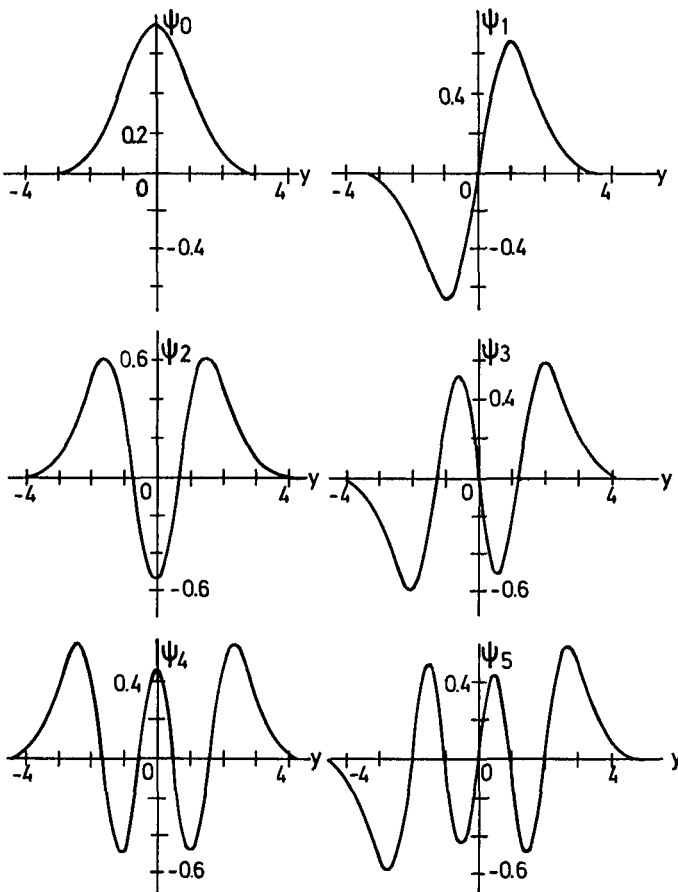


Abb. 3.2. Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators für die Quantenzahlen $n = 0$ bis 5: $y = x/x_0 = \sqrt{m\omega/\hbar} x$

Anmerkungen: (i) Es kann jedoch nicht-quadratintegrale Eigenfunktionen mit negativem Eigenwert geben. So ist z.B.

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2}\right) \cosh x = -\cosh x, \quad \text{obwohl} \quad -\frac{d^2}{dx^2} = \left(i\frac{d}{dx}\right)^2$$

ein positiv-definiter Operator ist. Desgleichen ist $\tilde{\psi} = \exp((x/x_0)^2/2)$ eine nichtnormierbare Eigenfunktion von a^\dagger ($a^\dagger \tilde{\psi} = 0$) und auch von \hat{n} zum Eigenwert -1 .

(ii) Der Grundzustand ist nicht entartet. Daraus kann man ableiten, daß auch alle übrigen Eigenwerte von \hat{n} nicht entartet sind. Denn gäbe es zu einem n neben ψ_n eine weitere orthonormierte Eigenfunktion φ_n , dann wäre $a^n \varphi_n$ eine zu ψ_0 orthogonale Grundzustandseigenfunktion, was einen Widerspruch darstellt.

Die Energieeigenzustände zum harmonischen Oszillator (Abb. 3.2) sind somit

$$\psi_n = (n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} (a^\dagger)^n \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right\} \quad \text{oder} \quad (3.23)$$

$$\psi_n = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right\} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) \quad (3.23')$$

und die zugehörigen Energieeigenwerte lauten

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (3.24)$$

mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Das Spektrum der Energieeigenwerte ist diskret. Die hier eingeführten und durch (3.23) und (3.23') definierten Polynome H_n werden wir sogleich weiter untersuchen und zeigen, daß sie identisch mit den Hermite-Polynomen sind.

3.1.2 Die Hermite-Polynome

Die Polynome H_n sind nach (3.23) und (3.23') durch

$$\begin{aligned} H_n(x) &= e^{x^2/2} (\sqrt{2} a^\dagger)^n \Big|_{x_0=1} e^{-x^2/2} \\ &= e^{x^2} e^{-x^2/2} \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{x^2/2} e^{-x^2} \end{aligned}$$

definiert. Verwendet man noch die Operatoridentität

$$e^{-x^2/2} \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{x^2/2} = (-1)^n \frac{d^n}{dx^n} \quad ,$$

die aus

$$e^{-x^2/2} \left(x - \frac{d}{dx}\right) e^{x^2/2} = -\frac{d}{dx}$$

folgt, so erhält man die übliche Darstellung für die Hermite-Polynome:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad (3.25)$$

Tabelle der ersten sechs Hermite-Polynome:

$$\begin{aligned}
 H_0(x) &= 1 \\
 H_1(x) &= 2x \\
 H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\
 H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\
 H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12 \\
 H_5(x) &= 32x^5 - 160x^3 + 120x
 \end{aligned}
 \tag{3.26}$$

Orthogonalitätsrelation:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}
 \tag{3.27}$$

Erzeugende Funktion:

$$e^{-t^2 + 2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} t^n H_n(x)
 \tag{3.28}$$

Differentialgleichung:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + 2n \right] H_n(x) = 0
 \tag{3.29}$$

Vollständigkeit:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(x) \psi_n(x') = \delta(x - x')
 \tag{3.30}$$

H_n und damit ψ_n hat n Knoten (einfache reelle Nullstellen).

3.1.3 Die Nullpunktenergie

Klassisch ist die niedrigste Energie des harmonischen Oszillators $E = 0$, quantenmechanisch $\hbar\omega/2$. Da $\psi_0(x)$ nicht $V(x)$ allein, sondern die Summe aus kinetischer und potentieller Energie minimalisiert, ergibt sich eine endliche Grundzustandsenergie oder „Nullpunktenergie“. Zur weiteren Illustration berechnen wir das Unschärfeprodukt $\Delta x \Delta p$. Für den Mittelwert und das Schwankungsquadrat des Ortes finden wir

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= (\psi_n, x \psi_n) \propto (\psi_n, (a + a^\dagger) \psi_n) = 0 \\
 (\Delta x)^2 &= \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega m} (\psi_n, (a^2 + a a^\dagger + a^\dagger a + a^{\dagger 2}) \psi_n) = x_0^2 (n + 1/2) \quad ,
 \end{aligned}$$

und desgleichen für den Impuls

$$\langle p \rangle = 0 \quad , \quad (\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{x_0^2} (n + 1/2) \quad .$$

Somit ergibt sich für das Unschärfeprodukt

$$\Delta x \Delta p = (n + 1/2) \hbar \quad . \quad (3.31)$$

Dies ist für den Grundzustand minimal. Die Grundzustandswellenfunktion ist nicht etwa auf $x = 0$ – das Minimum des Potentials – konzentriert, sondern hat die Ausdehnung x_0 und eine endliche zugehörige Ortsunschärfe (= Schwankung). Man bezeichnet diesen für die Quantentheorie charakteristischen Sachverhalt als „Nullpunktsschwankung“. Wir wollen noch eine Ungleichung für die Nullpunktenergie ohne explizite Berechnung der Wellenfunktion, nur aufgrund der Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.32)$$

herleiten. Da aus Symmetriegründen für den Grundzustand $\langle p \rangle = \langle x \rangle = 0$ sein muß (siehe (3.6)), folgt

$$\langle p^2 \rangle \langle x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad ,$$

und somit die folgende Ungleichung für die Energie:

$$E = \langle H \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle \geq \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{m \omega^2 \hbar^2}{2} \frac{1}{4 \langle p^2 \rangle} \quad .$$

Die Ableitung nach $\langle p^2 \rangle$ liefert als Bedingung für das Minimum

$$\frac{1}{2m} - \frac{m \omega^2 \hbar^2}{8} \frac{1}{(\langle p^2 \rangle_{\min})^2} = 0 \quad \text{und somit}$$

$$\langle p^2 \rangle_{\min} = \frac{m \hbar \omega}{2} \quad .$$

Für die Energie gilt dann

$$E \geq \frac{m \hbar \omega}{2m \cdot 2} + \frac{m \omega^2 \hbar^2}{8} \frac{2}{m \hbar \omega} = \frac{\hbar \omega}{2} \quad .$$

Die Nullpunktenergie ist der kleinste Energiewert, der mit der Unschärferelation vereinbar ist.

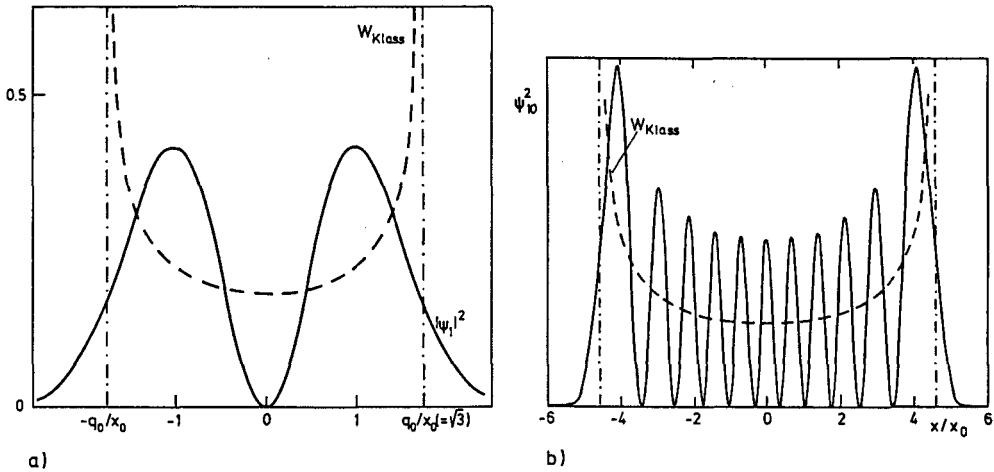


Abb. 3.3. Vergleich der quantenmechanischen (—) mit der „klassischen“ (---) Aufenthaltswahrscheinlichkeit für (a) Energie E_1 und (b) E_{10}

Anmerkung: Vergleich mit dem klassischen Oszillator. Für die klassische Bewegung gilt

$$x = q_0 \sin \omega t \quad (3.33)$$

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 q_0^2 \quad (3.34)$$

Wir definieren eine klassische „Aufenthaltswahrscheinlichkeit“

$$W_{\text{klass}}(x) dx = \frac{dt}{T} \quad ,$$

wobei dt die Aufenthaltsdauer in dx und $T = 2\pi/\omega$ sein sollen. Aus (3.33) folgt

$$dx = q_0 \omega \cos \omega t dt = q_0 \omega \sqrt{1 - (x/q_0)^2} dt \quad , \quad \text{und somit}$$

$$W_{\text{klass}} = \frac{1}{2\pi q_0 \sqrt{1 - (x/q_0)^2}} \quad (3.35)$$

Beispiel:

Der 1. angeregte Zustand besitzt die Energie $E_1 = (3/2)\hbar\omega$. Mit (3.34) folgt (Abb. 3.3)

$$q_0 = \sqrt{\frac{3\hbar\omega}{m\omega^2}} = \sqrt{3}x_0 \quad .$$

3.1.4 Kohärente Zustände

Für die stationären Zustände verschwindet der Ortsmittelwert, $\langle x \rangle = 0$; diese haben also einzeln nichts mit der klassischen Oszillationsbewegung gemeinsam. Wir bestimmen nun Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, die

eine periodische Bewegung darstellen. Zunächst bestimmen wir Wellenfunktionen, für die zum Ausgangszeitpunkt $t = 0$ der Mittelwert von x verschieden von Null ist, $\langle x \rangle \neq 0$. Dies ist sicher für Zustände φ_α der Fall, die

$$a\varphi_\alpha = \alpha\varphi_\alpha \quad (3.36)$$

mit einer komplexen Zahl α erfüllen, die also Eigenfunktionen des Vernichtungsoperators sind. Da

$$(\psi_n, \varphi_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n \psi_0, \varphi_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\psi_0, a^n \varphi_\alpha) = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}(\psi_0, \varphi_\alpha) \quad ,$$

resultiert für die Entwicklung von φ_α nach den ψ_n

$$\varphi_\alpha(x) = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \psi_n = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha a^\dagger)^n}{n!} \psi_0 \quad . \quad (3.37)$$

Für $\alpha \neq 0$ sind die φ_α keine Eigenfunktionen des Hamiltonoperators H , d.h. keine stationären Lösungen. Mit Benutzung der Orthogonalität der ψ_n erhält man aus (3.37) für die Normierungskonstante C

$$1 = (\varphi_\alpha, \varphi_\alpha) = C^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = C^2 e^{|\alpha|^2}$$

$$C = e^{-|\alpha|^2/2} \quad . \quad (3.38)$$

Die Zeitentwicklung der $\varphi_\alpha(x, t)$ ergibt sich aufgrund der bekannten Zeitentwicklung der stationären Zustände zu

$$\varphi_\alpha(x, t) = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} \psi_n e^{-i\omega t/2} \quad \text{oder} \quad (3.37')$$

$$\varphi_\alpha(x, t) = \varphi_{\alpha(t)}(x) e^{-i\omega t/2} \quad \text{mit} \quad (3.39)$$

$$\alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t} \quad . \quad (3.40)$$

$\varphi_\alpha(x, t)$ ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Man nennt diese Zustände *kohärente Zustände*, da sie in der Optik für die Darstellung von kohärenten Lichtwellen von Bedeutung sind. Sie wurden übrigens von Schrödinger schon in einer seiner ersten Arbeiten 1926¹ hergeleitet und sind nach Erfindung des Lasers sehr populär geworden. Der Mittelwert des Ortes ist im Zustand $\varphi_\alpha(x, t)$ zeitabhängig:

$$\langle x \rangle = (\varphi_{\alpha(t)}, x \varphi_{\alpha(t)}) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\varphi_{\alpha(t)}, (a + a^\dagger) \varphi_{\alpha(t)}) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\alpha(t) + \alpha^*(t)) \quad .$$

¹ E. Schrödinger: Die Naturwissenschaften **28**, 664 (1926)

Schreiben wir α in der Form $\alpha = |\alpha|e^{i\delta}$, so ergibt sich schließlich

$$\langle x \rangle = \sqrt{2x_0}|\alpha| \cos(\omega t - \delta) \quad . \quad (3.41)$$

Der Ortsmittelwert hat also genau dieselbe Zeitabhängigkeit wie die klassische Schwingung.

Aus (3.37) und (3.39) kann man leicht die Darstellung

$$\begin{aligned} \varphi_\alpha(x, t) &= e^{-i\omega t/2} e^{\alpha(t)a^\dagger - \alpha^*(t)a} \psi_0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{x_0}} \exp \left\{ -i \left[\frac{\omega t}{2} - \frac{|\alpha|^2}{2} \sin 2(\omega t - \delta) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\sqrt{2}|\alpha|x}{x_0} \sin(\omega t - \delta) \right] - \frac{1}{2x_0^2} [x - x_0\sqrt{2}|\alpha| \cos(\omega t - \delta)]^2 \right\} \end{aligned}$$

von $\varphi_\alpha(x, t)$ berechnen. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte ergibt sich dann

$$|\varphi_\alpha(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi} x_0} \exp \left\{ -\frac{(x - x_0\sqrt{2}|\alpha| \cos(\omega t - \delta))^2}{x_0^2} \right\} \quad . \quad (3.42)$$

Ein kohärenter Zustand ist ein Gaußsches Wellenpaket, das sich nicht verbreitert, weil alle Summanden in (3.37') in Phase sind.

Für großes α (o.B.d.A.: $\delta = 0$ und $\alpha > 0$), d.h. große Oszillationsamplitude, haben die Koeffizienten $\alpha^n/n!$ ein scharfes Maximum für $n_0 = \alpha^2$; die relative Breite der zu (3.37) beitragenden n -Werte nimmt wie $(n - n_0)/n_0 \sim 1/\sqrt{n_0}$ ab. Wegen $n_0 \sim \alpha^2$ ist dann die Energie des Oszillators $(\varphi_\alpha, H\varphi_\alpha) = \hbar\omega\alpha^2 = m\omega^2 A^2/2$, wo $A = \sqrt{2}x_0\alpha$ die Amplitude der Schwingung ist, im Einklang mit der klassischen Mechanik.

3.2 Potentialstufen

Sowohl in der Kern- als auch der Festkörperphysik hat man häufig Potentiale vorliegen, die in Regionen zerfallen, innerhalb derer sie mehr oder weniger konstant sind, wobei der Übergang von einer Region zur anderen innerhalb ganz kurzer Distanzen erfolgt. Da wir mit der Lösung der freien Schrödinger-Gleichung vertraut sind, wollen wir nun als Idealisierung derartiger physikalischer Sachverhalte die Bewegung in Potentialstufen und dergleichen studieren.

3.2.1 Stetigkeit von $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ für stückweise stetiges Potential

Betrachten wir ein eindimensionales Potential mit einer Unstetigkeit an der Stelle a (Abb. 3.4). Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung dieses Problems

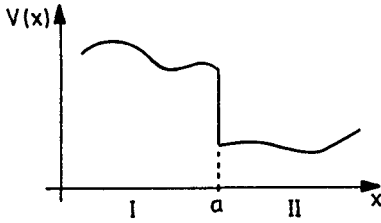


Abb. 3.4. Potential mit Unstetigkeitsstelle

lautet:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) \quad (3.43)$$

Angenommen, $\psi(x)$ oder $\psi'(x)$ wären nun unstetig bei a , dann hätte ein Verhalten $\psi(x) \sim \Theta(x - a)$ die Konsequenz $\psi''(x) \sim \delta'(x - a)$, bzw. ein Verhalten $\psi'(x) \sim \Theta(x - a)$ die Konsequenz $\psi''(x) \sim \delta(x - a)$. Weil jedoch aufgrund der rechten Seite in (3.43) $\psi''(x)$ höchstens eine endliche Sprungstelle an der Stelle a besitzen darf, führt unsere Annahme zu einem Widerspruch. Folglich müssen $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ auch bei lediglich stückweiser Stetigkeit des Potentials $V(x)$ stetige Funktionen sein. An der Sprungstelle a von $V(x)$ erhält man also die *Anschlußbedingungen*

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a) \quad (3.44a)$$

$$\psi'_I(a) = \psi'_{II}(a) \quad (3.44b)$$

Oft ist es zweckmäßig, statt der zweiten Gleichung

$$\frac{\psi'_I(a)}{\psi_I(a)} = \frac{\psi'_{II}(a)}{\psi_{II}(a)} \quad (3.44c)$$

zu verwenden, die sich nach Division von (3.44b) und (3.44a) ergibt und die Stetigkeit der logarithmischen Ableitung besagt. ($\psi_{I,II}$ stellen die Lösungen für die Bereiche I bzw. II dar.)

Die oben geführte Argumentation und (3.44b) verlieren ihre Gültigkeit, wenn der Potentialverlauf die Form einer Diracschen δ -Funktion aufweist.

3.2.2 Die Potentialstufe

Als Beispiel für ein Problem der eben besprochenen Art studieren wir die Potentialstufe (Abb. 3.5a), also das Potential

$$V(x) = V_0\Theta(x) \quad ; \quad \Theta(x) = \begin{cases} 1 & ; \quad x > 0 \\ 0 & ; \quad x < 0 \end{cases} \quad (3.45)$$

mit der Konstanten $V_0 \geq 0$. Betrachten wir dazu die Schrödinger-Gleichung

gesondert in den Gebieten I ($x < 0$) und II ($x > 0$):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \quad ; \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\psi \quad . \quad (3.46a,b)$$

Die Stetigkeitsforderungen für ψ und ψ' werden uns Relationen zwischen den freien Konstanten der Lösungen in den Gebieten I und II liefern. Wir unterscheiden die Fälle $E > V_0$ und $E < V_0$, da sie unterschiedlichen physikalischen Situationen entsprechen.

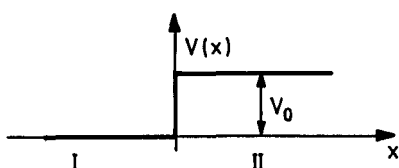


Abb. 3.5a. Potentialstufe

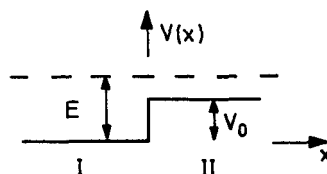


Abb. 3.5b. Potentialstufe, $E > V_0$

3.2.2.1 Teilchenenergie oberhalb der Potentialstufe ($E > V_0$, siehe Abb. 3.5b)

Durch Definition der beiden Wellenzahlen k und q gehen (3.46a) und (3.46b) über in

$$I: \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \quad ; \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar \quad (3.47a)$$

$$II: \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -q^2\psi \quad ; \quad q = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar \quad . \quad (3.47b)$$

Dies sind Schwingungsgleichungen mit den Fundamentallösungen

$$e^{iKx} \quad , \quad e^{-iKx} \quad ; \quad K = \begin{cases} k & ; \quad x < 0 \\ q & ; \quad x > 0 \end{cases} \quad .$$

Setzen wir voraus, daß das Teilchen von links einfällt, dann ist die Wellenfunktion im Gebiet I die Überlagerung einer von links einfallenden Welle, deren Amplitude wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit als 1 setzen, und einer reflektierten Welle, sowie im Gebiet II eine durchgehende Welle:

$$\psi_I(x) = e^{ikx} + R e^{-ikx} \quad (3.48a)$$

$$\psi_{II}(x) = T e^{iqx} \quad (3.48b)$$

$$\psi(x) = \Theta(-x)\psi_I(x) + \Theta(x)\psi_{II}(x) \quad . \quad (3.48c)$$

Die Koeffizienten R und T werden aus den Stetigkeitsbedingungen für ψ und ψ' bei $x = 0$ bestimmt

$$1 + R = T \quad , \quad ik(1 - R) = iqT \quad , \quad \text{so da\ss}$$

$$R = \frac{k - q}{k + q} \quad , \quad T = \frac{2k}{k + q} \quad . \quad (3.49)$$

Um diesen Koeffizienten eine physikalische Interpretation zu geben, berechnen wir die Wahrscheinlichkeits-Stromdichten in den Gebieten I und II gem\aa\ss Formel (2.59):

$$j_I(x) = \frac{\hbar}{2mi} [(e^{-ikx} + R^* e^{ikx})(ik)(e^{ikx} - R e^{-ikx}) - \text{c.c.}]$$

$$= \frac{\hbar}{2mi} [ik(1 - |R|^2 - R e^{-2ikx} + R^* e^{2ikx}) - \text{c.c.}]$$

$$j_I(x) = \frac{\hbar k}{m} (1 - |R|^2) \equiv j_{\text{ein}} - j_{\text{refl}} \quad (3.50a)$$

$$j_{II}(x) = \frac{\hbar q}{m} |T|^2 \equiv j_{\text{trans}} \quad . \quad (3.50b)$$

Hier haben wir die Stromdichten in den Gebieten I und II in einfallende, reflektierte und transmittierte Stromdichten zerlegt. Damit erh\alt man als Reflexions- und Transmissionskoeffizienten r und t :

$$r = \frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{ein}}} = |R|^2 \quad ; \quad t = \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{ein}}} = \frac{q}{k} |T|^2 \quad . \quad (3.51)$$

Bemerkungen

1. Das Teilchen wird mit der Wahrscheinlichkeit r reflektiert. Klassisch g\abe es hingegen keine Reflexion, sondern das Teilchen w\urde sich rechts von der Schwelle lediglich mit kleinerer Geschwindigkeit weiterbewegen. Diese Reflexion ist ein Wellenph\anomen analog der Reflexion von Licht an der Trennfl\ache von Medien mit verschiedenen Brechungsindizes.
2. Im Grenzfall $E \rightarrow \infty$ ($E \gg V_0$) erh\alt man:

$$q \rightarrow k : \quad R \rightarrow 0 \quad , \quad T \rightarrow 1 \quad ,$$

d.h. die reflektierte Welle verschwindet. Weil hier eine unendlich scharfe Potentialschwelle vorliegt, wird das Ehrenfestsche Theorem und damit der \u00dcbergang in den klassischen Fall erst f\ur $E \rightarrow \infty$, d.h. $\lambda \rightarrow 0$, erf\ullt. W\urde der \u00dcbergang von 0 auf V_0 kontinuierlich \u00fcber eine Strecke d erfolgen, dann w\urden Teilchen mit $k \gg 1/d$ vollst\andig durchlaufen. Man kann dies explizit am Potential $V(x) = V_0(1 + \tanh(x/2d))/2$ nachpr\ufen, das auf hypergeometrische Funktionen f\uhrt.

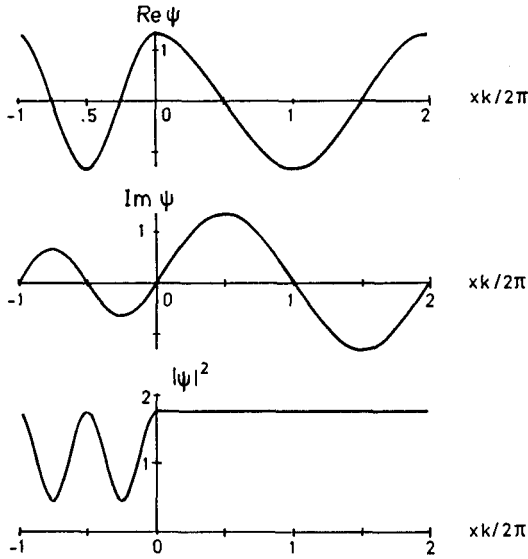


Abb. 3.6. Der Realteil und der Imaginärteil von $\psi(x)$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x)|^2$ gegen $xk/2\pi$, für Einfallenergie $E = 4V_0/3$, d.h. $q/k = 1/2$

3. Teilchenzahlerhaltung: Aus (3.49) folgt

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

$$j_I = j_{II}, \quad \text{also} \quad j_{\text{ein}} = j_{\text{refl}} + j_{\text{trans}};$$

d.h. der einfallende Teilchenfluß ist gleich der Summe von transmittiertem und reflektiertem Teilchenfluß. Dieses Resultat folgt auch aus der Kontinuitätsgleichung (Teilchenzahlerhaltung), die $\partial j(x)/\partial x = 0$ liefert, weil $\rho(x)$ zeitunabhängig ist.

Wir stellen noch den Real- und Imaginärteil von $\psi(x)$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x)|^2$ in Abb. 3.6 dar. Für die Einfallenergie wählen wir $E = 4V_0/3$; dann ist das Verhältnis der Wellenzahlen $q/k = 1/2$.

3.2.2.2 Teilchenenergie unterhalb der Potentialstufe ($E < V_0$, Abb. 3.5c)

Nun sei die Energie E des von links einfallenden Teilchens kleiner als die Höhe V_0 der Potentialstufe. Dann bleibt die Schrödinger-Gleichung (3.46a) bzw. (3.47a) im Gebiet I ungeändert und wird wie in Fall $E > V_0$ durch (3.48a)

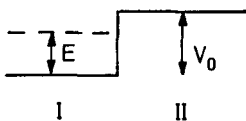


Abb. 3.5c. Potentialstufe, $E < V_0$

gelöst. Im Gebiet *II* hingegen wird (3.47b) durch

$$\psi'' = \kappa^2 \psi \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar} \quad (3.52)$$

ersetzt, deren Lösungen exponentiell ansteigen oder abfallen. Wir brauchen jedoch die Lösungen von (3.47a) und (3.52) samt Stetigkeitsbedingungen nicht von neuem zu finden, sondern lediglich zu bemerken, daß nun q in den Gleichungen (3.47b) bis (3.49) rein imaginär wird:

$$q = i\kappa \quad . \quad (3.53)$$

Dann lautet die zu einer endlichen Wahrscheinlichkeitsdichte führende Lösung in *II*

$$\psi_{II}(x) = T e^{-\kappa x} \quad , \quad (3.54)$$

und die Reflexions- und Transmissionsamplituden ergeben sich aus (3.49) zu

$$R = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \quad , \quad T = \frac{2k}{k + i\kappa} \quad . \quad (3.55)$$

Bemerkungen

1. Nach (3.55) ist

$$|R|^2 = 1 \quad , \quad (3.56)$$

also tritt vollständige Reflexion auf.

2. Wegen $T \neq 0$ dringen die Teilchen etwa bis zu einer Tiefe κ^{-1} in die Stufe ein. Es findet aber kein Teilchenfluß nach rechts statt, wie man an (3.56) oder auch an $j_{II} = 0$ erkennt.

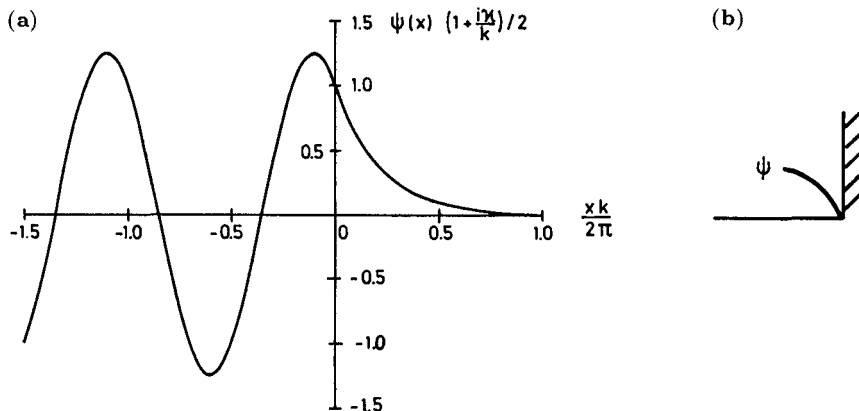


Abb. 3.7. (a) Die Wellenfunktion (3.57) für $\kappa/k = 3/4$. (b) Wellenfunktion an einer Unendlichkeitsstelle

Die Wellenfunktion

$$\psi(x) = \left\{ \left(\cos kx - \frac{\kappa}{k} \sin kx \right) \Theta(-x) + e^{-\kappa x} \Theta(x) \right\} \frac{2}{1 + i\kappa/k} \quad (3.57)$$

ohne den Faktor $2/(1 + i\kappa/k)$ ist in Abb. 3.7a dargestellt.

3.2.2.3 Grenzfall unendlich hoher Potentialschwelle ($V_0 \rightarrow \infty$)

Nun betrachten wir den wichtigen Grenzfall einer unendlich hohen Potentialstufe $V_0 \rightarrow \infty$. Dann werden

$$\kappa \rightarrow \infty, \quad T = 0, \quad R = -1.$$

Somit wird

$$\psi_I(x) = e^{ikx} - e^{-ikx}, \quad \text{also} \quad \psi_I(0) = 0.$$

Daraus resultiert die *allgemeine Randbedingung* an einer *unendlich hohen Schwelle* (Abb. 3.7b):

$$\psi|_{\text{Schwelle}} = 0. \quad (3.58)$$

3.3 Tunneffekt, Potentialschwelle

3.3.1 Die Potentialschwelle

Wir untersuchen nun die Bewegung in Gegenwart der in Abb. 3.8a dargestellten Potentialbarriere

$$V(x) = V_0 \Theta(a - |x|). \quad (3.59)$$

Wir behandeln nur den Fall $E < V_0$. Ein klassisches Teilchen würde dann von der Barriere vollkommen reflektiert. Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitt gesehen haben, daß in der Quantenmechanik Teilchen auch etwas in den klassisch verbotenen Bereich hineinschlüpfen können, müssen wir darauf gefaßt sein, daß nun auch Teilchen auf die andere Seite der Barriere dringen können. Unter der Voraussetzung $E < V_0$ erhält man außerhalb der Potentialschwelle

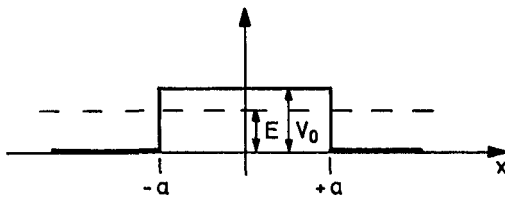


Abb. 3.8a. Potentialbarriere

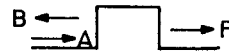


Abb. 3.8b. Einfallende, reflektierte und durchgehende Welle

($|x| > a$) die Schrödinger-Gleichung (3.47a) und innerhalb der Schwelle ($|x| < a$) (3.52). Die Lösung ergibt sich in allgemeinsten Form also zu

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx} & ; \quad x < -a \\ C e^{-\kappa x} + D e^{+\kappa x} & ; \quad -a < x < a \\ F e^{ikx} + G e^{-ikx} & ; \quad x > a \end{cases} \quad (3.60)$$

mit den Wellenzahlen $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$.

Um den Zusammenhang der Konstanten A, B, \dots, G (Abb. 3.8b) zu erhalten, verwendet man wiederum die Stetigkeitsforderungen für die Wellenfunktion ψ und ihre Ableitung.

Anschlußbedingung bei $x = -a$:

$$\begin{aligned} A e^{-ika} + B e^{ika} &= C e^{\kappa a} + D e^{-\kappa a} \\ ik(A e^{-ika} - B e^{ika}) &= -\kappa(C e^{\kappa a} - D e^{-\kappa a}) \end{aligned}$$

In Matrixschreibweise:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ e^{-ika} & -e^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ \frac{i\kappa}{k} e^{\kappa a} & -\frac{i\kappa}{k} e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{ika} \\ e^{-ika} & -e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ \frac{i\kappa}{k} e^{\kappa a} & -\frac{i\kappa}{k} e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} &= M(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}, \quad \text{wobei} \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$M(a) \equiv \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{i\kappa}{k}\right) e^{\kappa a + ika} & \left(1 - \frac{i\kappa}{k}\right) e^{-\kappa a + ika} \\ \left(1 - \frac{i\kappa}{k}\right) e^{\kappa a - ika} & \left(1 + \frac{i\kappa}{k}\right) e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix}. \quad (3.62)$$

Anschlußbedingung bei $x = +a$:

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = M(-a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}. \quad (3.63)$$

Für den Zusammenhang zwischen $\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}$ ergibt sich also

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M(a) M(-a)^{-1} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}. \quad (3.64)$$

Mit

$$M(-a)^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) e^{\kappa a + ika} & \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) e^{\kappa a - ika} \\ \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) e^{-\kappa a + ika} & \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix} \quad (3.65)$$

führt dies zur Gleichung

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\cosh 2\kappa a + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh 2\kappa a) e^{2ika} & \frac{i\eta}{2} \sinh 2\kappa a \\ -\frac{i\eta}{2} \sinh 2\kappa a & (\cosh 2\kappa a - \frac{i\varepsilon}{2} \sinh 2\kappa a) e^{-2ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}, \quad (3.66)$$

wobei ε und η definiert sind durch

$$\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \quad (3.67a)$$

$$\eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}. \quad (3.67b)$$

Wir spezialisieren nun auf den Fall eines *von links einlaufenden Teilchens*, d.h. es sei $G = 0$. Gleichung (3.66) vereinfacht sich dann zu

$$\begin{aligned} A &= F \left(\cosh 2\kappa a + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh 2\kappa a \right) e^{2ika} \\ B &= F \left(-\frac{i\eta}{2} \right) \sinh 2\kappa a. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Zur Charakterisierung der Transmission definiert man die *Transmissionsamplitude*

$$S(E) \equiv \frac{F}{A} = \frac{e^{-2ika}}{\cosh 2\kappa a + (i\varepsilon/2) \sinh 2\kappa a}. \quad (3.69)$$

Somit ist der *Durchlässigkeitskoeffizient*

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + (1 + (\varepsilon^2/4)) \sinh^2 2\kappa a}. \quad (3.70)$$

$|S(E)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Teilchen, das auf die Potentialschwelle trifft, diese Schwelle durchdringt.

Im *Grenzfall einer sehr hohen und breiten Barriere* ist $\kappa a \gg 1$ und es ergibt sich mit $\sinh 2\kappa a \cong (1/2)e^{2\kappa a} \gg 1$

$$|S(E)|^2 \cong \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4}\right)^{-1} 4e^{-4\kappa a} = \frac{16(\kappa k)^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-4\kappa a}$$

$$|S(E)|^2 = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp\left\{-4\sqrt{2m(V_0 - E)}\frac{a}{\hbar}\right\} \quad (3.71)$$

Zieht man den Vorfaktor in den Exponenten, also

$$|S(E)|^2 = \exp\left\{-4\sqrt{2m(V_0 - E)}\frac{a}{\hbar} + \log\left(\frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2}\right)\right\} ,$$

so kann man eine weitere Näherung durch Vernachlässigung des logarithmischen Terms durchführen und erhält schließlich für $|S(E)|^2$

$$|S(E)|^2 \cong \exp\left\{-4\sqrt{2m(V_0 - E)}\frac{a}{\hbar}\right\} \quad (3.72)$$

Ein klassisches Teilchen würde für $E < V_0$ von der Barriere reflektiert werden. Nach der Quantentheorie finden wir hingegen auch in diesem Fall eine endliche Durchgangswahrscheinlichkeit, beschrieben durch (3.70) und (3.72). Dieses rein quantenmechanische Phänomen bezeichnet man als *Tunneleffekt*. Wichtige *Beispiele für den Tunneleffekt* sind der Alpha-Zerfall von Kernen (s. Abschn. 3.3.3) und die kalte Emission von Elektronen aus Metallen.

Zum Schluß wollen wir noch die Wellenfunktion im Inneren der Barriere diskutieren. Es gilt gemäß (3.63), (3.65):

$$C = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right)e^{(\kappa+ik)a} F \quad , \quad D = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right)e^{(-\kappa+ik)a} F \quad ,$$

für $\kappa a \gg 1$ deshalb: $C \sim \exp\{-\kappa a - ika\}$ und $D \sim \exp\{-3\kappa a - ika\}$. Dabei gilt

$$Ce^{-\kappa x} \Big|_{x=a} \sim e^{-2\kappa a} \sim D e^{\kappa x} \Big|_{x=a} .$$

In Abb. 3.8c sind der exponentiell abfallende und ansteigende Teil der Wellenfunktion getrennt eingezeichnet.

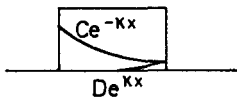


Abb. 3.8c. Absolutwerte der exponentiell abfallenden und ansteigenden Teile der Wellenfunktion

3.3.2 Kontinuierliche Potentialberge

In realistischen Tunnelvorgängen hat das Potential einen kontinuierlichen Verlauf, etwa wie in Abb. 3.9a dargestellt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit durch diesen Potentialberg läßt sich mit Hilfe von (3.72) näherungsweise berechnen,

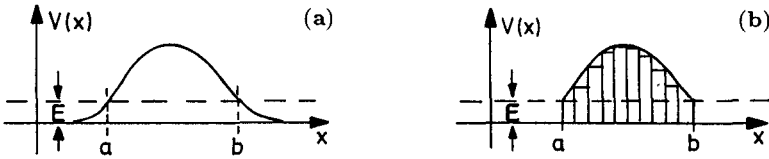


Abb. 3.9. (a) Kontinuierlicher Potentialberg, und (b) seine Zerlegung in Stufen

indem man $V(x)$ zwischen a und b durch N Teilschwellen der Breite dx approximiert. Die Stufenbreite $2a$ ist jetzt durch dx zu ersetzen (Abb. 3.9b). Die Gesamttransmissionswahrscheinlichkeit ist dann das Produkt

$$\begin{aligned}
 |S(E)|^2 &= \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\frac{\sqrt{2m(V(x_i) - E)}}{\hbar} 2dx \right\} \\
 &= \exp \left\{ -2 \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{2m(V(x_i) - E)}}{\hbar} dx \right\},
 \end{aligned}$$

welches im Limes $N \rightarrow \infty$ in

$$|S(E)|^2 = \exp \left\{ -2 \int_a^b \frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar} dx \right\} \quad (3.73)$$

übergeht. Dieses Resultat kann mit der WKB-Methode genauer begründet werden (siehe Abschn. 11.3).

3.3.3 Anwendungsbeispiel: Der α -Zerfall

Das Potential eines α -Teilchens in einem Kern hat näherungsweise den in Abb. 3.10 dargestellten Verlauf. Dabei ist die Reichweite der Kernkräfte $R \approx 10^{-12}$ cm, die Ladungszahl eines α -Teilchens $Z_2 = 2$, und die Kernladungszahl des Tochterkerns Z_1 . Im klassischen Fall müßte dem Teilchen erst Energie zu-

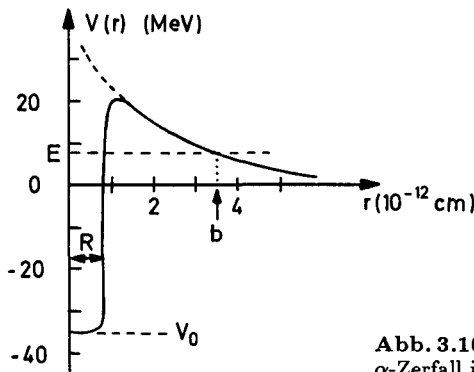


Abb. 3.10. Potential eines α -Teilchens in einem gegen α -Zerfall instabilen Kern

geführt werden, damit es die Coulomb-Barriere überwinden und den Kern verlassen kann. Quantenmechanisch erhält man eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit, die sich unter Verwendung von (3.73) berechnen läßt, wenn man zwischen den inneren und äußeren klassischen Umkehrpunkten $V(x) \cong Z_1 Z_2 e^2/x$ setzt. Die Integrationsgrenzen sind $a = R$, $b = Z_1 Z_2 e^2/E$ und es folgt

$$\begin{aligned} 2 \int_a^b dx \frac{\sqrt{2m[V(x) - E]}}{\hbar} &= 2 \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \int_R^b dx \sqrt{\frac{b}{x} - 1} \\ &= 2 \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} b \left[\arccos \sqrt{\frac{R}{b}} - \left(\frac{R}{b} - \left(\frac{R}{b} \right)^2 \right)^{1/2} \right] . \end{aligned}$$

Für $b \gg R$, d.h. $E <$ Coulomb-Barriere, wird dies

$$2 \left(\frac{\sqrt{2m} Z_1 Z_2 e^2}{\sqrt{E} \hbar} \right) \left(\frac{\pi}{2} - 2 \sqrt{\frac{R}{b}} \right) ,$$

so daß sich für die Transmissionswahrscheinlichkeit schließlich

$$|S|^2 = \exp \left\{ -\pi \frac{\sqrt{2m} Z_2 e^2}{\hbar} \left(\frac{Z_1}{\sqrt{E}} - \frac{4}{\pi} \frac{Z_1^{1/2} R^{1/2}}{Z_2^{1/2} e} \right) \right\} \quad (3.74)$$

ergibt. Damit kennt man die Zerfallswahrscheinlichkeit noch nicht ganz, denn dazu muß zusätzlich berücksichtigt werden, wie oft das Teilchen die Möglichkeit zum Tunneln hat, d.h. wie oft es an den Kernrand „stößt“. Als halbklassische Abschätzung für die Zerfallswahrscheinlichkeit können wir ansetzen: *Zerfallswahrscheinlichkeit pro Sekunde* = Frequenz der Wandstöße \times Durchlässigkeit = $(v_i/2R)|S(E)|^2$. Dabei ist v_i die Geschwindigkeit des α -Teilchens im Inneren des Kerns, eine nur vage definierte Größe. Sei nun N die Anzahl der radioaktiven Kerne, dN die Änderung der Anzahl der radioaktiven Kerne, dann lautet das Zerfallsgesetz

$$dN = -N \times \text{Zerfallswahrscheinlichkeit} \times dt = -\frac{N}{\tau} dt .$$

Die *Halbwertszeit* τ ergibt sich somit zu

$$\tau = \frac{2R}{v_i} |S(E)|^{-2} , \quad (3.75)$$

und das Zerfallsgesetz wird

$$N = N_0 e^{-t/\tau} .$$

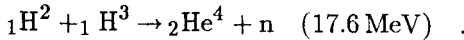
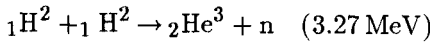
Numerische Formel für τ :

Mit $Z_2 = 2$, $R = 1.5 \times 10^{-13} A^{1/3} \text{ cm} \cong 2 \times 10^{-13} Z_1^{1/3} \text{ cm}$ für τ in Jahren, E in MeV folgt die numerische Formel von Taagepera und Nurmia²

$$\log_{10} \tau = 1.61 \left(\frac{Z_1}{E^{1/2}} - Z_1^{2/3} \right) - 28.9 \quad (3.76)$$

Genau diese hier gegebene Abhängigkeit des $\log \tau$ von der Energie der emittierten α -Teilchen war durch Geiger und Nutall experimentell gefunden worden. Die Größe $\log_{10} (2R/v_i) \cong -28.9$ variiert im interessierenden Bereich der schweren Kerne nur sehr schwach. Die Abb. 3.11³) zeigt experimentelle Kurven für verschiedene Kerne und zeigt die Bestätigung der \sqrt{E} -Abhängigkeit.

Der Faktor $\exp \{ -\sqrt{2m\pi} Z_1 Z_2 e^2 / \hbar \sqrt{E} \}$ bestimmt auch die Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Vorgang, d.h. die Fusion zweier Kerne mit Ladungen Z_1 und Z_2 . Daraus folgt, daß Kernfusion bevorzugt für niedrige Z erfolgt, also für Wasserstoff (Deuterium):



Die Zahlen in Klammern geben die Wärmetönung (den sog. Q -Wert) an. Für höhere Ladungszahlen steigt die Coulomb-Barriere und die für deren Überwindung erforderliche Temperatur. In der Entwicklung eines Sterns werden nach-

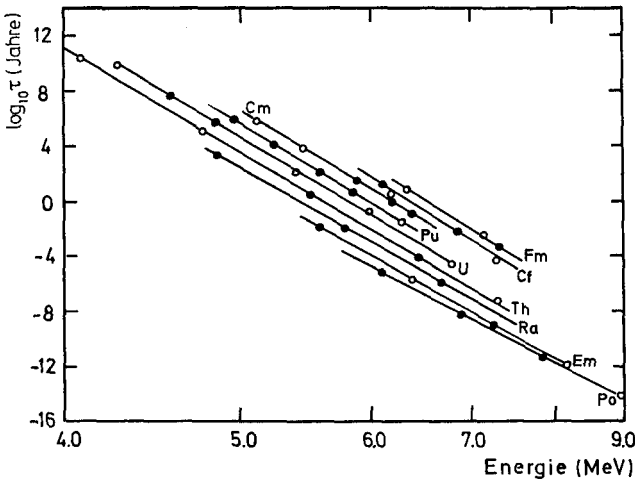


Abb. 3.11. Logarithmus der Halbwertszeit als Funktion der inversen Wurzel der Energie des emittierten α -Teilchens (nach Hyde et al.³)

² E. Segré: *Nuclei and Particles*, 2nd ed. (Benjamin, New York/Amsterdam 1977)

³ E.K. Hyde, I. Perlman, G.T. Seaborg: *The Nuclear Properties of the Heavy Elements I* (Prentice Hall, Englewood Cliffs 1964)

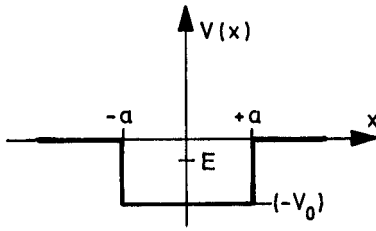


Abb. 3.12. Potentialtopf

einander die leichtesten Elemente verbraucht und auch die Experimente zur kontrollierten Kernfusion konzentrieren sich auf $Z = 1$. Weitere wichtige Beispiele für den Tunneleffekt sind die kalte Emission von Elektronen aus einem Metall in einem elektrischen Feld und das Tunneln zwischen zwei durch eine Isolatorschicht getrennten Metallen, wozu auch der Josephson-Effekt, nämlich das Tunneln von Cooper-Paaren in Supraleitern, gehört.

3.4 Potentialtopf

Wir wollen nun die *gebundenen Zustände* des Potentialtopfes

$$V(x) = -V_0 \Theta(a - |x|) \quad (3.77)$$

bestimmen (Abb. 3.12). Der Potentialtopf dient als Modell für kurzreichweitige Kräfte, wie man sie in der Kernphysik oder bei abgeschirmten Störstellen in Festkörpern vorfindet.

Die Tendenz, ein Teilchen zu binden, wird sicher mit der Tiefe und Breite des Potentialtopfes und der Teilchenmasse anwachsen. Ein aus V_0 , a und m gebildeter, die Stärke charakterisierender dimensionsloser Parameter ist

$$\zeta = \sqrt{2mV_0}a/\hbar \quad (3.78)$$

Wie in den vorausgegangenen Abschnitten betrachtet man die Schrödinger-Gleichung für Gebiete verschiedener Potentialstärke getrennt. Da die Energien der Bindungszustände im Intervall

$$-V_0 \leq E \leq 0 \quad (3.79)$$

liegen, haben wir

$$\psi'' = \kappa^2 \psi \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{2m(-E)}/\hbar \quad \text{für} \quad |x| > a \quad (3.80a)$$

und

$$\psi'' = -q^2 \psi \quad \text{mit} \quad q = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar \quad \text{für} \quad |x| < a \quad (3.80b)$$

Um die Normierbarkeit der Wellenfunktion zu gewährleisten, ist für $|x| > a$ aus den beiden Fundamentallösungen $e^{\pm \kappa x}$ jeweils diejenige auszuwählen, die exponentiell abfällt. Innerhalb des Topfes sind die Lösungen oszillierend: $\cos qx$,

$\sin qx$ – und eventuell auch Linearkombinationen dieser beiden Fundamentallösungen. Wegen der Spiegelungssymmetrie des Potentials (3.77) liegt es jedoch nahe, nach rein geraden

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cos qx & |x| < a \\ e^{\mp \kappa x} & x \gtrless \pm a \end{cases} \quad (3.81)$$

und ungeraden

$$\psi(x) = \begin{cases} A \sin qx & |x| < a \\ \pm e^{\mp \kappa x} & x \gtrless \pm a \end{cases} \quad (3.82)$$

Lösungen zu suchen. Wir werden später, in Abschn. 3.5 und 3.6, allgemein zeigen, daß die Bindungszustände für ein spiegelsymmetrisches Potential gerade oder ungerade sind. Aus den Stetigkeitsbedingungen (3.44a–c) für die Wellenfunktion und deren Ableitung erhalten wir transzendente Gleichungen für die Energieeigenwerte E und die Amplituden A in (3.81) und (3.82). Wir betrachten gerade und ungerade Lösungen nacheinander.

3.4.1 Gerade Symmetrie

Hier lauten die Stetigkeitsbedingungen

$$A \cos qa = e^{-\kappa a} \quad , \quad Aq \sin qa = \kappa e^{-\kappa a} \quad , \quad (3.83)$$

die nach Division

$$\operatorname{tg} qa = \frac{\kappa}{q} \quad (3.84)$$

ergeben oder ausgeschrieben

$$\operatorname{tg} qa = \frac{[\zeta^2 - (qa)^2]^{1/2}}{qa} \quad , \quad (3.84')$$

wo der in (3.78) eingeführte dimensionslose Parameter ζ auftritt. Wegen (3.79) liegen die Wellenzahlen q im Intervall

$$0 \leq qa \leq \zeta \quad . \quad (3.85)$$

Gleichung (3.84') ist die angekündigte transzendente Gleichung für die Wellenzahl q oder wegen (3.80b) für die Bindungsenergie E . Sie läßt sich leicht graphisch lösen (Abb. 3.13). Hier sind $\operatorname{tg} z$ und $(\zeta^2 - z^2)^{1/2}/z$ für drei Werte von ζ gegen $z \equiv qa$ aufgetragen. Die zulässigen Werte von z ergeben sich aus den Schnittpunkten dieser beiden Kurven. Für diese Werte qa sind dann die Energieeigenwerte nach (3.80b)

$$E = -V_0 + \frac{(q\hbar)^2}{2m} = -V_0 \left(1 - \frac{(qa)^2}{\zeta^2} \right) \quad . \quad (3.86)$$

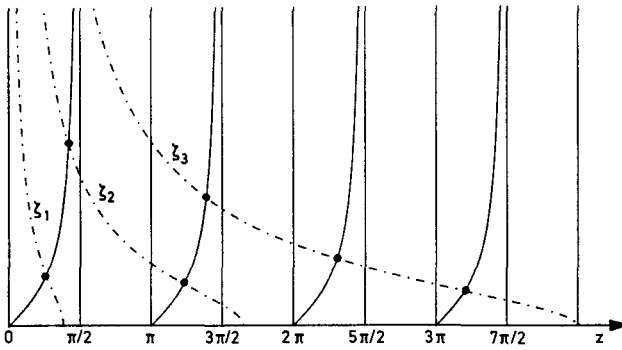


Abb. 3.13. Graphische Lösungen der transcendenten Gleichung (3.84') — $\operatorname{tg} z$,
 - - - $(\zeta^2 - z^2)^{1/2}/z$ für verschiedene Werte von ζ ($\zeta_1 < \zeta_2 < \zeta_3$)

Man liest aus Abb. 3.13 folgende charakteristische Eigenschaften der Eigenwerte ab:

- i) Da $(\zeta^2 - z^2)^{1/2}/z$ bei $z = \zeta$ verschwindet, kann die Zahl der Schnittpunkte aus dem Wert von ζ abgelesen werden und ist

$$n_g = [\zeta/\pi] \quad , \quad (3.87)$$

wobei $[\alpha]$ die nächstgrößere natürliche Zahl zu α ist.

- ii) Somit gibt es für $\zeta > 0$ auf jeden Fall einen geraden gebundenen Zustand; mit wachsenden ζ wächst die Zahl der geraden Bindungszustände entsprechend (3.87).

3.4.2 Ungerade Symmetrie

Die Stetigkeitsbedingungen lauten nun:

$$A \sin qa = e^{-\kappa a} \quad , \quad Aq \cos qa = -\kappa e^{-\kappa a} \quad (3.88)$$

und nach Division

$$-\operatorname{ctg} qa = \frac{\kappa}{q} \equiv \frac{(\zeta^2 - (qa)^2)^{1/2}}{qa} \quad . \quad (3.89)$$

Die graphische Lösung von (3.89) ist in Abb. 3.14 illustriert.

Wenn ζ im Intervall

$$\frac{\pi}{2}(2n_u - 1) < \zeta < \frac{\pi}{2}(2n_u + 1) \quad (3.90)$$

liegt, hat (3.89) genau n_u Lösungen. Insbesondere ersehen wir daraus, daß es ungerade Lösungen nur dann gibt, wenn

$$2mV_0a^2/\hbar^2 > \pi^2/4 \quad (3.91)$$

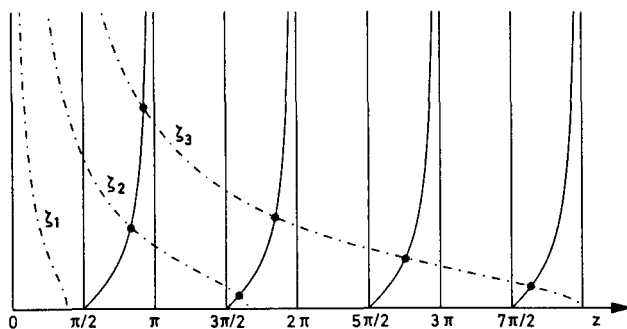


Abb. 3.14. Graphische Lösung der transzendenten Gleichung (3.89). — $-\text{ctg } z$,
 - · - · $(\zeta^2 - z^2)^{1/2}/z$

ist; das Potential muß also eine Minimalstärke überschreiten. Auch für die ungeraden Zustände ist natürlich der Zusammenhang zwischen der aus (3.89) bestimmten Wellenzahl und der Energie durch (3.86) gegeben. Wir können nun unser Ergebnis für gerade und ungerade Zustände in Tabelle 3.2 zusammenfassen. Wir geben das Wellenzahl-Intervall, die Symmetrie und die Anzahl der Knoten, d.h. der Nullstellen der zugehörigen Wellenfunktion, an. Die Folge der Zustände endet mit dem $(n_g + n_u - 1)$ -ten angeregten Zustand. Gerade und ungerade Zustände wechseln einander mit anwachsender Energie und Knotenzahl ab. Wir können offensichtlich die Zustände mit der Knotenzahl durchnummerieren. Im nächsten Abschnitt werden wir allgemein zeigen, daß die gebundenen Zustände für ein symmetrisches Potential durch reelle gerade und ungerade Funktionen dargestellt werden können. Nachdem wir alle derartigen gefunden haben, kennen wir also alle Bindungszustände für den Potentialtopf.

Tabelle 3.2. Zustand, Wellenzahl, Symmetrie und Anzahl der Knoten

Zustand	qa	Symmetrie	Knotenzahl
Grundzustand	$[0, \frac{\pi}{2}]$	gerade	0
1. angeregter Zustand	$[\frac{\pi}{2}, \pi]$	ungerade	1
2. angeregter Zustand	$[\pi, \frac{3}{2}\pi]$	gerade	2
⋮			

Wir wollen unsere Ergebnisse in Abb. 3.15 für ein Potential der Stärke $\zeta = 5$ illustrieren. Hier gibt es nach (3.87) und (3.90) $[\zeta/\pi] = 2$ gerade und 2 ungerade Lösungen.

Schließlich betrachten wir noch den Grenzübergang zum *unendlich tiefen Potentialtopf*, $V_0 \rightarrow \infty$. Dann sind die geraden Zustände

$$\psi_q(x) = \Theta(a - |x|) \cos qx \quad \text{mit} \quad qa = (k + \frac{1}{2})\pi \quad , \quad (3.92)$$

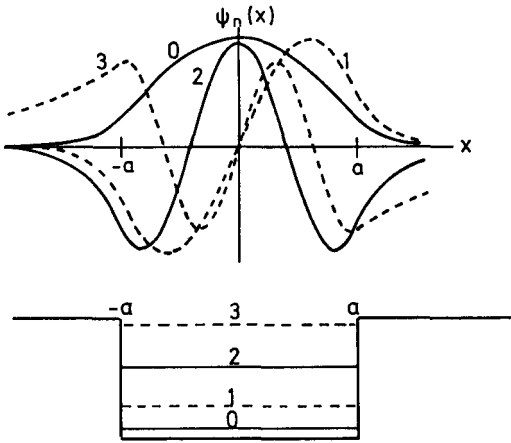


Abb. 3.15. Gebundene Zustände und Energieeigenwerte für einen Potentialtopf mit $\zeta = 5$. Die Zustände sind durch die Knotenzahl durchnummeriert. Die geraden Lösungen sind durchgezogen, die ungeraden gestrichelt gezeichnet

und die ungeraden

$$\psi_q(x) = \Theta(a - |x|) \sin qx \quad \text{mit} \quad qa = k\pi \quad (3.93)$$

Die beiden Lösungen erfüllen die in (3.58) gefundene allgemeine Randbedingung $\psi(\text{Schwelle}) = 0$. Bis auf einen Faktor können sie auch in der Form

$$\psi_p(x) = \sin(x+a)p \quad \text{mit} \quad (3.94a)$$

$$p = \frac{n\pi}{2a} \quad (3.94b)$$

mit natürlichem n zusammengefaßt werden, denn für

$$n = \begin{cases} 2k+1 \\ 2k \end{cases} \quad \text{wird} \quad \psi_n = (-1)^k \begin{cases} \cos\left(k + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi x}{a} \\ \sin \frac{k\pi}{a} x \end{cases} .$$

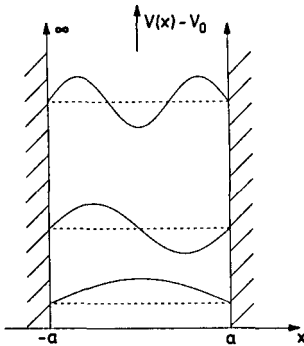


Abb. 3.16. Die niedrigsten Zustände im unendlich tiefen Potentialtopf, längs der Ordinate verschoben

Die niedrigsten Eigenzustände des unendlich tiefen Potentialtopfs sind in Abb. 3.16 dargestellt.

Nachdem wir nun einige spezielle, charakteristische Probleme gelöst haben, wollen wir in den beiden nächsten Abschnitten untersuchen, welche allgemeine Aussagen über stationäre Zustände getroffen werden können.

3.5 Symmetrieeigenschaften

3.5.1 Parität

Der Paritätsoperator (Spiegelungsoperator) P ist durch

$$Pf(x) = f(-x) \quad (3.95)$$

definiert. Offensichtlich sind die geraden und ungeraden Funktionen Eigenfunktionen von P mit Eigenwerten ± 1 (siehe (3.100)). Wir wollen nun voraussetzen, daß das Potential spiegelungssymmetrisch sei:

$$PV(x) = V(x) \quad . \quad (3.96)$$

Da die kinetische Energie nur eine zweite Ableitung enthält, gilt dann für jede komplexe Funktion $f(x)$

$$PHf(x) = Hf(-x) = HPf(x) \quad ,$$

d.h. P und H kommutieren, so daß

$$[P, H] = 0 \quad (3.97)$$

für symmetrische Potentiale. Gehen wir aus von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad , \quad (3.98)$$

dann folgt nach Anwendung von P

$$H\psi(-x) = E\psi(-x) \quad ,$$

so daß mit $\psi(x)$ auch $\psi(-x)$ Lösung zum gleichen Eigenwert E ist. Indem wir Summe und Differenz dieser beiden Gleichungen bilden, sehen wir, daß

$$\psi_{g/u}(x) = \psi(x) \pm \psi(-x) \quad (3.99)$$

ebenfalls Eigenfunktionen von H mit Eigenwert E sind. Da

$$P\psi_{g/u} = \pm \psi_{g/u} \quad , \quad (3.100)$$

sind sie auch Eigenfunktionen von P . Somit folgt: Für symmetrische Potentiale können wir ein Basissystem von stationären Zuständen wählen, das nur aus geraden und ungeraden Zuständen besteht. Wenn ein Energie-Eigenwert nicht entartet ist, so ist die zugehörige Eigenfunktion automatisch gerade oder ungerade.

3.5.2 Konjugation

Nehmen wir das komplex Konjugierte der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung, erhalten wir

$$H\psi^*(x) = E\psi^*(x) \quad . \quad (3.101)$$

Durch Kombination von (3.98) und (3.101) sieht man, daß $\psi + \psi^*$ und $(\psi - \psi^*)/i$ reelle Eigenfunktionen mit Eigenwert E sind. Wenn, wie immer vorausgesetzt, das Potential reell ist, kann man reelle Energieeigenfunktionen wählen. Nicht-entartete Energieeigenfunktionen sind, abgesehen von trivialen Faktoren, automatisch reell.

3.6 Allgemeine Diskussion der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

In diesem Abschnitt wollen wir die eindimensionale Schrödinger-Gleichung für ein allgemeines Potential diskutieren, um zu sehen, inwieweit die für unsere Modellpotentiale (Oszillator, Kasten etc.) gefundenen Eigenschaften allgemein gültig sind. Wir werden uns dabei auf eine qualitative, meist graphische Diskussion der Lösungen der Schrödinger-Gleichung stützen, um die wesentlichen Elemente herauszustreichen. Es sollte aus der Diskussion klar sein, daß diese Argumentation auch in Form eines analytischen Beweises dargestellt werden kann.

Der Übersichtlichkeit halber schreiben wir noch einmal die eindimensionale Schrödinger-Gleichung auf:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi(x) \quad . \quad (3.102)$$

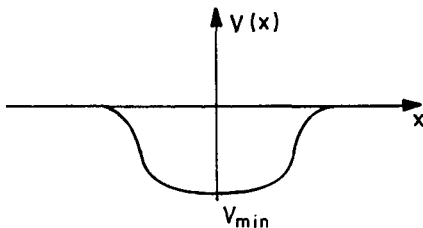


Abb. 3.17. Symmetrisches kurzreichweitiges Potential

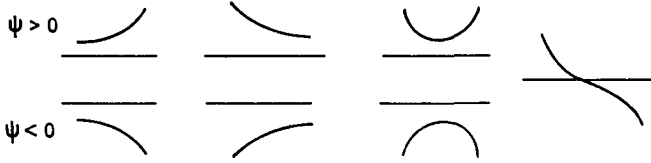


Abb. 3.18a. Lösungselemente der Schrödinger-Gleichung in Regionen mit $V(x) - E > 0$

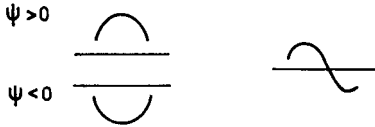


Abb. 3.18b. Lösungselemente der Schrödinger-Gleichung in Regionen mit $V(x) - E < 0$

Wenn wir etwa das stetige kurzreichweitige Potential aus Abb. 3.17 vor Augen haben, kann es Regionen mit E größer oder kleiner als $V(x)$ geben.

$V(x) - E > 0$. Dann hat ψ'' das gleiche Vorzeichen wie ψ , d.h. ψ ist konvex zur x -Achse, also von der x -Achse weggekrümmt (Abb. 3.18a).

$V(x) - E < 0$. Hier ist das Vorzeichen von ψ'' zu ψ entgegengesetzt und die Wellenfunktion ψ ist konkav zur x -Achse (Abb. 3.18b). Aus den Elementen von Abb. 3.18a und 3.18b setzen sich die Lösungen der Schrödinger-Gleichung stetig und stetig differenzierbar zusammen.

Betrachten wir nun das Potential aus Abb. 3.17.

$E < V_{\min}$. Dann wäre überall der Fall $V(x) - E > 0$ realisiert und die Lösung würde im Unendlichen divergieren. Für $E < V_{\min}$ gibt es deshalb keine akzeptable Lösung.

$V_{\min} < E < 0$. Hier sind wir im Bereich der Bindungszustände. Einen typischen derartigen Bindungszustand haben wir in Abb. 3.19 gezeichnet. Die horizontale Gerade E schneidet das Potential an den Wendepunkten W.P. Außerhalb

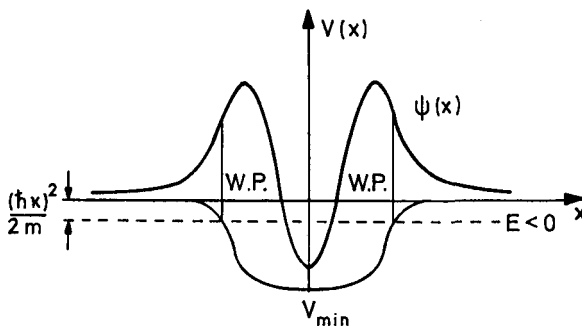


Abb. 3.19. Typischer Bindungszustand für das Potential aus Abb. 3.17

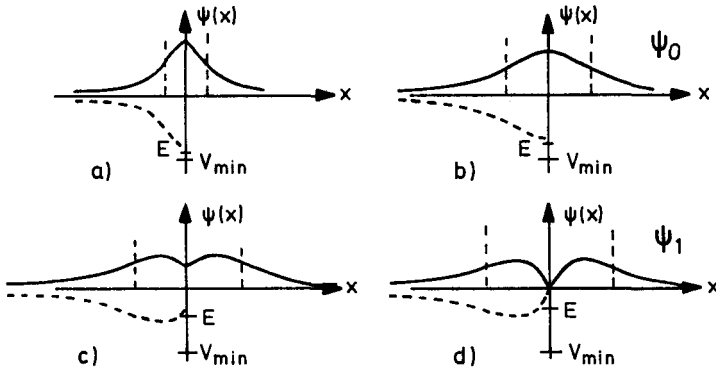


Abb. 3.20a-d. Konstruktion der Bindungszustände für stetiges, symmetrisches Potential für zunehmende Energie E . Die senkrechten gestrichelten Linien geben die Position der Wendepunkte an

der Wendepunkte ist die Lösung von der x -Achse weggekrümmt, innerhalb der Wendepunkte ist die Lösung zur x -Achse gekrümmt. Ganz grob betrachtet, hat die Lösung außerhalb der Wendepunkte die Form $e^{\pm \kappa x}$ mit $\kappa = [2m(V(x) - E)]^{1/2}/\hbar$ und innerhalb die Form $-\cos qx$ mit $q = [2m(E - V(x))]^{1/2}/\hbar$. Wenn wir die Energie erhöhen, verschieben sich die Wendepunkte nach außen. Die dann resultierende Funktion $\psi(x)$ ($x > 0$) ist im Außenbereich weniger weggekrümmt und im Innenbereich stärker zur x -Achse hingekrümmt. Die Aufgabe, die Bindungszustände zu finden, besteht nun darin, Lösungen, die im Unendlichen exponentiell abfallen, symmetrisch bzw. antisymmetrisch (Abschn. 3.5) so zusammensetzen, daß ψ und ψ' am Ursprung stetig sind. Wir zeichnen die dabei resultierenden Lösungsfolgen für vier Werte von E im Intervall $[V_{\min}, 0]$ in Abb. 3.20. Der Wert von E nimmt von (a) bis (d) zu, wobei sich die Wendepunkte nach außen verschieben. Zunächst ist klar, daß für $E = V_{\min}$ die beiden Wendepunkte im Ursprung zusammenfallen. Abbildung 3.20a entspricht der Situation, daß E etwas größer ist als V_{\min} . Die negative Krümmung im Bereich innerhalb der Wendepunkte reicht noch nicht aus, um die Ableitung der Lösung auf den gleichen Wert im Ursprung, nämlich 0, zu bringen. Erst recht fällt der Wert von ψ rechts des Ursprungs nicht mit dem der gestrichelten Kurve links des Ursprungs zusammen. Bei Erhöhung von E kommen wir schließlich zu Abb. 3.20b. Hier haben die durchgezogenen Kurven links und rechts die gleiche Steigung und den gleichen Wert am Ursprung. Es ist klar, daß man diese Situation auch bei noch so schwachem Potential erreicht, wenn man mit E nur nahe genug an $E = 0$ geht. Es gibt also in jedem Fall einen gebundenen Zustand. Dieser ist symmetrisch. Erhöht man ausgehend vom Wert E aus Abb. 3.20b die Energie weiter, dann kommt man zu Abb. 3.20c. Die Wellenfunktion im Innenbereich wurde so stark nach unten gekrümmt, daß die Ableitungen der beiden durchgezogenen Zweige links und rechts verschieden sind. Dies ist keine zulässige Wellenfunktion. Wenn das Potential genügend stark ist, kann bei weiterer Vergrößerung von E schließlich die

Situation Abb. 3.20d erreicht werden, wo ψ am Ursprung verschwindet und die gestrichelte Kurve mit der rechts zusammen eine stetig differenzierbare Lösung gibt. Dies ist der erste angeregte Zustand mit einem Knoten. Es ist klar, daß bei zu schwachem Potential ein derartiger Zustand nicht vorliegt. Bei starkem Potential kann es auch noch weitere Zustände geben, bei denen abwechselnd feste und gestrichelte Lösungs Zweige zusammenpassen.

Wir können diese Überlegungen wie folgt zusammenfassen:

- i) Es gibt mindestens einen gebundenen Zustand ψ_0 , dieser hat keine Nullstelle.
- ii) Das Spektrum der Bindungszustände ist diskret.
- iii) Die Bindungszustände sind nicht entartet.
- iv) Sofern das Potential mehrere Bindungszustände besitzt, sind diese mit zunehmender Energie abwechselnd symmetrisch und antisymmetrisch. Der Zustand ψ_n , $n = 0, 1, \dots$ hat n Knoten.

Anmerkung: Ohne Beweis geben wir noch an, daß für Potentiale $V(x)$, die sich für große Abstände wie $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) \sim -1/x^s$ verhalten, gilt: Für $s < 2$ haben die Energieeigenwerte einen Häufungspunkt für $E = 0$. Für $s > 2$ ist $E = 0$ nicht Häufungspunkt, der nächste Bindungszustand befindet sich in einem endlichen Abstand von 0. Wenn für kleine Abstände das Potential singular ist wie $\lim_{x \rightarrow 0} V(x) = -1/x^r$, gilt: Für $r < 2$ ist das Energiespektrum nach unten beschränkt. Für $r > 2$ geht das Energiespektrum bis $-\infty$.

Wir fahren nun mit der Diskussion des Potentials aus Abb. 3.17 im Energiebereich $E > 0$ fort.

$E > 0$. In den Regionen außerhalb des Potentials ($V(x) = 0$) können wir die Lösung links als

$$\psi_I = e^{ikx} + R e^{-ikx} \tag{3.103a}$$

und rechts als

$$\psi_{II} = T e^{ikx} \tag{3.103b}$$

schreiben. Im Potentialbereich ist die Lösung komplizierter, die effektive Wellenzahl ist dort größer als k . Da wir zwei Konstanten R und T zur Verfügung haben, ist es aber für jedes k möglich, zu erreichen, daß die von ψ_I und ψ_{II} sich ergebenden Lösungen bei $x = 0$ stetig differenzierbar ineinander übergehen.

Die Energie dieser Streulösung ist $E = (\hbar k)^2/2m$. Wenn wir schließlich beachten, daß mit (3.103) auch die gespiegelte eine weitere Lösung ist, können wir zusammenfassen: Zu jedem $E > 0$ gibt es zwei stationäre Zustände. Wir bemerken noch, daß die Zustandsdichte der Streuzustände gegenüber den freien ebenen Wellen abgeändert ist in

$$n(k) = \frac{d\delta(k)}{dk} \quad ,$$

wo $\delta(k)$ die Phasenverschiebung ist.

Im allgemeinen ist die Reflexionsamplitude $R \neq 0$. Nur für spezielle Potentiale ist $R = 0$ für alle k . Diese reflexionslosen Potentiale haben einen engen Zusammenhang mit den Solitonen der klassischen Mechanik (siehe Abschn. 19.2.1). Im Fall von Resonanzen kann sich für spezielle k -Werte $R \rightarrow 0$ ergeben. Ein Wellenpaket, das eine Überlagerung von vielen k -Werten darstellt, wird aber auch in diesem Bereich noch teilweise reflektiert.

3.7 Potentialtopf, Resonanzen

Wir kehren nun wieder zum Potentialtopf, beschrieben durch (3.77) und Abb. 3.12, zurück. Die Bindungszustände ($-V_0 < E < 0$) haben wir bereits in Abschn. 3.4 behandelt. Wir fanden, daß ein endlicher Potentialtopf eine endliche Zahl von Bindungszuständen besitzt.

Es bleibt uns noch, die stationären Zustände für $E > 0$, die Streuzustände, herzuleiten und zu diskutieren. Wir finden diese sofort aus Abschn. 3.3, indem wir in den stationären Lösungen für die Potentialschwelle V_0 durch $-V_0$ ersetzen. Die Wellenzahl im Außenraum bleibt

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar \quad . \quad (3.104)$$

Im Inneren des Potentials ist nun die Lösung ebenfalls oszillierend und es ist κ durch $\kappa = iq$ zu ersetzen, wobei

$$q = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar \quad (3.105)$$

die Wellenzahl im Innenraum ist. Dann setzt sich die Lösung nach (3.60) aus folgenden Elementen zusammen: Im Inneren haben wir

$$\psi(x) = C e^{-iqx} + D e^{iqx} \quad \text{für} \quad |x| \leq a \quad . \quad (3.106a)$$

Links des Potentialtopfes ist $\psi(x) = \psi_{\text{ein}}(x) + \psi_r(x)$ die Summe aus einer einlaufenden Welle

$$\psi_{\text{ein}} = A e^{ikx} \quad \text{für} \quad x < -a \quad , \quad (3.106b)$$

und einer reflektierten Welle

$$\psi_r = AS(E) \frac{i}{2} \left(\frac{q}{k} - \frac{k}{q} \right) \sin(2qa) e^{-ikx} \quad \text{für} \quad x < -a \quad . \quad (3.106c)$$

Rechts vom Potentialtopf haben wir die durchgehende Welle

$$\psi_d = AS(E) e^{ikx} \quad \text{für} \quad x > a \quad . \quad (3.106d)$$

Wir setzen von vornherein $G = 0$, d.h. von rechts laufen keine Wellen ein. $S(E)$ ergibt sich wegen $\cosh(iq) = \cos q$ und $\sinh(iq) = i \sin q$ aus (3.69) zu

$$S(E) = \frac{e^{-2ika}}{\cos 2qa - (i/2)((q/k) + (k/q))\sin 2qa} \quad (3.107)$$

Deshalb ist der *Transmissionskoeffizient*

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + (1/4)((q/k) - (k/q))^2 \sin^2(2qa)} \quad \text{mit}$$

$$\left(\frac{q}{k} - \frac{k}{q}\right)^2 = \left(\frac{\sqrt{E+V_0}}{\sqrt{E}} - \frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E+V_0}}\right)^2 = \frac{V_0^2}{E(E+V_0)} \quad , \quad \text{also}$$

$$|S(E)|^2 = \left[1 + \frac{\sin^2(2qa)}{4(E/V_0)(1+(E/V_0))}\right]^{-1} \quad (3.108)$$

Man erkennt leicht, daß für den *Reflexionskoeffizienten* aus (3.106c)

$$|S(E)|^2 \frac{i}{2} \left(\frac{q}{k} - \frac{k}{q}\right) \sin 2qa|^2 = 1 - |S(E)|^2 \quad (3.109)$$

gilt.

Wir wollen als nächstes die Eigenschaften des Transmissionskoeffizienten eingehender untersuchen. Zunächst sieht man, daß $|S(E)|^2$ auf das Intervall $[0,1]$ eingeschränkt ist. Die Transmission wird 1 und damit maximal für

$$2qa = n \cdot \pi \quad (3.110)$$

Das ist gleichbedeutend mit Energiewerten

$$E_R = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - V_0 = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} - V_0 \quad , \quad (3.111)$$

wobei n ganzzahlig und so groß ist, daß $E_R > 0$ gilt. Für Teilchen mit dieser Einfallenergie ist das Potential vollkommen durchlässig. Minima des Transmissionskoeffizienten finden sich näherungsweise bei $2qa = (2n+1) \cdot \pi/2$, denn hier ist $\sin^2(2qa) = 1$. Sie liegen daher ungefähr auf der Kurve

$$\left[1 + \frac{1}{4(E/V_0)(1+E/V_0)}\right]^{-1} = \frac{4(E/V_0)(1+E/V_0)}{1+4(E/V_0)(1+E/V_0)} \quad .$$

Erinnern wir uns an den unendlich tiefen Potentialtopf aus Abschn. 3.4. Vergleich von (3.110) und (3.111) mit (3.94b) und (3.86) zeigt, daß die Energien der Maxima des Transmissionskoeffizienten mit den Energieeigenwerten des unendlich tiefen Potentialtopfes zusammenfallen. Für einen tiefen Topf, d.h. $\zeta \gg 1$, und $E \ll V_0$ sind die Maxima und Minima stark ausgeprägt. Die Maxima des Transmissionskoeffizienten bezeichnet man als *Resonanzen*. Anschaulich kann die Resonanzsituation mit unserer Kenntnis der Reflexion an einer Stufe folgendermaßen verstanden werden: Die von links einfallende Welle ψ_{ein} dringt unter Änderung ihres Wellenvektors und ihrer Amplitude in das Potential ein und

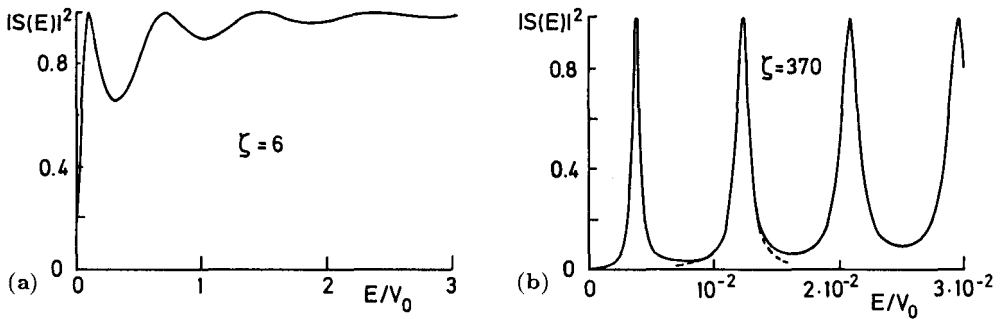


Abb. 3.21. Transmissionskoeffizient $|S(E)|^2$ für Potentialtopf für (a) Potentialstärke $\zeta = 6$ und (b) $\zeta = 370$. Volle Kurve $|S(E)|^2$ aus (3.108), punktiert Lorentz-Kurve (3.120)

wird bei $x = +a$ reflektiert. Wegen $4aq = 2\pi n$ sind einfallende und reflektierte Welle in Phase, während die bei $-a$ reflektierte Welle einen Phasensprung π ($R < 0$) erfährt. Also sind die bei $-a$ reflektierte Welle und die bei a immer wieder reflektierten Wellen außer Phase und interferieren destruktiv.

In Abb. 3.21 haben wir $|S(E)|^2$ als Funktion von E für zwei Werte der Stärke ζ dargestellt. Man sieht aus der Abbildung und (3.108), daß für große ζ die Resonanzen schmaler oder „schärfer“ werden. Die n -Werte der Resonanzen nach (3.110) und (3.111) sind für $\zeta = 6$, $n = 4, 5, \dots$ und für das stärkere Potential $\zeta = 370$, $n = 236, 237, \dots$. Wir merken schon an dieser Stelle an, daß für Potentiale der Art Abb. 3.26 die Resonanzen noch ausgeprägter sind. Diese werden uns bei der Streuung in Kap. 18 wiederbegegnen.

3.7.1 Analytische Eigenschaften des Transmissionskoeffizienten

Wenden wir uns nun den Eigenschaften von $S(E)$ in der komplexen E -Ebene zu. Um die Pole von $S(E)$ zu finden, müssen wir den Nenner Null setzen, was zu der Bedingung $\cos 2qa = (i/2)(q/k + k/q) \sin 2qa$ führt. Mit der Identität $\text{ctg}(2qa) = (\text{ctg} qa - \text{tg} qa)/2$ ergibt sich die Polbedingung

$$\text{ctg} qa - \text{tg} qa = \frac{ik}{q} + \frac{iq}{k} \quad (3.112)$$

Diese Gleichung ist von der Gestalt $f - f^{-1} = g - g^{-1}$, und ist genau dann erfüllt, wenn entweder

$$\text{tg} qa = -\frac{ik}{q} \quad \text{oder} \quad \text{ctg} qa = \frac{ik}{q} \quad (3.113)$$

ist.

Für $E > 0$, d.h. für reelle k und q , gibt es keine Lösungen von (3.113). Ist $E < -V_0$, und sind somit k und q beide rein imaginär, gibt es ebenfalls keine Lösungen. Es bleibt die Region $-V_0 < E < 0$, in der k imaginär und q reell ist.

Mit $E = |E|e^{i\varphi}$, $\sqrt{E} = |E|^{1/2}e^{i\varphi/2}$, ergibt sich für $E < 0$, d.h. $\varphi = \pi$,

$$k = i \frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar} .$$

Deshalb nehmen die Gleichungen (3.113) die Form

$$\operatorname{tg} qa = \frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar q} \quad \text{und} \quad \operatorname{ctg} qa = -\frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar q}$$

an, die wir bereits vom Potentialtopf (3.84) und (3.89) als Bedingungen für die Energieeigenwerte der geraden und ungeraden Bindungszustände kennen.

$S(E)$ hat also Pole an den Stellen der Bindungszustände E_b des Potentialtopfes, wird dort also unendlich. Auch für diese Eigenschaft von $S(E)$ gibt es eine anschauliche Deutung: Wegen der rein imaginären Wellenzahl k muß für negative Energie die Amplitude A der einlaufenden Welle 0 werden, sonst wäre ψ_{ein} divergent für $x \rightarrow -\infty$. Weil aber $S(E_b) = \infty$ ist, hat man für die Energie E_b dennoch eine „reflektierte“ Welle für $x < -a$ und eine „durchgehende“ Welle für $x > a$, welche nun wegen des imaginären k exponentiell abfallen. Im Bereich des Potentials ist dann auch ohne einlaufende Welle ψ_{ein} eine endliche Wellenfunktion vorhanden, die den betreffenden Bindungszustand darstellt (siehe Abb. 3.22).

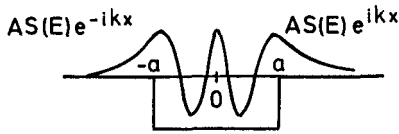


Abb. 3.22. Wellenfunktion eines Bindungszustandes: Für $E \rightarrow E_b$ derart, daß für $A \rightarrow 0$, $AS(E)$ endlich bleibt, erhält man die Bindungszustände an den Polstellen von $S(E)$ längs der negativen reellen Achse

Betrachten wir nun $S(E)$ in der Nähe der Resonanzen E_R :

$$S(E) \cdot e^{2ika} = \frac{1}{\cos 2qa} \cdot \frac{1}{1 - (i/2)((q/k) + (k/q))\operatorname{tg} 2qa} \quad (3.114)$$

An den Resonanzen E_R ist $2qa = n\pi$ und deshalb

$$\cos 2qa|_{E_R} = (-1)^n \quad ; \quad \operatorname{tg} 2qa|_{E_R} = 0$$

Die Taylor-Entwicklung des Nenners nach $E - E_R$ führt auf

$$\frac{1}{2} \left(\frac{q}{k} + \frac{k}{q} \right) \operatorname{tg} 2qa = \frac{2}{\Gamma} (E - E_R) + \dots \quad (3.115)$$

wobei Γ durch

$$\frac{2}{\Gamma} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{q}{k} + \frac{k}{q} \right) \cdot \frac{d(2qa)}{dE} \right]_{E_R} \quad (3.116)$$

bestimmt ist. Einsetzen von q und k gibt

$$\frac{2}{\Gamma} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m} a}{\hbar} \frac{2E_R + V_0}{\sqrt{E_R} \cdot (E_R + V_0)} \quad (3.117)$$

Für einen sehr tiefen Topf ($V_0 \gg E_R$) folgt schließlich

$$\frac{2}{\Gamma} \approx \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2mV_0} a}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{V_0 E_R}} = \frac{a}{v_R \hbar} \quad (3.118)$$

wobei $v_R = \sqrt{2E_R/m}$ die Einfallsgeschwindigkeit bei der Resonanzenergie ist. Man erkennt, daß Γ sehr klein werden kann, falls $|E_R| \ll V_0$ ist. Wir haben somit folgende Darstellung von $S(E)$ in der Umgebung der Resonanzen gewonnen:

$$S(E)e^{2ika} = (-1)^n \frac{i\Gamma/2}{E - E_R + i\Gamma/2} \quad (3.119)$$

Die Durchgangsamplitude $S(E)$ hat Pole bei den komplexen Energiewerten

$$E = E_R - i\frac{\Gamma}{2}$$

Weil auf Grund unserer Festlegung von \sqrt{E} die komplexe Ebene längs der positiven reellen Achse einen Verzweigungsschnitt besitzt, d.h. \sqrt{E} beim Übergang von oberhalb der positiven reellen Achse nach unterhalb unstetig ist ($\sqrt{E} = |E|^{1/2}$ für $E = |E|$, aber $\sqrt{E} = -|E|^{1/2}$ für $E = |E| \cdot e^{2\pi i}$), besitzt auch $S(E)$ als Funktion von \sqrt{E} diesen Verzweigungsschnitt längs der positiven reellen Achse. Die mit den Resonanzen zusammenhängenden Pole gehören zur analytischen Fortsetzung von $S(E)$ in das zweite Riemannsche Blatt.

Die analytischen Eigenschaften von $S(E)$ sind in Abb. 3.23 zusammengefaßt. $S(E)$ besitzt im 1. Riemannschen Blatt Pole bei den Bindungsenergien des Potentialtopfes und im 2. Riemannschen Blatt Pole bei den Energiewerten $E_R - i\Gamma/2$, die zu den Resonanzen auf der positiven reellen Achse führen. Die

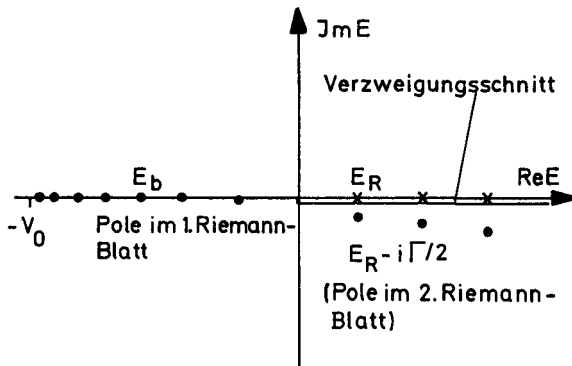


Abb. 3.23. Pole von $S(E)$ in der komplexen Energieebene

präzise Bestimmung der Pole von $S(E)$, etwa durch Fortführung der Taylor-Entwicklung (3.115) zu höherer Ordnung zeigt, daß der Realteil der Pole gegenüber E_R etwas nach links verschoben ist. In Resonanznähe ist mit (3.119) der Transmissionskoeffizient

$$|S(E)|^2 = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.120)$$

Diese Funktion heißt Lorentz-Kurve oder Breit-Wigner-Funktion. Sie ist in Abb. 3.24 dargestellt. Der Vergleich mit der exakten Form in Abb. 3.21 zeigt, daß die Streuamplitude im Bereich der Resonanz sehr genau durch (3.120) dargestellt wird. Die Breite der Resonanz wird durch Γ bestimmt. $S(E)$ läßt sich auch durch eine reelle Amplitude und Phase beschreiben:

$S(E) = |S(E)| \cdot \exp \{i\delta(E) - 2ika\}$. Dabei ist

$$\operatorname{tg} \delta(E) = \frac{\operatorname{Im}(S(E)e^{2ika})}{\operatorname{Re}(S(E)e^{2ika})} = \frac{1}{2} \left(\frac{q}{k} + \frac{k}{q} \right) \cdot \operatorname{tg}(2qa) \quad (3.121)$$

also in Resonanznähe $\operatorname{tg} \delta(E) = \frac{2}{\Gamma}(E - E_R)$ und deshalb

$$\delta(E) = \operatorname{arctg} \left[\frac{2}{\Gamma}(E - E_R) \right] \quad (3.122)$$

$\delta(E)$, dargestellt in Abb. 3.25, gibt die Phasenverschiebung der durchgehenden gegenüber der einlaufenden Welle an ($\psi_d(x = a) = |S(E)| \cdot e^{i\delta(E)} \cdot \psi_{\text{ein}}(x = -a)$). Amplitude und Phase zeigen also auch hier den in der Resonanznähe typischen Verlauf, wie er aus Phänomenen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik bekannt ist.

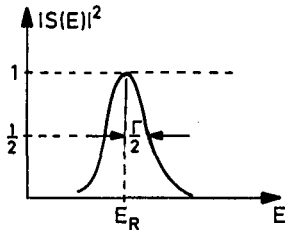


Abb. 3.24. Gl. (3.120)

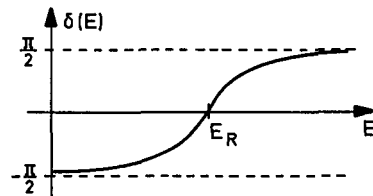


Abb. 3.25. Phasenverschiebung (3.122)

Aufgrund unserer früheren physikalischen Überlegungen ist klar, daß auch bei allgemeineren Potentialen Resonanzen auftreten, für die man dann in analoger Weise (3.119) und (3.122) herleiten kann. Wir wollen nun untersuchen, wie sich ein Teilchen, dessen Energie in der Nähe einer Resonanz liegt, unter dem Einfluß eines solchen Potentials verhält.

3.7.2 Bewegung eines Wellenpaketes in der Nähe einer Resonanz

Das auf das Potential einfallende Wellenpaket sei als Superposition ebener Wellen durch

$$\psi_{\text{ein}}(x, t) = \int_0^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} g(p) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}(px - E(p)t) \right\} ; \quad E(p) = p^2/2m \quad (3.123)$$

gegeben; (die Integration erfolgt lediglich von 0 bis ∞ , da für $x < -a$ nur nach rechts laufende ebene Wellen ($p > 0$) überlagert werden sollen). Vorausgesetzt, $g(p)$ hat ein Maximum an der Stelle p_0 mit $E(p_0) \approx E_R$, folgt für die Geschwindigkeit und den Ort des Maximums von $\psi_{\text{ein}}(x, t)$

$$v_0 = p_0/m \quad , \quad x(t) = v_0 t \quad . \quad (3.124)$$

Das durchgehende Wellenpaket hat dann nach (3.106d) die Gestalt ($p = \hbar k$)

$$\begin{aligned} \psi_{\text{d}}(x, t) &= \int_0^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} g(p) \\ &\times \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}(px - E(p)t - 2pa + \delta(E)\hbar) \right\} |S(E)| \quad , \quad x > a \quad . \quad (3.125) \end{aligned}$$

Den Schwerpunkt des Wellenpaketes erhalten wir nach Abschn. 2.10.1 aus der Stationarität der Phase:

$$\begin{aligned} x(t) &= v_0 t + 2a - \frac{d}{dp} \delta(E)\hbar|_{p_0} \\ &= v_0 t + 2a - \hbar \frac{dE}{dp} \frac{d}{dE} \delta(E)|_{p_0} \quad . \quad (3.126) \end{aligned}$$

Setzen wir ($dE/dp|_{p_0} = v_0$) und (3.122) ein, folgt

$$x(t) = v_0 t + 2a - \frac{\hbar \cdot 2/\Gamma}{1 + \left[\frac{2}{\Gamma}(E(p_0) - E_R) \right]^2} v_0 \quad . \quad (3.127)$$

Aus den Beiträgen zu (3.126) können wir die Verweilzeit des Teilchens im Potentialtopf ablesen. Der erste Term entspricht der freien Bewegung ohne Potential. Der zweite Term entspricht dem unendlich raschen Durchgangs durch das Potential, wie es für ein klassisches Teilchen in einem sehr tiefen Potential zutreffend wäre. Der letzte Term schließlich, dividiert durch v_0 , gibt die Aufenthaltssdauer im Topf. Genau bei der Resonanz $E(p_0) = E(p_R)$ ist sie $2\hbar/\Gamma$. Für scharfe Resonanzen, wie sie etwa für das Potential Abb. 3.26b auftreten, ist die Verweilzeit sehr groß, die Resonanz einem gebundenen Zustand ähnlich. Für den vorhin betrachteten Potentialtopf, für den die Resonanzen gar nicht so scharf sind, folgt aus (3.118) mit der „Geschwindigkeit im Inneren“ $v_i = \sqrt{2/m}$

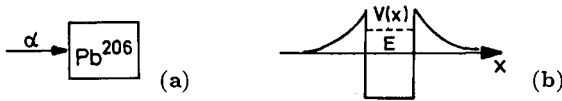


Abb. 3.26. (a) Einfang eines α -Teilchens in Pb^{206} . (b) Potentialtopf + Coulomb-Barriere

$(E_R + V_0)^{1/2}$, daß das Teilchen etwa $(v_i 2\hbar/\Gamma)/4a \approx (1/4)\sqrt{1 + V_0/E_R}$ -mal im Potentialbereich hin und her oszilliert, bevor es diesen wegen seiner positiven Energie schließlich wieder verläßt.

Gleichung (3.126) beschreibt das Maximum des Wellenpakets, wenn die Phase $\delta(E)$ über die Ausdehnung des Pakets nicht zu stark variiert, also dann, wenn die Ausdehnung des Pakets klein im Vergleich zur Resonanz ist. Im interessanteren Fall, bei dem die Resonanz viel schärfer als das einfallende Wellenpaket $g(p)$ ist, gibt (3.126) nur die mittlere Position rechts des Potentials an. Wegen der scharfen Resonanz wird das Paket sehr stark deformiert. Darauf gehen wir am Ende dieses Abschnitts ein. Vorher wollen wir, basierend auf den bisherigen Ergebnissen, einige physikalische Anwendungen diskutieren. Für derartige quantenmechanische Resonanzphänomene gibt es eine große Anzahl von Beispielen.

In der *Kernphysik* entsteht z.B. beim Beschuß von Pb^{206} -Kernen mit α -Teilchen der Energie $E_\alpha = 5.4 \text{ MeV}$ das Element Po^{210} , das mit einer Lebensdauer von 138 Tagen, entsprechend einer Breite Γ von 10^{-18} eV , wieder durch α -Emission zerfällt (Abb. 3.26).

Resonanzen spielen auch in der *Elementarteilchenphysik* eine wichtige Rolle. Bei der Streuung von Pionen an Nukleonen $\pi + N \rightarrow N^* \rightarrow \pi + N$ entspricht dem Maximum des Streuquerschnitts ein vorübergehender Bindungszustand der Breite $\Gamma \approx 120 \text{ MeV}$ bzw. der Lebensdauer $\tau \approx 0.5 \times 10^{-23} \text{ sec}$ (Abb. 3.27). Die Resonanz kann mit einem Elementarteilchen endlicher Lebensdauer identifiziert werden. Das J/ψ -Teilchen wurde als sehr scharfe Resonanz mit Masse 3.1 GeV bei den Elementarteilchenreaktionen $p + p \rightarrow e^+ + e^- + X$ von Ting und $e^+ + e^- \rightarrow \text{Hadronen}$ von Richter erstmals im Jahr 1974 entdeckt (Abb. 3.28). Hier handelt es sich um Orthocharmonium $c\bar{c}$, dem gebundenen Zustand von einem Quark und Antiquark mit der Quantenzahl „charm“.

Wir kehren nun nochmals zu (3.125) zurück und wollen nun die genaue Form des durchgehenden Wellenpakets bestimmen. Dabei setzen wir voraus,

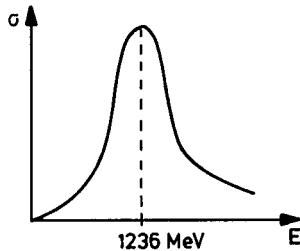


Abb. 3.27. Resonanz im π -Meson-Nukleon-Streuquerschnitt (qualitativ)

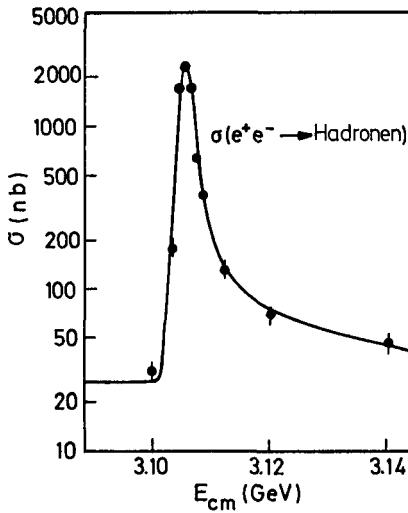


Abb. 3.28. Der Streuquerschnitt für Hadronen-Produktion in der Elektron-Positron-Streuung als Funktion der Schwerpunktsenergie E_{cm} von e^- und e^+ . Die Resonanz J/ψ stellt einen gebundenen Zustand von Quarks mit der Quantenzahl „charm“ dar

daß das Wellenpaket nur mit einer der auftretenden Resonanzen überlappt, daß die Breite dieser Resonanz Γ aber sehr viel schmaler als die Ausdehnung des Wellenpakets ist. Dann ist $g(p)$ über dem Bereich der Ausdehnung der Resonanz faktisch konstant und wir können $g(p)$ durch $g(p_R)$ ersetzen (Abb. 3.29), wobei $p_R = \sqrt{2mE_R}$. Weiter setzen wir für $S(E)$ die Breit-Wigner-Formel (3.119) ein:

$$\psi_d(x, t) \approx \pm ig(p_R) \times \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}(px - E(p)t - 2pa) \right\} \frac{\Gamma/2}{E - E_R + i\Gamma/2} \quad (3.128)$$

Wegen der Resonanzstruktur des zweiten Faktors im Integranden führen wir im übrigen Teil folgende Näherungen ein:

$$dp = \frac{dp}{dE} dE = \frac{m}{p} dE \approx \frac{m}{p_R} dE \quad \text{und}$$

$$p \cong p_R + \left. \frac{dp}{dE} \right|_{E_R} \cdot (E - E_R) = p_R + \frac{m}{p_R} (E - E_R) \quad ,$$

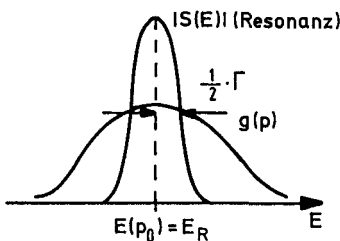


Abb. 3.29. Wellenpaket $g(p)$ und scharfe Resonanz

wobei $v_R = p_R/m$. Die Integration über die neue Variable E erstreckt sich dabei über ein Intervall um die Resonanzenergie, das ein Vielfaches von Γ beträgt. Weil der Nenner im Integranden aber mit $|E - E_R|$ wächst und die Exponentialfunktion in großer Entfernung von E_R mit E stark oszilliert, dehnen wir aus mathematischer Bequemlichkeit, ohne einen zu großen Fehler zu machen, die Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ aus. So bekommen wir schließlich:

$$\psi_d(x, t) \approx \pm ig(p_R) \frac{\Gamma m}{4\pi \hbar p_R} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}[p_R(x - 2a) - E_R t]\right\} \times \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\exp\left\{\frac{i}{\hbar}[(x - 2a)/v_R - t](E - E_R)\right\}}{E - E_R + i\Gamma/2}$$

Dieses Integral kann nun mit Hilfe des Residuensatzes ausgewertet werden mit dem Resultat

$$\psi_d(x, t) \cong \begin{cases} 0 & \text{für } x > 2a + \frac{p_R}{m}t \\ \pm g(p_R) \cdot \frac{m}{2\hbar p_R} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}[p_R(x - 2a) - E_R t]\right\} \\ \quad \cdot \exp\left\{-\frac{\Gamma}{2\hbar}\left[t - \frac{m}{p_R}(x - 2a)\right]\right\} & \text{für } x < 2a + \frac{p_R}{m}t \end{cases} \quad (3.129)$$

Daß ψ_d nach (3.129) an der Stelle $x = 2a + (p_R/m) \cdot t$ abrupt auf 0 abfällt, rührt von der Ausdehnung der Integration auf $-\infty$ bis $+\infty$ her. Der Realteil der Wellenfunktion ist in Abb. 3.30 dargestellt, sie ist gegenüber dem einfallenden Paket in charakteristischer Weise deformiert. Wir erinnern daran, daß $\psi_d(x, t)$ – die durchgehende Wellenfunktion – auf $x > a$ beschränkt ist. Nach (3.124) trifft das Maximum des einfallenden Wellenpakets zur Zeit $t_{-a} = -a/v_R$ auf der linken Seite des Potentialbereichs ein. Der nichtoszillatorische Teil von ψ_d ist

$$\psi_d(x, t) \propto g(p_R) \frac{\Gamma}{2\hbar v_R} \exp\left\{\frac{-\Gamma}{2\hbar}\left(t - t_{-a} - \frac{x - a}{v_R}\right)\right\} \times \Theta((t - t_{-a})v_R - (x - a)) \quad (3.130)$$

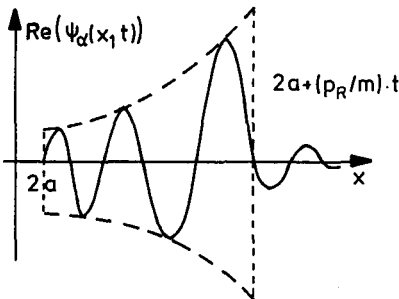


Abb. 3.30. Wellenpaket an einer Resonanz nach Durchgang durch das Potential; (---): exponentielle Einhüllende

Die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit rechts des Potentialtopfes ist durch

$$\begin{aligned}
 P_d(t) &= \int_a^\infty dx |\psi_d(x, t)|^2 \\
 &= |g(p_R)|^2 \frac{\Gamma/\hbar}{4v_R} \left(1 - \exp \left\{ \frac{-\Gamma}{\hbar} (t - t_a) \right\} \right) . \quad (3.131)
 \end{aligned}$$

gegeben. Die Höhe der Wellenfront ist $g(p_R)\Gamma/2\hbar v_R$. Sie pflanzt sich zwar mit der Geschwindigkeit v_R fort, aber dennoch ist der Zuwachs der Aufenthaltswahrscheinlichkeit rechts nur proportional zu $(1 - \exp \{-\Gamma(t - t_a)/\hbar\})$, d.h. die Zerfallsrate des resonant gebundenen Teilchens ist Γ/\hbar . Eine Resonanz ist also ein „Fast-Bindungszustand“ des Potentials mit einer endlichen Lebensdauer \hbar/Γ ; seine Energieunschärfe ist $\Delta E \approx \Gamma/2$. Der Zusammenhang zwischen Energie- und Zeitunschärfe eines Zustandes wird uns im folgenden Kapitel noch in einem allgemeineren Kontext begegnen.

4. Unschärferelation

4.1 Heisenbergsche Unschärferelation

4.1.1 Schwarzsche Ungleichung

Satz 1. Für das Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen gilt die *Schwarzsche Ungleichung*

$$|(\varphi, \psi)|^2 \leq (\varphi, \varphi)(\psi, \psi) \quad . \quad (4.1)$$

Beweis:

- i) Für $\varphi = 0$ ist die Ungleichung offensichtlich erfüllt.
- ii) Für $\varphi \neq 0$ zerlegen wir ψ in einen Anteil parallel zu φ und einen Anteil senkrecht zu φ : $\psi = z\varphi + \chi$ mit $(\varphi, \chi) = 0$. Dann folgt $(\varphi, \psi) = z(\varphi, \varphi)$ und somit für den Proportionalitätsfaktor $z = (\varphi, \psi)/(\varphi, \varphi)$. Weiter ist

$$(\psi, \psi) = (z\varphi + \chi, z\varphi + \chi) = z^*z(\varphi, \varphi) + (\chi, \chi) \geq z^*z(\varphi, \varphi) \quad .$$

Einsetzen von z ergibt

$$(\psi, \psi) \geq \frac{|(\varphi, \psi)|^2}{(\varphi, \varphi)} \quad . \quad \text{q.e.d.}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur für $\chi = 0$, d.h. für $\psi = z\varphi$.

4.1.2 Allgemeine Unschärferelationen

Gegeben seien zwei hermitesche Operatoren H_1 und H_2 und ein beliebiger Zustand ψ . Wir definieren die Operatoren \hat{H}_i , indem wir von H_i den Mittelwert im Zustand ψ abziehen

$$\hat{H}_i = H_i - \langle H_i \rangle = H_i - (\psi, H_i \psi) \quad , \quad (4.2)$$

und setzen $\hat{H}_1\psi$ und $\hat{H}_2\psi$ in die Schwarzsche Ungleichung (4.1) ein:

$$(\hat{H}_1\psi, \hat{H}_1\psi)(\hat{H}_2\psi, \hat{H}_2\psi) \geq |(\hat{H}_1\psi, \hat{H}_2\psi)|^2 \quad .$$

Unter Verwendung der Hermitizität erhalten wir

$$(\psi, \hat{H}_1^2\psi)(\psi, \hat{H}_2^2\psi) \geq |(\psi, \hat{H}_1\hat{H}_2\psi)|^2 \quad . \quad (4.3)$$

Mittels des Antikommutators

$$\{A, B\} = AB + BA \quad (4.4)$$

zerlegen wir das Produkt $\hat{H}_1 \hat{H}_2$ in einen hermiteschen und einen antihermiteschen Anteil

$$\hat{H}_1 \hat{H}_2 = \frac{1}{2} \{\hat{H}_1, \hat{H}_2\} + \frac{1}{2} [\hat{H}_1, \hat{H}_2] \quad , \quad \text{wobei}$$

$$\{\hat{H}_1, \hat{H}_2\}^\dagger = \{\hat{H}_1, \hat{H}_2\}$$

hermitesch und

$$[\hat{H}_1, \hat{H}_2]^\dagger = -[\hat{H}_1, \hat{H}_2]$$

antihermitesch ist. Der Mittelwert eines hermiteschen Operators ist reell, der eines antihermiteschen Operators rein imaginär. Die Zerlegung eines Operators in einen hermiteschen und einen antihermiteschen bedeutet für den Mittelwert eine Zerlegung in Real- und Imaginärteil:

$$|(\psi, \hat{H}_1 \hat{H}_2 \psi)|^2 = \frac{1}{4} (\psi, \{\hat{H}_1, \hat{H}_2\} \psi)^2 + \frac{1}{4} |(\psi, [\hat{H}_1, \hat{H}_2] \psi)|^2 \quad . \quad (4.5)$$

Da die Mittelwerte $\langle H_i \rangle$ gewöhnliche Zahlen sind, gilt

$$[\hat{H}_1, \hat{H}_2] = [H_1, H_2] \quad ,$$

und somit folgt aus (4.5)

$$|(\psi, \hat{H}_1 \hat{H}_2 \psi)|^2 \geq \frac{1}{4} |(\psi, [H_1, H_2] \psi)|^2 \quad . \quad (4.6)$$

Verwenden wir noch die Definition des Schwankungsquadrates

$$(\Delta A)^2 = (\psi, (A - \langle A \rangle)^2 \psi) \quad , \quad (4.7)$$

so erhalten wir aus (4.3) und (4.6)

$$\Delta H_1 \Delta H_2 \geq \frac{1}{2} |\langle [H_1, H_2] \rangle| \quad . \quad (4.8)$$

Diese Ungleichung stellt die allgemeine Formulierung der *Heisenbergschen Unschärferelation* für nicht-kommutierende Operatoren dar. Ein wichtiger Spezialfall von (4.8) ist die Orts-Impuls-Unschärferelation

$$H_1 = x_i, \quad H_2 = p_j$$

$$\Delta x_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij} \quad . \quad (4.9)$$

Anmerkung: Unter welcher Bedingung erreicht das Produkt der Schwankungsquadrate das Minimum?

In der Schwarzschen Ungleichung gilt das Gleichheitszeichen, wenn

$$\hat{H}_2 \psi = z \hat{H}_1 \psi \quad . \quad (4.10)$$

Das Gleichheitszeichen in der Abschätzung für $\langle \hat{H}_1 \hat{H}_2 \rangle$ in (4.6) gilt, wenn der Mittelwert des Antikommutators verschwindet:

$$(\psi, \hat{H}_1 \hat{H}_2 \psi) + (\psi, \hat{H}_2 \hat{H}_1 \psi) = 0 \quad .$$

Durch Einsetzen von (4.10) folgt hieraus

$$0 = (\psi, \hat{H}_1 z \hat{H}_1 \psi) + (z \hat{H}_1 \psi, \hat{H}_1 \psi) = (z + z^*)(\hat{H}_1 \psi, \hat{H}_1 \psi) \quad ,$$

daß z imaginär sein muß. Eingesetzt in (4.10) ergibt sich als Bedingung dafür, daß der Zustand ψ das Unschärfeprodukt $\Delta H_1 \cdot \Delta H_2$ minimalisiert:

$$\hat{H}_2 \psi = i\lambda \hat{H}_1 \psi \quad , \quad \lambda \text{ reell} \quad . \quad (4.11)$$

Für die Operatoren $H_1 = x$ und $H_2 = p$ ergibt sich daraus die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle p \rangle \right) \psi = i\lambda(x - \langle x \rangle) \psi \quad . \quad (4.12)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist ein Gaußsches Wellenpaket. Zum Ausgangszeitpunkt hat dieses ein minimales Unschärfeprodukt. Je nach Potential wird es mehr oder weniger rasch zerfließen, sich dabei deformieren und $\Delta x \Delta p$ nicht mehr minimal sein. Einzig für den harmonischen Oszillator stimmen diese minimalen Wellenpakete mit den kohärenten Zuständen überein, die auch im Laufe der Zeitentwicklung immer minimale Wellenpakete bleiben.

4.2 Energie-Zeit-Unschärfe

Die bisher betrachteten Unschärferelationen betreffen Schwankungen von Observablen zu einer bestimmten Zeit und ergeben sich aus deren Kommutatoren. Darüber hinaus gibt es auch Unschärferelationen betreffend Energie und Zeit, deren Herleitung nicht in dieser einfachen, formalen Weise erfolgt. Hier bedeutet Δt meist eine Zeitdauer und ΔE die Differenz der Energien zu Zeiten, die um Δt auseinanderliegen. Jedenfalls hat man genau zu spezifizieren, in welchem Sinne diese Größen definiert sind. Da t in der Quantentheorie nur ein Parameter ist, und die Energie zu einer festen Zeit beliebig scharf gemessen werden kann, ist klar, daß Energie-Zeit-Unschärferelationen nur in diesem abgeänderten Sinn gelten können. Einige Varianten der Energie-Zeit-Unschärferelation wollen wir hier darstellen.

4.2.1 Durchgangsdauer und Energieunschärfe

Die Energieunschärfe eines freien Wellenpakets ist $\Delta E = p_0 \Delta p / m$. Wir definieren die Zeitunschärfe Δt als die Zeit, während der das Teilchen an der Stelle x gefunden werden kann, d.h. als die Zeit, die ein Wellenpaket mit der linearen

Ausdehnung Δx für den Durchgang durch den Ort x benötigt:

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v_0} = \frac{m\Delta x}{p_0} \quad .$$

Somit ergibt sich für das Produkt

$$\Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p \gtrsim \hbar \quad . \quad (4.13)$$

Die physikalische Bedeutung der Energie-Zeit-Unschärfe ist eine andere als z.B. die der Orts-Impuls-Unschärfe. Ort und Impuls sind Observable, denen hermitesche Operatoren zugeordnet sind, und die zu einer bestimmten Zeit t gemessen werden. Die Zeit dagegen spielt die Rolle eines Parameters. Die Unschärfe ΔE der dynamischen Variable E ist in der Ungleichung (4.13) mit einem für die Veränderung des Systems charakteristischen Zeitintervall Δt verknüpft.

Die Energie-Zeit-Unschärferelation (4.13) kann man auch durch die Analyse eines Wellenpakets an einem festen Ort finden:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \varphi(p) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (px - Et) \right\} \\ &= \int \frac{dE}{2\pi\hbar} \tilde{\varphi}(E) \exp \left\{ - \frac{i}{\hbar} (Et - \sqrt{2mE}x) \right\} \quad . \end{aligned}$$

$\psi(t)$ ist die Fourier-Transformierte von $\tilde{\varphi}(E) = \varphi(\sqrt{2mE})\sqrt{m/2E}$ und umgekehrt, d.h. die Energieunschärfe ΔE und die Aufenthaltsdauer Δt am Ort x sind durch (4.13) verknüpft.

4.2.2 Dauer einer Energiemessung und Energieunschärfe

Eine Energiemessung mit der Genauigkeit ΔE benötigt mindestens die Zeit $\Delta t = \hbar/\Delta E$.

Begründung:

Die Meßzeit, um ein Wellenpaket zu erfassen und dessen Energieinhalt zu bestimmen, ist

$$\Delta t \gtrsim \frac{\Delta x}{v_0} \geq \frac{\hbar}{\Delta p \cdot v_0} = \frac{\hbar}{\Delta E} \quad .$$

Eine idealisierte Impuls- bzw. Energiemessung zeigt Abb. 4.1. Der Meßapparat hat vor der Messung den Impuls Null; der Impulsübertrag an den Apparat bei der Messung ist $2p$. Der Apparat legt während der Zeit T die Strecke $2pT/M$ zurück. Um diesen „Zeigerausschlag“ messen zu können, muß er größer sein als die Ortsunschärfe:

$$\frac{2p}{M}T > \Delta x > \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{\hbar(p/M)}{\Delta E_{\text{mess}}} \quad .$$

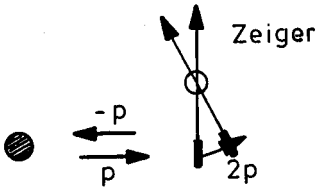


Abb. 4.1. Impulsübertrag auf einen Zeiger

Da die Energieunschärfe des Meßapparats ΔE_{mess} proportional zur Energieunschärfe ΔE des Teilchens ist, gilt:

$$\Delta E \cdot T = \Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$$

4.2.3 Lebensdauer und Energieunschärfe

Auch zwischen der mittleren Lebensdauer τ eines angeregten Zustands (z.B. angeregtes Atom, radioaktiver Kern, instabiles Elementarteilchen) und der Energiebreite des beim Übergang emittierten Teilchens ΔE besteht ein Zusammenhang

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau} \quad (4.14)$$

Wir können dies schon intuitiv aus dem vorhergehenden erschließen, wenn wir das emittierte Teilchen als Meßapparat ansehen, der während der Zeit τ mit dem instabilen Objekt in Wechselwirkung steht und deshalb die Energiedifferenz der „nackten“ (nicht wechselwirkenden) Niveaus nur mit der Genauigkeit \hbar/τ übernimmt. Quantitativ folgt diese Relation aus der zeitabhängigen Störungstheorie. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang nach der Zeit t vom Energieniveau E in E' unter Emission eines Quants der Energie ε (vgl. Abb. 4.2) ist proportional zu (siehe Abschn. 16.3)

$$\sin^2 \left[(E - (E' + \varepsilon)) \frac{t}{\hbar} \right] / (E - (E' + \varepsilon))^2 ;$$

nach der Zeit t ist die typische Energiedifferenz

$$|E - E' - \varepsilon| \sim \frac{\hbar}{t}$$

Nehmen wir für die Zeit die charakteristische mittlere Lebensdauer, so finden wir wieder (4.14).



Abb. 4.2. Übergang eines angeregten Zustandes E in den Zustand E' und Emission eines Quants mit Energie ε

4.3 Gemeinsame Eigenfunktionen von kommutierenden Operatoren

Gegeben seien zwei hermitesche Operatoren A und B . Die $\psi_n(x)$ seien Eigenfunktionen zu A mit Eigenwerten a_n . Der Zustand des physikalischen Systems sei durch die Wellenfunktion $\psi(x)$ beschrieben, welche sich durch Eigenfunktionen von A darstellen läßt:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad .$$

Gemäß Abschn. 2.9 beträgt dann die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der Observablen A den Eigenwert a_n zu messen, gerade $|c_n|^2$. Für $c_n = \delta_{nn_0}$ mißt man mit Sicherheit a_{n_0} .

Unter welcher Bedingung sind die $\psi_n(x)$ auch Eigenfunktionen zu B , und unter welcher Bedingung haben die Meßwerte zu A und B beide einen wohldefinierten Wert?

Satz 2. Ist $[A, B] = 0$ dann haben A und B gemeinsame Eigenfunktionen.

Beweis:

(i) ψ sei eine nicht-entartete Eigenfunktion von A :

$$A\psi = a\psi \quad . \quad (4.15)$$

Da A und B kommutieren, gilt

$$AB\psi = BA\psi \quad \text{und mit (4.15)} \quad A(B\psi) = a(B\psi) \quad .$$

Da ψ die einzige Eigenfunktion von A mit Eigenwert a ist, muß $B\psi$ proportional zu ψ sein. Nennen wir den Proportionalitätsfaktor b , ergibt sich

$$B\psi = b\psi \quad , \quad (4.16)$$

gerade die Eigenwertgleichung des Operators B .

(ii) Der Eigenwert a sei m -fach entartet:

$$A\psi_j = a\psi_j \quad , \quad j = 1, \dots, m \quad , \quad \text{wobei} \quad (\psi_j, \psi_k) = \delta_{jk} \quad . \quad (4.17)$$

Dann folgt aus dem Verschwinden des Kommutators

$$AB\psi_j = BA\psi_j$$

und der Eigenwertgleichung (4.17)

$$A(B\psi_j) = a(B\psi_j) \quad .$$

Also ist $B\psi_j$ ebenfalls eine Eigenfunktion von A zum Eigenwert a und deshalb eine Linearkombination der Funktionen ψ_j ; d.h.

$$B\psi_j = \sum_k C_{jk} \psi_k \quad \text{mit Koeffizienten} \quad C_{jk} = (\psi_k, B\psi_j) = C_{kj}^* \quad . \quad (4.18)$$

Die Matrix (C_{jk}) ist hermitesch und kann durch eine unitäre Transformation U auf Diagonalfom gebracht werden:

$$U^\dagger C U = C_D \quad \text{mit} \quad U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbf{1} \quad . \quad (4.19)$$

Daraus folgt $C U = U C_D$ beziehungsweise in Komponenten

$$\sum_j C_{ij} U_{jk} = U_{ik} C_{Dk} \quad \text{und} \quad \sum_i U_{ir}^* C_{ik} = C_{Dr} U_{kr}^* \quad . \quad (4.20a,b)$$

Das bedeutet, daß der k -te Spaltenvektor der Matrix U , nämlich

$$\begin{pmatrix} U_{1k} \\ \vdots \\ U_{mk} \end{pmatrix} ,$$

Eigenvektor der Matrix C mit Eigenwert C_{Dk} ist.

Multipliziert man (4.18) mit U_{jr}^* , so folgt zusammen mit (4.20b)

$$\sum_j B U_{jr}^* \psi_j = \sum_{j,k} U_{jr}^* C_{jk} \psi_k = \sum_k C_{Dr} U_{kr}^* \psi_k \quad . \quad (4.21)$$

Die Linearkombinationen

$$\varphi_r = \sum_k U_{kr}^* \psi_k \quad (4.22)$$

der entarteten Eigenfunktionen ψ_k stellen deshalb sowohl Eigenfunktionen von A als auch von B dar. Die Eigenwerte von B sind durch die Diagonalelemente C_{Dr} der Diagonalmatrix C_D gegeben.

Anmerkung: Schmidtsches Orthogonalisierungsverfahren zur Orthogonalisierung entarteter Eigenfunktionen ψ_1, ψ_2, \dots . Anstatt die in (2.69) definierte Matrix C zu diagonalisieren und damit die unitäre Matrix U von (2.70) zu bestimmen, kann man ein System von entarteten Eigenfunktionen auch schrittweise orthogonalisieren. Ausgehend von ψ_1, ψ_2, \dots werden die Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ definiert, indem φ_j aus ψ_j durch Herausprojektion aller zu $\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}$ proportionalen Anteile entsteht.

$$\begin{array}{ll} C_1 \varphi_1 = \psi_1 & C_1 = (\psi_1, \psi_1)^{-1/2} \\ C_2 \varphi_2 = \psi_2 - \varphi_1 (\varphi_1, \psi_2) & C_2 = ((\psi_2, \psi_2) - |(\psi_2, \varphi_1)|^2)^{-1/2} \\ C_3 \varphi_3 = \psi_3 - \varphi_1 (\varphi_1, \psi_3) - \varphi_2 (\varphi_2, \psi_3) & \\ \vdots & \vdots \end{array}$$

Satz 3. Gegeben sei ein vollständiges System von Eigenfunktionen $\psi_n(\mathbf{x})$, $n = 1, 2, \dots$ zu Operatoren A und B mit Eigenwerten a_n bzw. b_n . Dann kommutieren A und B .

Beweis:

Da $[A, B]\psi_n = (AB - BA)\psi_n = (a_n b_n - b_n a_n)\psi_n = 0$, folgt für ein beliebiges $\psi = \sum_n c_n \psi_n$

$$[A, B]\psi = 0 \quad \text{und somit} \quad [A, B] = 0 \quad .$$

Aus Satz 2 und 3 folgt, daß kommutierende Observable gleichzeitig scharfe Meßwerte haben können, z.B. x_1, x_2, x_3 oder p_1, p_2, p_3 oder x_1, p_2, p_3 , aber nicht x_1, p_1 .

Definition 1. Ein vollständiges System von Eigenfunktionen des Operators A heißt *Basis* von A .

Definition 2. (Vollständiger Satz von Observablen). Die Menge der hermiteschen Operatoren A, B, \dots, M heißt *vollständiger Satz* von Observablen, wenn diese Operatoren alle untereinander kommutieren und das gemeinsame System von Eigenfunktionen nicht mehr entartet ist. Diese Eigenfunktionen können dann durch die zugehörigen Eigenwerte a, b, \dots, m charakterisiert werden: $\psi_{a,b,\dots,m}$.

Anmerkung: Falls bei einer gegebenen Menge von Operatoren die Eigenzustände noch entartet sind, gibt es noch eine Symmetrie dieser Operatoren und die Erzeugende (Generator) dieser Symmetrieeoperation kommutiert ebenfalls mit dieser Menge von Operatoren.

Beispiele für vollständige Sätze von Observablen sind

- für eindimensionale Potentiale: x oder p ,
- für dreidimensionale Potentiale: x, y, z oder p_x, p_y, p_z ,
- für dreidimensionale sphärisch-symmetrische Potentiale: x, y, z oder p_x, p_y, p_z oder H, L^2, L_z ,
- für eindimensionale spiegelsymmetrische Potentiale ($V(x) = V(-x)$): x oder p oder H, P .

Aus den vorhergehenden Sätzen folgt:

Satz 4. Ist O eine Funktion der Operatoren A, B, \dots eines vollständigen Satzes, so hat O die Basis des vollständigen Satzes ebenfalls als Basis.

Satz 5. Ein Operator O , der mit einem vollständigen Satz von Operatoren kommutiert, ist Funktion dieser Operatoren.

Da O mit dem vollständigen Satz von Operatoren kommutiert, hat er ebenfalls deren Basis:

$$O\psi_{a,b,\dots} = o(a,b,\dots)\psi_{a,b,\dots} \quad .$$

Daraus folgt, daß $O = o(A, B, \dots)$ eine Funktion der Operatoren $A, B \dots$ ist.

Wir kehren nochmals zur Tatsache zurück, daß kommutierende Operatoren gemeinsame Eigenfunktionen haben. In einem solchen Eigenzustand haben sie gleichzeitig scharfe, eindeutige Meßwerte, nämlich die zugehörigen Eigenwerte. Man sagt auch: „ A und B sind gleichzeitig (simultan) meßbar.“ Bei einer Messung wird das System beeinflusst, und der Zustand wird im allgemeinen verändert. Wenn wir eine Observable A mit Eigenfunktionen ψ_n und Eigenwerten a_n betrachten, und der Zustand $\psi = \sum c_n \psi_n$ ist, dann mißt man mit der Wahrscheinlichkeit $|c_n|^2$ den Wert a_n . Nach dieser Messung muß sich der Zustand in ψ_n verändert haben, denn nur dann gibt jede weitere Messung wieder a_n . Man nennt dies die „Reduktion des Wellenpakets“.

Wenn A und B nicht kommutieren, und das System in einem Eigenzustand ψ_n von A ist, so ergibt eine Messung von A den Wert a_n . Eine anschließende Messung von B wird den Zustand des Systems ändern, denn nach einer idealen Messung, deren Genauigkeit die eindeutige Bestimmung eines Eigenwertes von B zuläßt, wird das System in den entsprechenden Eigenzustand von B übergehen. Für die Resultate einer weiteren Messung von A sind dann nur mehr Wahrscheinlichkeitsaussagen möglich, bestimmt durch die Entwicklung des erhaltenen Eigenzustandes von B nach den Eigenfunktionen von A . Dies erklärt den obigen Ausdruck „gleichzeitig meßbar“ für kommutierende Operatoren. Wir werden diesen Sachverhalt bei der Diskussion des Stern-Gerlach-Versuches als Beispiel einer Messung genauer analysieren (Kap. 20).

5. Der Drehimpuls

Im Hinblick auf zentralsymmetrische Potentiale wollen wir nun Eigenschaften des Drehimpulses untersuchen, der auch in der klassischen Mechanik bei derartigen Problemen entscheidend war.

5.1 Vertauschungsrelationen, Drehungen

Der *Bahndrehimpulsoperator* ist definiert in Vektor- und Komponentenform durch

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{x} \times \vec{\nabla} \quad \text{bzw.} \quad L_i = \varepsilon_{ijk} x_j p_k \quad . \quad (5.1)$$

Für den zweiten Ausdruck gilt die Einsteinsche Summenkonvention: Über doppelt auftretende Indizes wird summiert. ε_{ijk} ist der vollständig antisymmetrische Tensor dritter Stufe

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{für gerade Permutationen von (123)} \\ -1 & \text{für ungerade Permutationen von (123)} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad .$$

Es gelten folgende Vertauschungsrelationen:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k \quad (5.2a)$$

$$[L_i, x_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} x_k \quad (5.2b)$$

$$[L_i, p_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} p_k \quad . \quad (5.2c)$$

Dies kann man durch direktes Nachrechnen zeigen. Die Ähnlichkeit der Kommutatoren (5.2a–c) läßt einen allgemeinen Grund für diese Struktur vermuten, den wir nun auffinden wollen. Dazu zeigen wir zunächst:

Satz. Der Drehimpuls \mathbf{L} ist die Erzeugende von Drehungen.

Damit ist gemeint, daß der unitäre Operator

$$U_{\delta\varphi} \equiv \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \mathbf{L} \right\} \approx 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \mathbf{L} \quad , \quad (5.3)$$

(für kleine $\delta\varphi$) infinitesimale Rotationen erzeugt.

Beweis:

(i) Die Unitarität des Operators $U_{\delta\varphi}$ sieht man sofort, da wegen der Hermitizität von \mathbf{L}

$$U_{\delta\varphi}^\dagger = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \mathbf{L} \right\} = U_{\delta\varphi}^{-1} \quad (5.4)$$

gilt und deshalb die Relation $U_{\delta\varphi}^\dagger U_{\delta\varphi} = U_{\delta\varphi} U_{\delta\varphi}^\dagger = 1$ erfüllt ist.

(ii) Daß der Operator $U_{\delta\varphi}$ eine Drehung bewirkt (Abb. 5.1), sieht man durch Anwendung auf einen beliebigen Zustand $\psi(\mathbf{x})$:

$$\begin{aligned} U_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{x}) &= \left(1 + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \left(\mathbf{x} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right) \right) \psi(\mathbf{x}) = (1 + (\delta\varphi \times \mathbf{x}) \cdot \vec{\nabla}) \psi(\mathbf{x}) \\ &= \psi(\mathbf{x} + \delta\varphi \times \mathbf{x}) \end{aligned}$$

in erster Ordnung in $\delta\varphi$ (Taylor-Entwicklung). Die Transformation von $\psi(\mathbf{x})$ lautet also

$$U_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}') \quad \text{mit} \quad (5.5)$$

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \delta\varphi \times \mathbf{x} \quad \text{bzw.} \quad x'_i = x_i + \varepsilon_{ijk} \delta\varphi_j x_k \quad . \quad (5.6)$$

Dies stellt tatsächlich eine Drehung dar, womit die Behauptung bewiesen ist. Wir wollen dies noch geometrisch veranschaulichen. Für einen beliebigen Vektor \mathbf{v} ist der gedrehte Vektor $\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \delta\varphi \times \mathbf{v}$. Man kann die Drehung aktiv sehen: Der Vektor \mathbf{v} wird durch Drehung um $\delta\varphi$ in den Vektor \mathbf{v}' überführt

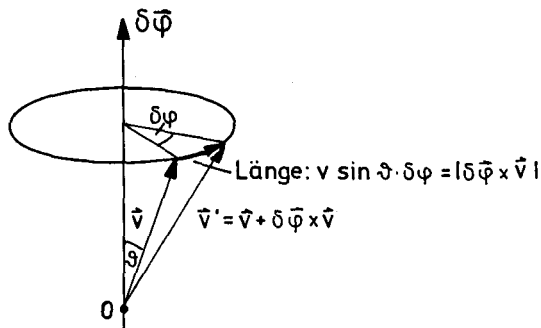


Abb. 5.1. Drehung um $\delta\varphi$

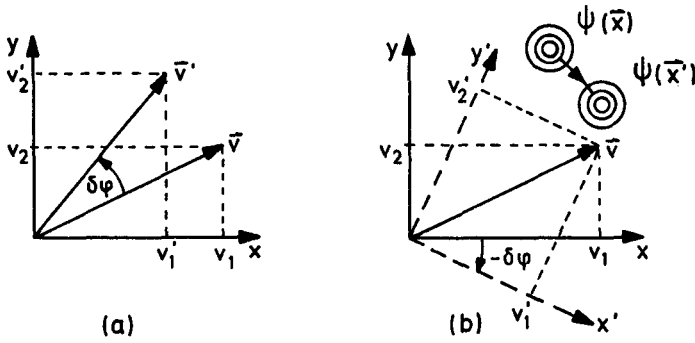


Abb. 5.2. $v'_1 = v_1 - \delta\varphi v_2$, $v'_2 = v_2 + \delta\varphi v_1$ (a) Aktive Drehung; (b) Passive Drehung

(Abb. 5.2a), oder passiv: Das Koordinatensystem S' entsteht aus der Drehung von S um $-\delta\varphi$ (Abb. 5.2b).

Wir verstehen die Drehung als passive Transformation. Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x})$ wird dabei in die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}')$ transformiert, die bezüglich des Koordinatensystems S' genauso liegt wie $\psi(\mathbf{x})$ bezüglich S , wie durch die Schichtlinien in Abb. 5.2b illustriert ist.

Wie sehen nun die Operatoren im gedrehten System aus? Wir gehen aus von $A\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x})$. Durch „Einschieben“ von $U^\dagger U = 1$ und Multiplikation der Gleichung mit $U \equiv U_{\delta\varphi}$ von links erhalten wir:

$$UAU^\dagger(U\psi(\mathbf{x})) = U\varphi(\mathbf{x}) \quad UAU^\dagger\psi(\mathbf{x}') = \varphi(\mathbf{x}') \quad .$$

Somit ist

$$A' = UAU^\dagger \tag{5.7}$$

der Operator im gedrehten Koordinatensystem, da er auf den transformierten Zustand $\psi(\mathbf{x}')$ dieselbe Wirkung wie A auf $\psi(\mathbf{x})$ hat. Durch Entwickeln von (5.7) bis zur ersten Ordnung in $\delta\varphi$ folgt sofort

$$A' = A + \frac{i}{\hbar}\delta\varphi_i[L_i, A] \quad . \tag{5.8}$$

Einige Spezialfälle sind von allgemeinem Interesse:

- i) A sei ein skalarer (drehinvarianter) Operator. Dann ist $A' = A$ und es folgt aus (5.8)

$$[L_i, A] = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, 3 \quad . \tag{5.9}$$

Beispiele: drehinvarianter Hamilton-Operator $H = \mathbf{p}^2/2m + V(r)$, \mathbf{L}^2 , \mathbf{p}^2 , etc.

- ii) \mathbf{v} sei ein Vektoroperator. Als Vektor transformiert sich \mathbf{v} bei Rotationen gemäß $\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \delta\varphi \times \mathbf{v}$. Komponentenweises Gleichsetzen mit (5.8)

$$v_j + \varepsilon_{jlk} \delta\varphi_l v_k = v_j + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi_l [L_l, v_j] \quad \text{zeigt}$$

$$[L_i, v_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} v_k \quad . \quad (5.10)$$

Beispiele: \mathbf{L} , \mathbf{x} , \mathbf{p} .

Damit ist (5.2) allgemein bewiesen.

5.2 Eigenwerte von Drehimpulsoperatoren

Die in diesem Abschnitt herzuleitenden Eigenschaften beruhen nur auf den algebraischen Eigenschaften des Drehimpulses (den Vertauschungsrelationen (5.2a)) und gelten deshalb nicht nur für den Bahndrehimpuls, sondern für jeden Drehimpuls (Spin, Gesamtdrehimpuls). Weil verschiedene Drehimpulskomponenten nicht kommutieren, können sie nicht gleichzeitig diagonalisiert werden; es gibt also kein gemeinsames Basissystem zu allen drei Komponenten zugleich. Da jedoch \mathbf{L}^2 skalar ist, gilt nach (5.9)

$$[\mathbf{L}^2, L_i] = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, 3 \quad , \quad (5.11)$$

und deshalb können wir \mathbf{L}^2 und eine Komponente von \mathbf{L} diagonalisieren. Wir wollen nun die Eigenwerte der gemeinsamen Eigenfunktionen von \mathbf{L}^2 und L_z bestimmen.

Zunächst definieren wir zwei neue Operatoren

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad (5.12)$$

mit folgenden Eigenschaften:

$$(L_{\pm})^{\dagger} = L_{\mp} \quad (5.13a)$$

$$[L_z, L_{\pm}] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm \hbar L_{\pm} \quad (5.13b)$$

$$[L_+, L_-] = -2i[L_x, L_y] = 2\hbar L_z \quad (5.13c)$$

$$[\mathbf{L}^2, L_{\pm}] = 0 \quad \text{wegen (5.11)} \quad (5.13d)$$

$$L_+ L_- = L_x^2 + L_y^2 - i[L_x, L_y] = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z \quad \text{und deshalb}$$

$$\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L_+ L_- - \hbar L_z + L_z^2 = L_- L_+ + \hbar L_z + L_z^2 \quad . \quad (5.13e)$$

Es sei nun ψ_{l_z} eine Eigenfunktion von L_z :

$$L_z \psi_{l_z} = l_z \psi_{l_z} \quad .$$

Mit (5.13b) finden wir

$$L_z L_{\pm} \psi_{l_z} = L_{\pm} L_z \psi_{l_z} \pm \hbar L_{\pm} \psi_{l_z} \quad , \quad \text{also} \quad L_z(L_{\pm} \psi_{l_z}) = (l_z \pm \hbar) L_{\pm} \psi_{l_z} \quad .$$

Das bedeutet, wenn ψ_{l_z} Eigenfunktion zu L_z mit Eigenwert l_z ist, dann ist $L_{\pm} \psi_{l_z}$ Eigenfunktion zu L_z mit Eigenwert $l_z \pm \hbar$ oder kurz L_{\pm} erhöht (erniedrigt) den Eigenwert l_z um \hbar .

Von nun an bezeichnen wir die Eigenfunktionen von L^2 und L_z mit ψ_{lm} , wobei

$$L^2 \psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{lm} \quad , \quad l \geq 0 \quad , \quad (5.14)$$

$$L_z \psi_{lm} = \hbar m \psi_{lm} \quad .$$

Offensichtlich können wir jeden der Eigenwerte des positiv semidefiniten Operators L^2 und des Operators L_z in dieser Form darstellen. Wir wissen bereits: L_{\pm} erhöht (erniedrigt) m um 1. Aus (5.13d) folgt ferner:

$$L^2(L_{\pm} \psi_{lm}) = L_{\pm} L^2 \psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1)(L_{\pm} \psi_{lm}) \quad .$$

$L_{\pm} \psi_{lm}$ ist also Eigenfunktion zu L^2 zum *gleichen* Eigenwert wie ψ_{lm} .

Weitere Informationen lassen sich unter Verwendung von (5.13a), (5.13e) und (5.14) aus der Norm gewinnen:

$$\begin{aligned} (L_{\pm} \psi_{lm}, L_{\pm} \psi_{lm}) &= (\psi_{lm}, L_{\mp} L_{\pm} \psi_{lm}) = (\psi_{lm}, (L^2 - L_z^2 \mp \hbar L_z) \psi_{lm}) \\ &= \hbar^2 (l(l+1) - m^2 \mp m) \quad , \end{aligned}$$

wobei wir voraussetzen, daß ψ_{lm} normiert ist. Daraus folgt

$$L_{\pm} \psi_{lm} = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \psi_{l, m \pm 1} \quad , \quad (5.15)$$

mit Fixierung des Phasenfaktors auf eins. Da die Norm nicht negativ ist, gilt:

$$(L_{\pm} \psi_{lm}, L_{\pm} \psi_{lm}) = \hbar^2 (l(l+1) - m(m \pm 1)) \geq 0 \quad .$$

Deshalb folgen als einschränkende Bedingungen

$$\text{für } m > 0: \quad l(l+1) \geq m(m+1) \quad ,$$

$$\text{für } m < 0: \quad l(l+1) \geq m(m-1) = (-m) \cdot (-m+1) = |m| \cdot (|m|+1) \quad ,$$

also $l(l+1) \geq |m|(|m|+1)$ und damit $|m| \leq l$.

Nun sei l ein fester Wert und M das maximale zugehörige m . Damit $L_+ \psi_{lM}$ nicht Eigenfunktion mit dem größeren Eigenwert $M+1$ ist, muß $L_+ \psi_{lM} = 0$ sein. Aus der Normierungsgleichung von oben folgt sofort $l(l+1) = M(M+1)$ und deshalb: $M = l$. Analog verfährt man für μ als minimalem m . Damit $L_- \psi_{l\mu}$ nicht Eigenfunktion mit kleinerem Eigenwert $\mu-1$ ist, muß $L_- \psi_{l\mu} = 0$ sein und folglich $\mu = -l$. Nun kann man rekursiv alle Werte von m

gewinnen:

$$L_- \psi_{ll} \sim \psi_{l,l-1} \quad , \quad (L_-)^2 \psi_{ll} \sim \psi_{l,l-2} \quad , \dots \quad \text{etc.}$$

mit Eigenwerten $m = l, l-1$ etc. Damit dies schließlich auf $-l$ führt, muß $l-k = -l$ gelten, wobei k eine natürliche Zahl ist. Somit folgt: $l = k/2$. Allein aus der algebraischen Struktur der Vertauschungsrelationen für den Drehimpuls haben wir insgesamt folgendes Resultat für das Eigenwertspektrum erhalten:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{oder} \quad l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (5.16)$$

mit den zugehörigen Werten für m :

$$m = l, l-1, \dots -l+1, -l \quad .$$

Die Drehimpulseigenwerte l sind entweder ganzzahlig oder halbzahlig, und die Eigenwerte m liegen in ganzzahligen Schritten zwischen l und $-l$.

5.3 Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten

Wir verlassen nunmehr diese allgemeinen Überlegungen, und bestimmen speziell die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses. Wegen des engen Zusammenhangs mit Rotationen ist es vorteilhaft, zu sphärischen Polarkoordinaten (Abb. 5.3) überzugehen.

Mit $\mathbf{x} = r \mathbf{e}_r$ und

$$\vec{\nabla} = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.17)$$

ergibt sich nach einfacher Rechnung:

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.18a)$$

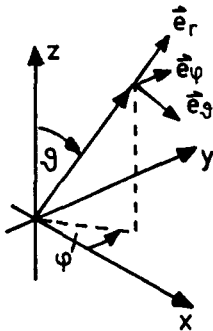


Abb. 5.3. Polarkoordinaten

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.18b)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.18c)$$

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.18d)$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (5.18e)$$

Dann lauten die Eigenwertgleichungen (5.14) folgendermaßen:

$$\left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right] \psi_{lm} = -l(l+1) \psi_{lm} \quad (5.19a)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{lm} = im \psi_{lm} \quad (5.19b)$$

Für ψ_{lm} verwenden wir den Separationsansatz

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = \Phi(\varphi) \cdot \Theta(\vartheta) \quad .$$

Aus (5.19b) folgt sofort

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (5.20a)$$

Die Stetigkeit der Wellenfunktion verlangt: $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$; deshalb muß m ganzzahlig sein und folglich auch l , also:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad ; \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (5.21)$$

Durch Einsetzen von $\psi_{lm} = \exp\{im\varphi\} \Theta(\vartheta)$ in (5.19a) gewinnen wir die Differentialgleichung

$$\left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} + l(l+1) \right] \Theta(\vartheta) = 0 \quad , \quad (5.20b)$$

deren Lösungen bekannte Funktionen der mathematischen Physik sind, so daß sich schließlich als Eigenfunktionen für die gemeinsam diagonalisierbaren Operatoren L^2 und L_z des Bahndrehimpulses in polarer Darstellung die *Kugelfunktionen* ergeben, deren Definition und wichtigste Eigenschaften wir hier zusammenstellen:

$$\begin{aligned} \psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= (-1)^{(m+|m|)/2} P_{l|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \\ &\cdot \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \quad (5.22) \end{aligned}$$

Dabei treten die *assozierten Legendre-Funktionen* auf:

$$P_{lm}(\xi) = (1 - \xi^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi) = \frac{(-1)^l}{2^l \cdot l!} \cdot \sin^m \vartheta \cdot \frac{d^{l+m}(\sin^{2l} \vartheta)}{d \cos^{l+m} \vartheta} \quad (5.23)$$

mit $m > 0$, $\xi = \cos \vartheta$ und den *Legendre-Polynomen*

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l = \frac{(-1)^l}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l \sin^{2l} \vartheta}{d \cos^l \vartheta} \quad (5.24)$$

Die $P_l(\xi)$ sind Polynome l -ten Grades in ξ und $P_{lm}(\xi)$ daher Polynome $(l-m)$ -ten Grades in ξ , multipliziert mit $(\sin \vartheta)^m$. Sie besitzen $l-m$ Nullstellen im Intervall $-1 < \xi < 1$.

Die Legendre-Polynome erfüllen folgende Rekursionsrelationen:

$$(l+1)P_{l+1} = (2l+1)\xi P_l - lP_{l-1} \quad (5.25a)$$

$$(1 - \xi^2) \frac{dP_l}{d\xi} = l(P_{l-1} - \xi P_l) \quad (5.25b)$$

Die niedrigsten Legendre-Polynome sind:

$$P_0 = 1 \quad , \quad P_1 = \xi \quad , \quad P_2 = \frac{1}{2}(3\xi^2 - 1) \quad , \quad P_3 = \frac{1}{2}(5\xi^3 - 3\xi) \quad , \dots$$

Die assoziierten Legendre-Funktionen genügen der Differentialgleichung

$$\left[(1 - \xi^2) \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right] P_{lm}(\xi) = 0 \quad (5.26)$$

und besitzen die Eigenschaften

$$P_{lm}(-\xi) = (-1)^{l+m} P_{lm}(\xi) \quad (5.27)$$

$$\int_{-1}^1 d\xi P_{lm}(\xi) P_{l'm'}(\xi) = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'} \quad (m > 0) \quad ; \quad (5.28)$$

speziell gilt:

$$P_{l0}(\xi) = P_l(\xi) \quad , \quad P_{ll}(\xi) = (2l-1)!! \cdot (1 - \xi^2)^{l/2} \quad (5.29)$$

(Die Doppelfakultät ist durch $(2l-1)!! = (2l-1)(2l-3)\dots 1$ definiert.) Daraus resultieren für die Kugelfunktionen u.a. die folgenden Eigenschaften:

Orthogonalität:

$$\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (5.30)$$

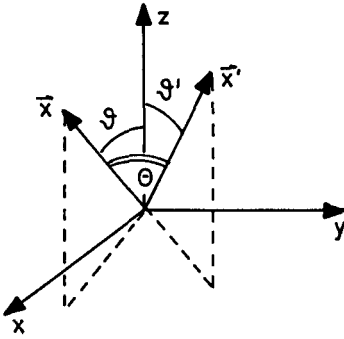


Abb. 5.4. Illustration zum Additionstheorem der Kugelfunktionen

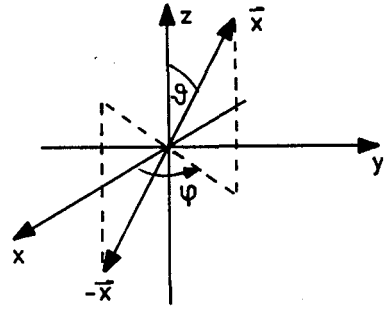


Abb. 5.5. Spiegelung

Vollständigkeit:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta', \varphi')^* = (\sin \vartheta)^{-1} \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (5.31)$$

Additionstheorem:

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta', \varphi')^* = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \Theta) \quad (\text{siehe Abb. 5.4}) \quad (5.32)$$

$$Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}(\vartheta, \varphi)^* \quad (5.33)$$

Einige Kugelfunktionen explizit:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad ; \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \quad , \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi} \quad ; \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad , \\ Y_{21} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi} \quad , \quad Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi} \quad . \end{aligned} \quad (5.34)$$

Die zugehörigen $Y_{l,-m}$ ergeben sich aus den Y_{lm} mit Hilfe von (5.33).

Wie verhalten sich die $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ bei Raumspiegelung (Abb. 5.5)? Der Paritätsoperator P führt den Ortsvektor \mathbf{x} in $-\mathbf{x}$ über, also bei Anwendung auf einen Zustand ψ : $P\psi(\mathbf{x}) = \psi(-\mathbf{x})$. Der Vektor $-\mathbf{x}$ hat die Polarkoordinaten $\pi - \vartheta, \varphi + \pi$.

Wegen $\cos(\pi - \vartheta) = -\cos \vartheta$ können wir schreiben:

$$PY_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) = e^{im\pi} (-1)^{l+|m|} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad ,$$

also

$$PY_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (5.35)$$

Y_{lm} sind Eigenfunktionen des Paritätsoperators mit den Eigenwerten $(-1)^l$, d.h. Y_{lm} ist gerade für geradzahliges l , ungerade für ungeradzahliges l . Wegen (5.30) und (5.31) bilden die Y_{lm} ein vollständiges, orthonormales System von Eigenfunktionen der Operatoren L^2 und L_z des Bahndrehimpulses. Die Eigenwerte von L^2 sind $\hbar^2 l(l+1)$ mit $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Zu jedem festen Wert von l gibt es die $(2l+1)$ Werte $m = -l, -l+1, \dots, l$ für den Eigenwert der z -Komponente L_z des Bahndrehimpulses. Die Komponenten L_x und L_y sind in den Zuständen Y_{lm} nicht diagonal. Sie haben Mittelwert Null und die Unschärfen ΔL_x bzw. ΔL_y ; für die Zustände Y_{ll} etwa gilt

$$\Delta L_x = \Delta L_y = \hbar \sqrt{l/2} \quad (5.36)$$

Die Zustände Y_{ll} sind vornehmlich in der $x-y$ -Ebene konzentriert. Wir sehen aus (5.36), daß die relative Schwankung $\Delta L_x/l$ wie $1/\sqrt{l}$ mit wachsendem l abnimmt.

Zustände mit Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0$ bezeichnet man als „s-Orbitale“, solche mit $l = 1$ als „p-Orbitale“, mit $l = 2$ als „d-Orbitale“ und mit $l = 3$ als „f-Orbitale“.

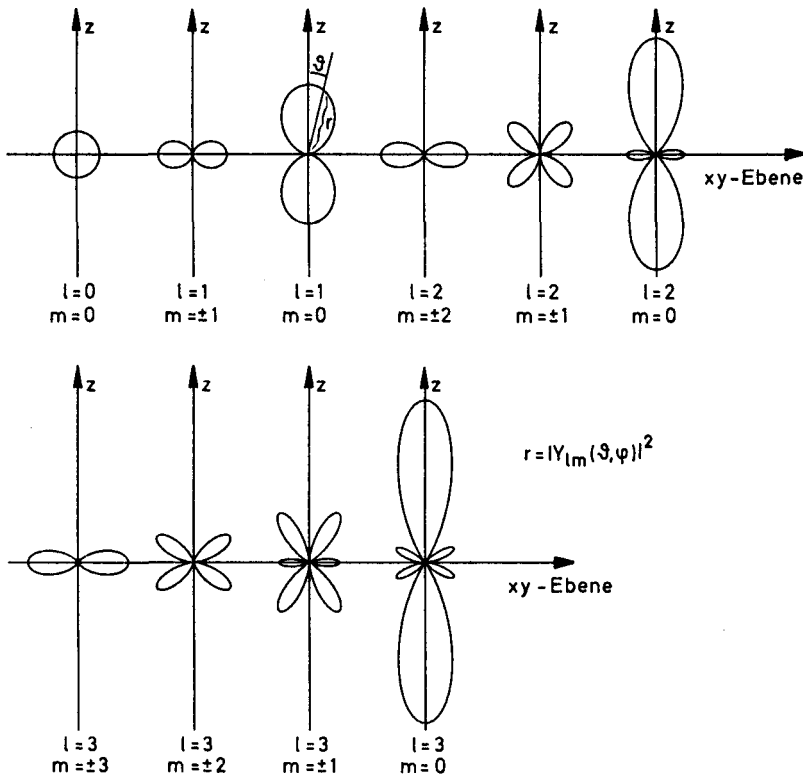


Abb. 5.6. Polardiagramme der Bahndrehimpulseigenfunktionen Y_{lm} mit $l = 0, 1, 2, 3$

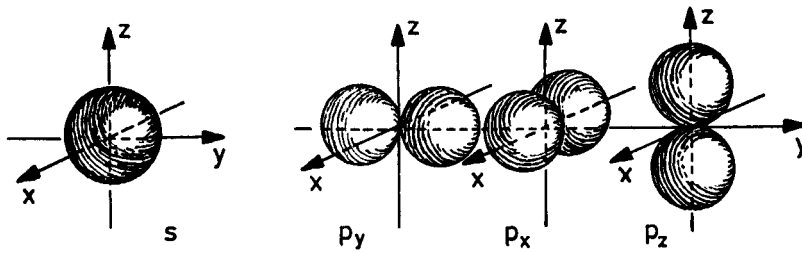


Abb. 5.7. Dreidimensionale Polardarstellung der Absolutbeträge der Winkelfunktionen für das s - und die drei p -Orbitale

Häufig benutzt werden sogenannte Polardiagramme, in denen man in Abhängigkeit vom Winkel ϑ den Wert für $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 = (\Theta(\vartheta))^2$ aufträgt (Abb. 5.6), ablesbar am Abstand der eingetragenen Kurve vom Ursprung des Diagramms. Wegen der Unabhängigkeit von φ besitzen solche Darstellungen Rotationssymmetrie um die z -Achse. Außerdem sind die Diagramme zu m und $-m$ identisch (vgl. (5.33)). Die Funktionen $|Y_{ll}|^2$ (d.h. für maximale Werte von m !) sind stark um die xy -Ebene herum konzentriert.

Von Bedeutung sind auch Linearkombinationen der Zustände Y_{lm} . So bezeichnet man (Abb. 5.7)

$$\begin{aligned}
 p_x &= \frac{-1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \quad \text{als „} p_x \text{- Orbitale“} , \\
 p_y &= \frac{-1}{\sqrt{2}i}(Y_{11} + Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \quad \text{als „} p_y \text{- Orbitale“} .
 \end{aligned}
 \tag{5.37}$$

Das „ p_z -Orbital“ ist identisch mit Y_{10} .

6. Zentralpotential I

In diesem Kapitel werden wir die Bewegung in Zentralpotentialen behandeln. Zunächst reduzieren wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung auf ein ein-dimensionales (radiales) Problem. Dann bestimmen wir die Bindungszustände für den wichtigen Fall des anziehenden Coulomb-Potentials. Schließlich werden wir das Zweikörperproblem auf ein Einkörperproblem in einem Potential zurückführen, so daß mit der Bewegung im Coulomb-Potential auch das nicht-relativistische Wasserstoffatom behandelt ist.

6.1 Kugelkoordinaten

Wir studieren nun die dreidimensionale Bewegung in einem Zentralfeld, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die potentielle Energie $V(r)$ nur vom Abstand $r = |\mathbf{x}|$ vom Ursprung abhängt. Der Hamilton-Operator lautet

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(r) \quad . \quad (6.1)$$

In der *klassischen Mechanik* gilt

$$\mathbf{L}^2 = (\mathbf{x} \times \mathbf{p})^2 = \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 \quad , \quad \text{also} \quad p_r^2 = \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} + p_r^2 \quad ,$$

wenn man mit $p_r \equiv (\mathbf{x}/r) \cdot \mathbf{p}$ die Radialkomponente des Impulses bezeichnet.

Dagegen muß man in der *Quantenmechanik* die Nichtvertauschbarkeit von Orts- und Impulsoperator beachten:

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 + i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} \quad . \quad (6.2)$$

Anmerkung: Dies folgt aus:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= \sum_{i=1}^3 L_i^2 = \epsilon_{ijk} x_j p_k \epsilon_{irs} x_r p_s = x_j p_k x_j p_k - x_j p_k x_k p_j \\ &= \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} - x_j x_k p_k p_j + 3i\hbar x_j p_j \\ &= \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} - x_j p_j x_k p_k - i\hbar x_j p_j + 3i\hbar x_j p_j \quad . \end{aligned}$$

In den Zwischenschritten haben wir $\epsilon_{ijk} \epsilon_{irs} = \delta_{jr} \delta_{ks} - \delta_{js} \delta_{kr}$, $p_k x_j = x_j p_k - i\hbar \delta_{jk}$, und $p_k x_k = x_k p_k - 3i\hbar$ benützt.

Wegen der Drehsymmetrie des Potentials geht man zu Kugelkoordinaten über. Da aufgrund von (5.17) die Projektion des Impulsoperators auf den Ortsoperator durch

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{x} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} \quad (6.3)$$

gegeben ist, folgt aus (6.2)

$$\mathbf{p}^2 = \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2 - \frac{\hbar^2}{r^2} \left(\left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + r \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (6.4)$$

Durch Anwendung auf eine Funktion $f(r)$ sieht man leicht, daß folgende Ausdrücke für den Differentialoperator im zweiten Summanden äquivalent sind:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad (6.5)$$

Damit läßt sich (6.4) in die Gestalt

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2 \quad (6.4')$$

bringen, wobei hier allerdings im Gegensatz zu dem vielleicht naiv erwarteten Ergebnis $(\hbar/i)\partial/\partial r$ die Radialkomponente des Impulsoperators durch

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (6.6)$$

gegeben ist. Die Operatoren p_r und r genügen der Vertauschungsrelation

$$[r, p_r] = \left[r, \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \right] = i\hbar \quad (6.6')$$

p_r ist hermitesch.

Beweis der Hermitizität:

$$(i) \int_0^\infty dr r^2 \varphi^* \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \psi = - \int_0^\infty dr r^2 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \varphi \right)^* \psi$$

$$(ii) \int_0^\infty dr r^2 \varphi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \psi = \frac{\hbar}{i} r^2 \varphi^* \psi \Big|_0^\infty - \frac{\hbar}{i} \int_0^\infty dr \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \varphi^* \right) \psi \\ = \int_0^\infty dr r^2 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \varphi \right)^* \psi + 2 \cdot \int_0^\infty dr r^2 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \varphi \right)^* \psi \quad .$$

Die Summe (i) + (ii) ergibt die Hermitizität von p_r ; $(\hbar/i)\partial/\partial r$ allein wäre nicht hermitesch. In (ii) wurden die Randbedingungen von Seite 110 benützt.

Setzen wir (6.4') in den Hamilton-Operator (6.1) ein, erhalten wir für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E\psi(r, \vartheta, \varphi) \quad (6.7)$$

Da wir die Eigenfunktionen von \mathbf{L}^2 kennen, machen wir den Separationsansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (6.8)$$

Eingesetzt in die Differentialgleichung (6.7), folgt mit (5.14) und (5.21) sofort eine Differentialgleichung für den radialen Anteil $R(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (6.9)$$

Im Separationsansatz für die Wellenfunktion begegnen wir hier einem allgemeinen Prinzip. Da H als Skalar invariant unter Drehungen ist, d.h. Rotations-symmetrie besitzt, gilt gemäß (5.9) $[H, \mathbf{L}] = [H, \mathbf{L}^2] = 0$, was bedeutet, daß H , L_z und \mathbf{L}^2 gemeinsam diagonalisierbar sind. Ähnlich wie hier aufgrund der Drehsymmetrie des Hamilton-Operators die Erhaltung des Drehimpulses \mathbf{L} folgt, gibt es stets zu einer kontinuierlichen Symmetrie einen zugehörigen Erhaltungssatz.

Nun jedoch wollen wir die Untersuchung der Gleichung (6.9) fortsetzen, die zwar nur von einer Koordinate abhängt, aber noch nicht die Form einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung hat. Um sie auf diese Form zu bringen, substituieren wir

$$R(r) = u(r)/r \quad , \quad (6.10)$$

und beachten, daß nach (6.5) gilt

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 \frac{u}{r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} u \quad ;$$

deshalb:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r) \quad (6.11)$$

Damit ist das Problem des Zentralpotentials auf ein eindimensionales Problem zurückgeführt; Gleichung (6.11) ist eine eindimensionale Schrödinger-Gleichung mit dem effektiven Potential (Abb. 6.1)

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (6.12)$$

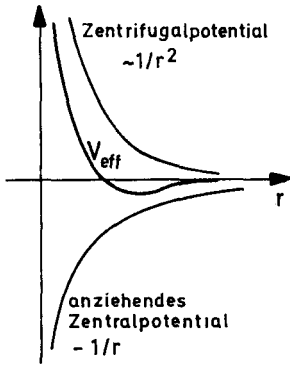


Abb. 6.1. Effektives Potential der radialen Schrödinger-Gleichung

Dies steht in völliger Analogie zur klassischen Mechanik, bei der auch das Zentralpotential durch einen abstoßenden Zentrifugalterm (zweiter Term in (6.12)) abgeändert wird. Nun müssen wir noch Rand- und Normierungsbedingungen für $u(r)$ bestimmen.

1. Aus der Normierbarkeit

$$\int d^3x |\psi(\mathbf{x})|^2 = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \cdot \frac{1}{r^2} |u(r)|^2 < \infty$$

folgt für Bindungszustände

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |u(r)| \leq \frac{a}{r^{(1/2+\epsilon)}} \quad \text{mit } \epsilon > 0 .$$

$u(r)$ muß also für große r stärker mit r abfallen als $1/\sqrt{r}$.

2. Verhalten für $r \rightarrow 0$: Für $V(r) \neq \delta^{(3)}(\mathbf{x})$ muß ferner $u(0) = 0$ gelten, denn sonst wäre $\Delta\psi = \nabla^2 u(0)/r \sim \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \cdot u(0)$, im Widerspruch zu Gleichung (6.11).

6.2 Bindungszustände in drei Dimensionen

Wir stellen uns nun die Frage, welche allgemeinen Aussagen über die Existenz von Bindungszuständen gemacht werden können. Betrachten wir zunächst den Bahndrehimpuls $l = 0$, dann ist $V_{\text{eff}}(r) = V(r)$. Die Randbedingung $u(0) = 0$ bedeutet, daß das äquivalente eindimensionale Problem das Potential (Abb. 6.2)

$$V_1(x) = \begin{cases} V(x) & x > 0 \\ \infty & x < 0 \end{cases}$$

besitzt. Für symmetrische eindimensionale Probleme wissen wir aus Kap. 4, daß sie sicher einen geraden Bindungszustand besitzen. Jedoch existiert ein unge-

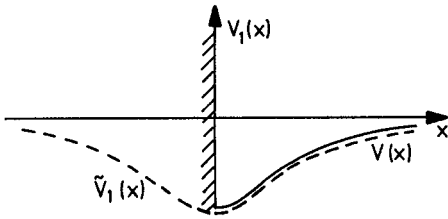


Abb. 6.2. Effektives eindimensionales Potential für $l = 0$, $V_1(x)$. Die Eigenfunktionen sind identisch mit den ungeraden Eigenfunktionen von $\tilde{V}_1(x)$

rader Bindungszustand nur, wenn das Potential eine Mindeststärke erreicht. Der Grundzustand des Potentials $V_1(x)$ ist der erste angeregte, d.h. niedrigste ungerade Bindungszustand des symmetrischen Potentials $\tilde{V}_1 = V(|x|)$. Deshalb muß $V(x)$ eine Mindeststärke überschreiten, damit im Dreidimensionalen zumindest ein Bindungszustand existiert. Der Zentrifugalterm ist mit wachsendem l zunehmend abstoßend. Sollte ein Potential schon für $l = 0$ keinen Bindungszustand besitzen, so erst recht nicht für $l > 0$.

Wir wollen an dieser Stelle noch aus der Betrachtung der radialen Schrödinger-Gleichung (6.11) in *Grenzfällen* weitere Informationen über das Verhalten von $u(r)$ gewinnen, bevor wir uns dann schließlich im nächsten Abschnitt speziell dem Coulomb-Problem zuwenden.

Grenzübergang $r \rightarrow 0$

Für Potentiale wie das Coulomb- oder Kastenpotential dominiert bei abnehmendem r der Zentrifugalterm gegenüber $(V(r) - E)$, so daß (6.11) übergeht in

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u(r) = 0 \quad .$$

Diese Differentialgleichung 2. Ordnung besitzt die allgemeine Lösung

$$u(r) = A \cdot r^{l+1} + B \cdot r^{-l} \quad .$$

Aufgrund der Randbedingung $u(0) = 0$ ist der B -Term nicht zulässig, so daß im Grenzübergang $r \rightarrow 0$ $u(r) \rightarrow a_0 r^{l+1}$ ist, und man allgemein ansetzen kann

$$u(r) = r^{l+1}(a_0 + a_1 r + \dots) \quad . \quad (6.13a)$$

Anmerkung: Für Potentiale $V(r) \sim 1/r$ und $V(r) \sim r^0$ (Coulomb-Potential, Kastenpotential) ist $r = 0$ ein „regulärer singulärer Punkt“ der Differentialgleichung.

Grenzübergang $r \rightarrow \infty$

In diesem Fall wird V_{eff} vernachlässigbar und (6.11) geht über in

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u = Eu \quad .$$

Für Bindungszustände ($E < 0$) erhält man die Lösungen $\exp\{\pm \kappa r\}$ mit

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)} \quad ,$$

von denen wegen der Normierungsforderung jedoch für $u(r)$ nur die exponentiell abfallende relevant ist, d.h.

$$u(r) = C e^{-\kappa r} \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad . \quad (6.13b)$$

Dieses Resultat legt nahe, in die Differentialgleichung (6.11) die dimensionslose Variable $\varrho = \kappa r$ einzuführen:

$$\left[\frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} - \frac{V(\varrho/\kappa)}{|E|} - 1 \right] u(\varrho) = 0 \quad . \quad (6.14)$$

6.3 Coulomb-Potential

Wir konkretisieren nun unsere Untersuchungen, indem wir ein Elektron im Feld eines Atomkerns betrachten. Zu diesem Zweck wählen wir für $V(r)$ das Coulomb-Potential

$$V(r) = -\frac{e_0^2 Z}{r} \quad , \quad (6.15)$$

$e_0 = 4.803 \times 10^{-10}$ esu (Elementarladung). Wir definieren

$$\frac{V}{|E|} = -\frac{\varrho_0}{\varrho} \quad , \quad \text{wobei} \quad \varrho_0 = \frac{e_0^2 Z \kappa}{|E|} = \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \cdot \frac{Z e_0^2}{\hbar} \quad . \quad (6.16)$$

Gleichung (6.14) wird damit zu

$$\left[\frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} + \frac{\varrho_0}{\varrho} - 1 \right] u(\varrho) = 0 \quad . \quad (6.17)$$

Für $u(\varrho)$ benutzen wir nun eine Substitution, die dem asymptotischen Verhalten, wie wir es in (6.13a) und (6.13b) hergeleitet haben, Rechnung trägt:

$$u(\varrho) = \varrho^{l+1} e^{-\varrho} w(\varrho) \quad . \quad (6.18)$$

Damit erhalten wir durch Einsetzen in (6.17) folgende Differentialgleichung 2. Ordnung für $w(\varrho)$:

$$\varrho \frac{d^2 w}{d\varrho^2} + 2(l+1-\varrho) \frac{dw}{d\varrho} + (\varrho_0 - 2(l+1))w = 0 \quad . \quad (6.19)$$

$w(\varrho)$ setzen wir als Potenzreihe an

$$w(\varrho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varrho^k \quad , \quad (6.20)$$

und erhalten aus (6.19)

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k [k(k-1)\varrho^{k-1} + 2(l+1)k\varrho^{k-1} - 2k\varrho^k + (\varrho_0 - 2(l+1))\varrho^k] = 0 \quad . \quad (6.21)$$

Die Koeffizienten jeder Potenz von ϱ müssen Null sein, also für ϱ^k

$$[(k+1)k + 2(l+1)(k+1)]a_{k+1} + [-2k + (\varrho_0 - 2(l+1))]a_k = 0 \quad .$$

Das ergibt eine Rekursionsrelation, die es erlaubt, aus a_k den nächsthöheren Koeffizienten a_{k+1} zu berechnen:

$$a_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - \varrho_0}{(k+1)(k+2l+2)} \cdot a_k \quad . \quad (6.22)$$

Für die Konvergenz ist das Verhältnis aufeinanderfolgender Koeffizienten für hohe Potenzen maßgebend. Gleichung (6.22) ergibt

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow \frac{2}{k} \quad \text{für } k \rightarrow \infty \quad .$$

Vergleicht man dies mit der Exponentialreihe

$$e^{2\varrho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (2\varrho)^k \quad ,$$

deren aufeinanderfolgende Koeffizienten sich ebenfalls wie

$$\frac{2^{k+1}/(k+1)!}{2^k/k!} = \frac{2}{k+1} \approx \frac{2}{k}$$

zueinander verhalten, sieht man, daß sich unsere Reihe für $w(\varrho)$ wie $e^{2\varrho}$ verhält. Damit also mit (6.18) nicht $u(r) \sim e^\ell = e^{\kappa r}$ für große r resultiert, muß die Reihe abbrechen. Bricht die Reihe nach dem N -ten Glied ab, ist $w(\varrho)$ ein Polynom N -ten Grades. Die Abbruchbedingung $a_{N+1} = a_{N+2} = \dots = 0$ führt nach (6.22) auf

$$\varrho_0 = 2(N+l+1) \quad , \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad . \quad (6.23)$$

Man nennt N „*radiale Quantenzahl*“. Aus (6.23) und (6.16) ergeben sich die Energieeigenwerte der Bindungszustände des Coulomb-Potentials:

$$E = -\frac{2mZ^2e_0^4}{\varrho_0^2\hbar^2} = -\frac{mZ^2e_0^4}{2\hbar^2(N+l+1)^2} \quad . \quad (6.24)$$

Führen wir mit

$$n = N + l + 1 \quad (6.25)$$

die „Hauptquantenzahl“ n ein, erhalten wir

$$E_n = -\frac{mZ^2e_0^4}{2\hbar^2 \cdot n^2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (6.24')$$

Die Energieeigenwerte E_n hängen nur von der Kombination $n = N + l + 1$ ab. Zu einem festen vorgegebenen n sind die Drehimpulsquantenzahlen $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ möglich. Beachtet man ferner, daß zu jedem l $2l + 1$ verschiedene Werte von m gehören, ergibt sich wegen

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

eine n^2 -fache Entartung des Energieeigenwertes E_n .

Tabelle 6.1 bietet einen Überblick über die Zuordnung der Quantenzahlen zu den einzelnen Energiewerten.

Wir haben mit (6.24) die Energieeigenwerte für das Coulomb-Potential bestimmt und könnten mit der Rekursionsrelation (6.22) auch die zugehörigen Wellenfunktionen berechnen. Anstatt diesen Weg weiterzuverfolgen, wollen wir die radiale Schrödinger-Gleichung (6.19) für die gefundenen Eigenwerte direkt in Verbindung bringen mit einer in der Mathematik eingehend untersuchten Differentialgleichung, und uns die Kenntnis ihrer Lösungen zunutze machen. Zu diesem Zweck multiplizieren wir (6.19) mit $1/2$ und setzen gemäß (6.23) und (6.25) $\rho_0 = 2n$ ein, mit dem Ergebnis

$$(2\rho) \frac{d^2w}{d(2\rho)^2} + ((2l + 1) + 1 - (2\rho)) \frac{dw}{d(2\rho)} + ((n + l) - (2l + 1))w = 0 \quad (6.26)$$

Tabelle 6.1. Quantenzahlen und Energieeigenwerte

$n = 1$	$l = 0$ (<i>s</i> -Orbital)	$m = 0$	E_1 (1-fach)
$n = 2$	$l = 0$ (<i>s</i>) $l = 1$ (<i>p</i>)	$m = 0$ $m = -1, 0, 1$	E_2 (4-fach)
$n = 3$	$l = 0$ (<i>s</i>) $l = 1$ (<i>p</i>) $l = 2$ (<i>d</i>)	$m = 0$ $m = -1, 0, 1$ $m = -2, -1, 0, 1, 2$	E_3 (9-fach)
$n = 4$	$l = 0$ (<i>s</i>) $l = 1$ (<i>p</i>) $l = 2$ (<i>d</i>) $l = 3$ (<i>f</i>)	$m = 0$ $m = -1, 0, 1$ $m = -2, -1, 0, 1, 2$ $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	E_4 (16-fach)

Dies ist die Laguerresche Differentialgleichung. Um das einzusehen, fügen wir eine kurze Übersicht über die für uns wichtigsten Eigenschaften der *Laguerre-Polynome* ein.

Die *Laguerre-Polynome* treten als Koeffizienten in der Potenzreihenentwicklung der folgenden *erzeugenden Funktion* auf:

$$\frac{1}{1-s} \exp \left\{ -x \frac{s}{1-s} \right\} = \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \cdot \frac{s^r}{r!} . \quad (6.27)$$

Partielle Differentiation dieser Beziehung nach x liefert

$$-\frac{s}{(1-s)^2} \exp \left\{ -x \cdot \frac{s}{1-s} \right\} = \sum L'_r(x) \frac{s^r}{r!} ,$$

bzw. durch Einsetzen der Potenzreihe

$$-\sum L_r \frac{s^{r+1}}{r!} = \sum L'_r(x) \frac{1}{r!} (s^r - s^{r+1})$$

und schließlich durch Vergleich der Koeffizienten von s^r

$$-\frac{1}{(r-1)!} L_{r-1} = L'_r \cdot \frac{1}{r!} - L'_{r-1} \cdot \frac{1}{(r-1)!} ,$$

also die folgende Rekursionsrelation:

$$(i) \quad L'_r = r \cdot (L'_{r-1} - L_{r-1}) . \quad (6.28)$$

Völlig analog ergibt sich durch partielle Differentiation nach s eine zweite Rekursionsrelation

$$(ii) \quad L_{r+1} = (2r + 1 - x)L_r - r^2 \cdot L_{r-1} . \quad (6.29)$$

Aus den Rekursionsrelationen folgt (ohne Beweis) die *Laguerre-Differentialgleichung*

$$x \cdot L''_r + (1-x) \cdot L'_r + r \cdot L_r = 0 . \quad (6.30)$$

Die *zugeordneten Laguerre-Polynome* sind durch die Definition

$$L_r^s = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x) \quad (6.31)$$

gegeben. Diese können auch in der Form

$$L_r^s = \frac{d^s}{dx^s} e^x \cdot \frac{d^r}{dx^r} e^{-x} x^r \quad (6.32)$$

dargestellt werden und sind Polynome vom Grad $r - s$ mit $r - s$ verschiedenen positiven reellen Nullstellen. Ferner gilt für sie die Normierungsrelation

$$\int_0^{\infty} dx x^{s+1} e^{-x} [L_r^s(x)]^2 = \frac{(2r-s+1) \cdot (r!)^3}{(r-s)!} \quad (6.33)$$

Differenziert man (6.30) gemäß der Produktregel s -mal nach x , bekommt man

$$x \cdot L_r^{s''} + s \cdot L_r^{s'} + L_r^{s'} - x \cdot L_r^{s'} - s \cdot L_r^s + r \cdot L_r^s = 0 \quad ,$$

also folgende Differentialgleichung für die zugeordneten Laguerre-Polynome:

$$x \cdot L_r^{s''} + (s+1-x) \cdot L_r^{s'} + (r-s) \cdot L_r^s = 0 \quad . \quad (6.34)$$

Nun sehen wir durch Vergleich von (6.26) und (6.34), daß die $w(\varrho)$ Lösungen der Differentialgleichung für die zugeordneten Laguerre-Polynome mit $s = 2l + 1$, $r = n + l$ sind, also

$$w(\varrho) = A \cdot L_{n+l}^{2l+1}(2\varrho) \quad ; \quad \varrho = \kappa \cdot r \quad . \quad (6.35)$$

Wir fassen zusammen: Mit (6.8), (6.10), (6.18), (6.35) und entsprechender Normierung gemäß (6.33) ergeben sich die gebundenen stationären Zustände des *Coulomb-Potentials* zu

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t) = e^{-itE_n/\hbar} \cdot R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad , \quad \text{wobei} \quad (6.36)$$

$$R_{nl}(r) = \frac{u(r)}{r} = \left[\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3} \right]^{1/2} (2\kappa r)^l \cdot e^{-\kappa r} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (6.37)$$

und

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} = \frac{mZe_0^2}{\hbar^2 n} \quad , \quad \text{also}$$

$$\kappa = \frac{Z}{na} \quad , \quad (6.38)$$

wenn man mit

$$a = \frac{\hbar^2}{me_0^2} = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (6.39)$$

den *Bohrschen Radius* definiert. Entsprechend (6.24') sind die zugehörigen Energieeigenwerte

$$E_n = -\frac{mZ^2 e_0^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{(Ze_0)^2}{2an^2} = -\frac{mc^2}{2} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (6.24'')$$

hier steht $mc^2 = 0.51098 \text{ MeV}$ für die Ruheenergie des Elektrons und

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.037} \quad (6.40)$$

ist die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*.

Für die Bindungsenergie im Grundzustand des Wasserstoffatoms ($Z = 1$), die dem Negativen der Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms äquivalent ist, erhält man damit

$$E_1(Z = 1) = -13.6 \text{ eV} = -1 \text{ Ry (Rydberg)} \quad (6.41)$$

Da $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t)$ sowohl im Winkel- als auch Radialanteil normiert wurde, gilt die Orthonormalitätsbeziehung

$$\int d^3x \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (6.42)$$

Bemerkungen:

- i) Der Radialteil R_{nl} hat aufgrund der Eigenschaften der assoziierten Laguerre-Polynome $N = n - l - 1$ positive Nullstellen (Knoten).
- ii) R_{nl} hängt nicht von der Quantenzahl m ab.
- iii) $|\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t)|^2 r^2 dr d\Omega$ bedeutet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dr und $d\Omega$. Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhält man durch Integration über die Raumwinkel. Sie ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Intervall dr in einem Abstand r vom Ursprung zu finden. Aufgrund der Normierung des Winkelanteils $Y_{lm}(\Omega)$ ist sie durch $|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$ gegeben.

Wir geben noch die niedrigsten radialen Wellenfunktionen an:

$$\begin{aligned}
 n = 1; \quad & l = 0 \text{ („K-Schale, s-Orbital“):} \\
 & R_{10}(r) = 2 \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \\
 n = 2; \quad & l = 0 \text{ („L-Schale, s-Orbital“):} \\
 & R_{20}(r) = 2 \cdot \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \cdot \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/2a} \\
 & l = 1 \text{ („L-Schale, p-Orbital“):} \\
 & R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \cdot \frac{Zr}{a} \cdot e^{-Zr/2a} \\
 n = 3; \quad & l = 0 \text{ („M-Schale, s-Orbital“):} \\
 & R_{30}(r) = 2 \cdot \left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2} \left[1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2(Zr)^2}{27a^2}\right] e^{-Zr/3a} \\
 & l = 1 \text{ („M-Schale, p-Orbital“):} \\
 & R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2} \cdot \frac{Zr}{a} \left(1 - \frac{Zr}{6a}\right) e^{-Zr/3a}
 \end{aligned} \quad (6.43)$$

$l = 2$ („M-Schale, d-Orbital“):

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}.$$

Man erkennt, daß die Zustände zu $l = 0$ am Ursprung endlich sind, während die Zustände zu $l \geq 1$ dort verschwinden. Die Funktionen $R_{nl}(r)$ und die radialen Wahrscheinlichkeitsdichten $r^2 \cdot R_{nl}^2$ sind in Abb. 6.3 graphisch dargestellt.

Die Energieniveaus lassen sich übersichtlich in Form eines *Termschemas* darstellen. Für das Wasserstoffatom ist dies in Abb. 6.4 dargestellt.

Die Atomspektren entstehen durch Übergänge zwischen den diskreten Niveaus; beim Wasserstoffatom ist die Energie des Übergangs vom Anfangszu-

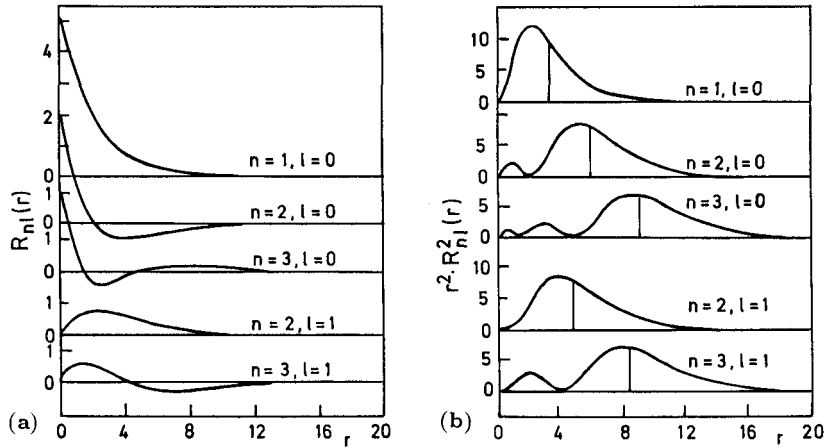


Abb. 6.3. Radiale Wellenfunktion $R_{nl}(r)$ für das anziehende Coulomb-Potential. (a) Radiale Wellenfunktion R_{nl} . (b) Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $r^2 R_{nl}^2$

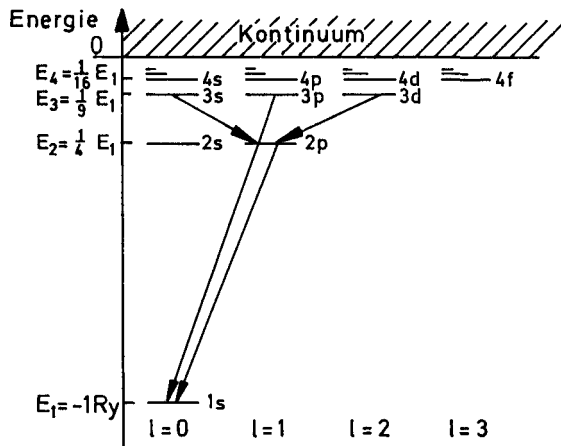


Abb. 6.4. Termschema für das Coulomb-Potential

Tabelle 6.2. Spektralserien des H-Atoms

Serie	Endniveau	Orbitale des Übergangs	Charakteristischer Wellenlängenbereich
Lyman	$n = 1$	$p \rightarrow s$	ultraviolett um 100 nm
Balmer	$n = 2$	$s \rightarrow p$	ultraviolett bis sichtbar (400–600 nm)
Paschen	$n = 3$	$d \rightarrow p$	infrarot (1000–7000 nm)
Brackett	$n = 4$	$f \rightarrow d$	
Pfund	$n = 5$		

stand m in den Endzustand n gegeben durch

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n = 1 \text{ Ry} \cdot \left(-\frac{1}{m^2} + \frac{1}{n^2} \right) \quad (6.44)$$

Damit haben wir also die quantenmechanische Begründung des bereits 1905 von Ritz aufgestellten Kombinationsprinzips gefunden. Die bekanntesten Spektralserien, charakterisiert durch den jeweiligen Endzustand (n) des Übergangs, sind für das Wasserstoffatom in Tabelle 6.2 angegeben.

Die Energieeigenwerte des Coulomb-Hamilton-Operators weisen, wie wir schon früher festgestellt haben, eine hochgradige Entartung in den Quantenzahlen l und m auf. Inwieweit hängt dies von den besonderen Eigenschaften der untersuchten physikalischen Situation ab?

(a) Für Zentralpotentiale, d.h. falls $V = V(r)$, sind die Energieeigenwerte stets unabhängig von m .

Betrachten wir dazu einen rotationssymmetrischen Hamilton-Operator, also $[H, L_i] = 0$ für $i = 1, 2, 3$. In diesem Fall sind H, L^2, L_z gleichzeitig diagonalisierbar, d.h. sie besitzen gemeinsame Eigenfunktionen, und es gilt außerdem $[L_{\pm}, H] = 0$. Sei $\psi_{.lm}$ eine Eigenfunktion von H : $H\psi_{.lm} = E\psi_{.lm}$. Nun wenden wir L_+ auf diese Gleichung an:

$$HL_+\psi_{.lm} = L_+H\psi_{.lm} = EL_+\psi_{.lm} \quad , \quad \text{bzw. wegen } L_+\psi_{.lm} \propto \psi_{.lm+1} \\ H\psi_{.lm+1} = E\psi_{.lm+1} \quad .$$

Das bedeutet nun aber: Wenn $\psi_{.lm}$ Eigenfunktion zum Eigenwert E ist, dann gilt das auch für $\psi_{.lm+1}$. Somit sind als Folge der Rotationssymmetrie die Energieeigenwerte unabhängig von m , wie man es auf elementarerem Niveau aufgrund der Unabhängigkeit der radialen Schrödinger-Gleichung (6.9) von m schon sieht.

(b) Die Entartung der Energieeigenwerte bezüglich l stellt eine spezifische Eigenschaft des $1/r$ -Potentials dar.

Der Grund hierfür liegt darin, daß für das Coulomb-Potential der Lenzsche Vektor

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}) - \frac{e_0^2}{r} \cdot \mathbf{x}$$

eine zusätzliche Erhaltungsgröße ist ($\mathbf{A} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = 0$; $[\mathbf{A}, H] = 0$). Klassisch bedeutet das, daß die Hauptachse der elliptischen Bahn räumlich feststeht.

Den Entartungsgrad der abgeleiteten Energieeigenwerte hatten wir zu n^2 bestimmt; berücksichtigt man zusätzlich die doppelte Besetzbarkeit jedes Zustandes durch zwei Elektronen entgegengesetzten Spins, so ergibt er sich zu $2 \cdot n^2$. Anlehnend an die Notation der Spektroskopie werden wir später die $2 \cdot (2l + 1)$ Zustände zu festen Werten für n und l als „Schale“ bezeichnen.

Von einigem Interesse sind auch die Mittelwerte und Unschärfen des Ortes in den Eigenzuständen des Coulomb-Hamilton-Operators. Man erhält für den mittleren radialen Abstand im Zustand ψ_{nlm} durch Benutzen der Rekursionsrelation für die Laguerre-Polynome:

$$\langle r \rangle_{nl} = \int d^3x \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} = \frac{1}{2} \frac{a}{Z} (3n^2 - l(l+1)) \quad . \quad (6.45)$$

Speziell: $\langle r \rangle_{n,n-1} = (a/Z)n \cdot (n+1/2)$.

Analog berechnet man

$$\langle r^2 \rangle_{n,n-1} = \frac{a^2}{Z^2} n^2 (n+1) \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (6.46)$$

Das ergibt für den Zustand $\psi_{n,n-1,m}$ eine radiale Unschärfe von

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle_{n,n-1} - (\langle r \rangle_{n,n-1})^2} = \frac{an}{Z} \sqrt{\frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right)} \quad \text{und daher} \\ \frac{\Delta r}{\langle r \rangle_{n,n-1}} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}} \quad (6.47)$$

als relative Schwankung. Man sieht, daß für $n \rightarrow \infty$ dieser Bruch gegen 0 geht, d.h. die Bahnen für hohe Energien sehr wohldefiniert werden.

Die Zustände zur Drehimpulsquantenzahl $l = 0$ sind proportional zu

$$\psi_{n00} \sim e^{-\kappa r} L_n^1(2\kappa r) \quad .$$

Sie besitzen $n - 1$ Knoten und sind endlich bei $r = 0$ ($\psi_{n00}(0, \vartheta, \varphi) \neq 0$). Außerdem sind die Zustände ψ_{n00} wegen $Y_{00}(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$ winkelunabhängig, d.h. kugelsymmetrisch, während klassisch die Bewegung zum Bahndrehimpuls $L = 0$ auf einer Geraden durch das Zentrum verläuft.

Dagegen haben die Zustände mit maximalem Bahndrehimpuls, d.h. $l = n - 1$, die radiale Abhängigkeit

$$\psi_{n,n-1,m} \sim r^{n-1} e^{-\kappa r} \quad , \quad \text{weil} \quad L_{n+n-1}^{2(n-1)+1} = L_{2n-1}^{2n-1} = \text{const}$$

ist (Abb. 6.5).

Das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p(r) = \int d\Omega r^2 |\psi_{n,n-1,m}|^2 = C \cdot r^{2n} e^{-2\kappa r}$$

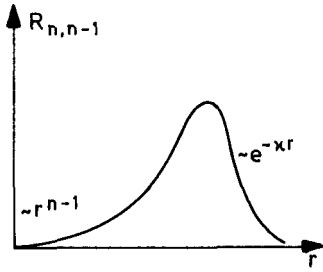


Abb. 6.5. Radiale Eigenfunktion mit maximalem l

findet man durch Differentiation

$$\frac{dp(r)}{dr} = r^{2n} e^{-2\kappa r} \left(\frac{2n}{r} - 2\kappa \right)$$

an der Stelle $r_0 = n/\kappa = n^2 a/Z$; dieser Wert wächst quadratisch mit zunehmendem n . Außerdem haben wir oben bereits die relative Schwankung

$$\frac{\Delta r}{\langle r \rangle_{n,n-1}} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}}$$

berechnet, die mit zunehmendem n abnimmt. Klassisch sind die Bahnen mit maximalem Bahndrehimpuls L bei vorgegebener Energie Kreisbahnen. Durch Superposition der Zustände $\psi_{n,n-1,n-1}$ für große n kann man Wellenpakete konstruieren, die genau die klassischen Kreisbahnen darstellen und das dritte *Keplersche Gesetz* erfüllen (Radius $\sim n_0^2$, Umlaufzeit $\sim n_0^3$).

Während L^2 und L_z in den Eigenzuständen ψ_{nlm} scharfe Werte annehmen, gilt dies nicht so für die Drehimpulskomponenten L_x und L_y . Aufgrund der Symmetrieeigenschaften der ψ_{nlm} in den Winkelkoordinaten findet man für die Mittelwerte

$$\langle L_{x,y} \rangle_{l,m} = (\psi_{nlm}, L_{x,y} \psi_{nlm}) = (Y_{lm}, L_{x,y} Y_{lm}) = 0 \quad (6.48)$$

Mit $L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2$ ergibt sich ferner

$$\begin{aligned} \langle L_x^2 \rangle_{l,m} &= \langle L_y^2 \rangle_{l,m} = (Y_{lm}, L_x^2 Y_{lm}) \\ &= \frac{1}{2} (Y_{lm}, (L^2 - L_z^2) Y_{lm}) = \frac{1}{2} \hbar^2 [l(l+1) - m^2] \quad \text{und somit} \\ \Delta L_x &= \Delta L_y = \sqrt{\langle L_y^2 \rangle_{l,m} - \langle L_y \rangle_{l,m}^2} = \hbar \sqrt{\frac{l(l+1) - m^2}{2}} \quad (6.49) \end{aligned}$$

Die Unschärfen verschwinden hier daher nicht, werden aber minimal für $|m| = l$

$$\Delta L_x)_{l,\pm l} = \Delta L_y)_{l,\pm l} = \hbar \sqrt{l/2} \quad (6.50)$$

also erwartungsgemäß in den Zuständen mit der stärksten z -Orientierung des

Bahndrehimpulses. Für große l wird dann die relative Schwankung

$$\frac{\Delta L_x}{(L^2)^{1/2}} \sim l^{-1/2} .$$

Um ein Gefühl für die atomaren Größenordnungen zu erhalten, zeigen wir noch, daß wir die Grundzustandsenergie und den Bohrschen Radius durch Minimalisierung der Energie und gleichzeitiger Berücksichtigung der Unschärferelation erhalten können. Mit Hilfe der Unschärferelation kann man bereits ohne weitere Kenntnisse über das genauere Aussehen der Zustände eine Abschätzung der Grundzustandsenergie erhalten. Wenn man nämlich im Hamilton-Operator

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e_0 Z}{r}$$

p durch Δp und r durch Δr ersetzt, ergibt sich mit Hilfe der Unschärferelation $\Delta p \Delta r \approx \hbar$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m(\Delta r)^2} - \frac{e_0^2 Z}{\Delta r} .$$

Durch Differentiation

$$\frac{dE}{d(\Delta r)} = -\frac{\hbar^2}{m(\Delta r)^3} + \frac{e_0^2 Z}{(\Delta r)^2}$$

wird die Stelle des Energieminimums zu

$$(\Delta r)_0 = \frac{\hbar^2}{m e_0^2 \cdot Z} = \frac{a}{Z} ,$$

bestimmt, dann ergibt sich für die minimale, mit der Unschärferelation verträgliche Energie der Wert

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m(\Delta r)_0^2} - \frac{e_0^2 Z}{(\Delta r)_0} = -\frac{m Z^2 e_0^4}{2\hbar^2} ,$$

sogar in völliger Übereinstimmung mit der exakt berechneten Grundzustandsenergie.

Wir knüpfen hier noch einige Bemerkungen an über die im atomaren Bereich auftretenden *charakteristischen Längen* und deren Zusammenhang über die Feinstrukturkonstante $\alpha = e_0^2/\hbar c$. Diese sind:

i) die *Compton-Wellenlänge*

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{mc} ,$$

die in Kap. 1 bei der Streuung von γ -Quanten an Elektronen auftrat, und

die man auch als de Broglie-Wellenlänge hochrelativistischer Elektronen interpretieren kann;

- ii) der *Bohrsche Radius* (6.39) als kennzeichnende Ausdehnung atomarer Elektronenzustände

$$a = \frac{\hbar^2}{m e_0^2} = \frac{1}{\alpha} \cdot \lambda_c \quad ;$$

- iii) die typische Wellenlänge $2\pi\lambda$ des bei atomaren Quantenübergängen emittierten Lichts. Bei einer Übergangsenergie der Größenordnung $\Delta E = e_0^2/a$, entsprechend einer Frequenz $\omega = \Delta E/\hbar$, erhält man

$$\lambda = \frac{1}{k} = \frac{c}{\omega} = \frac{c\hbar}{\Delta E} = \frac{c\hbar a}{e_0^2} = \frac{a}{\alpha} \quad ;$$

- iv) der *klassische Elektronenradius* definiert durch $e_0^2/r_{\text{kl}} = mc^2$, somit

$$r_{\text{kl}} = \frac{e_0^2}{mc^2} = \alpha \cdot \lambda_c \quad .$$

Für diese vier Größen läßt sich also die Verhältnissfolge

$$r_{\text{kl}} : \lambda_c : a : \lambda = \alpha^3 : \alpha^2 : \alpha : 1$$

angeben.

Die typische Geschwindigkeit des Elektrons im Atom ergibt sich aus der Unschärferelation $v = \Delta p/m = Z\hbar/am = Z\alpha c$.

Wir haben bei der Behandlung des *Coulomb-Potentials* in den vorhergehenden Abschnitten schon gelegentlich Bezug genommen auf das *Wasserstoffatom*. Inwieweit ist dies gerechtfertigt? Tatsächlich zeigt sich, daß in sehr genauen Experimenten Abweichungen entdeckt werden, die von folgenden, in späteren Kapiteln behandelten Effekten herrühren.

- i) Zunächst ist das Wasserstoffatom ein Zweikörper-System, bestehend aus Kern und Elektron. Wir werden im folgenden Abschnitt zeigen, daß die Transformation auf Schwerpunkt- und Relativkoordinaten auf ein Einkörperproblem mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{m \cdot m_{\text{K}}}{m + m_{\text{K}}} = \frac{m}{1 + m/m_{\text{K}}}$$

führt. Beim Wasserstoff ergibt dies eine Korrektur in der vierten Stelle nach dem Komma, nämlich $1 + m_e/m_{\text{K}} = 1.00054463$, während etwa beim Positronium die Abänderung beträchtlich ist: $m_{\text{K}} = m_{e^+} = m_e$, deshalb $\mu = m_e/2$.

- ii) Relativistische Effekte liefern die sog. „Feinstruktur“ und sind von der Größenordnung α^2 im Vergleich zu den ursprünglichen Niveaus. Hierzu gehören die relativistische Korrektur der Elektronenmasse, der Darwin-Term und die Spin-Bahn-Kopplung (Kap. 12).

- iii) Die Lamb-Verschiebung, ein quantenfeldtheoretisches Phänomen, ist von der Größenordnung $\alpha^3 \cdot \ln \alpha$ im Vergleich zu den ursprünglichen Energieniveaus.
- iv) Die Hyperfeinstruktur, die von der Wechselwirkung zwischen Elektron und Kernspin resultiert, ist etwa um den Faktor $m_e/m_K \approx 1/2000$ kleiner als die Feinstruktur.

6.4 Das Zweikörperproblem

Wenn wir die Bewegung eines Elektrons um den Atomkern oder die der Erde um die Sonne betrachten, so haben wir (unter Außerachtlassung weiterer Elektronen bzw. Planeten) ein Zweikörperproblem vorliegen. Allgemein ist der Hamilton-Operator eines Zweikörperproblems die Summe der kinetischen Energien der beiden Teilchen und ihrer, als nur vom Abstandsvektor abhängig angenommenen Wechselwirkung

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \quad . \quad (6.51)$$

Da das Potential hier nur vom Relativabstand abhängt, führt man Relativ- und Schwerpunktskoordinaten ein:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_r &= \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2 \quad ; \quad \mathbf{p}_r = \mu(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} \\ \mathbf{x}_s &= \frac{m_1 \mathbf{x}_1 + m_2 \mathbf{x}_2}{m_1 + m_2} \quad ; \quad \mathbf{p}_s = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \end{aligned} \quad (6.52)$$

$$\text{mit reduzierter Masse} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.53)$$

$$\text{und Gesamtmasse} \quad M = m_1 + m_2 \quad .$$

Wegen $[x_{\nu i}, p_{\mu j}] = i\hbar \delta_{ij} \delta_{\nu\mu}$ ($\nu, \mu = 1, 2$ Teilchenindex; $i, j = 1, 2, 3$ Komponentenindex), gelten die kanonischen Vertauschungsrelationen auch für $\mathbf{p}_r, \mathbf{p}_s$ und $\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s$:

$$[x_{ri}, p_{rj}] = i\hbar \delta_{ij} = [x_{si}, p_{sj}] \quad , \quad (6.54)$$

während die übrigen Kommutatoren dieser Operatoren verschwinden. Aufgrund dieser Eigenschaft folgt für die Impulsoperatoren \mathbf{p}_r und \mathbf{p}_s

$$\mathbf{p}_r = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_r \quad , \quad \mathbf{p}_s = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_s \quad . \quad (6.55)$$

Wie in der klassischen Mechanik gilt

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_s^2}{2M} \quad , \quad (6.56)$$

so daß sich mit (6.51) für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung des Zweikörperproblems

$$\left[\frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M} + V(\mathbf{x}_r) \right] \psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s) = \hat{E} \psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s) \quad (6.57)$$

ergibt. Da das Potential lediglich von \mathbf{x}_r abhängig ist, führt der Separationsansatz

$$\psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s) = e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{x}_s} \psi(\mathbf{x}_r) \quad (6.58)$$

(6.57) in

$$\left[\frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + V(\mathbf{x}_r) \right] \psi(\mathbf{x}_r) = E \psi(\mathbf{x}_r) \quad (6.59)$$

über, mit den Energieeigenwerten $E = \hat{E} - \hbar^2 k_s^2 / 2M$ bzw.

$$\hat{E} = E + \frac{\hbar^2 k_s^2}{2M} \quad (6.60)$$

Durch die Einführung der Relativ- und Schwerpunktskoordinaten ist es somit gelungen, das Zweikörperproblem auf ein Einkörperproblem zu reduzieren, denn (6.59) entspricht genau der früher diskutierten, durch den Hamilton-Operator (6.1) dargestellten Situation. Dabei haben wir die Schwerpunktsbewegung als freie Bewegung mit der Energie $E_s = \hbar^2 k_s^2 / 2M$ und der Wellenfunktion

$$\psi_s(\mathbf{x}_s) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_s t + i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{x}_s \right\}$$

abgespaltet. Neben dem trivialen Summanden E_s in den Energieeigenwerten \hat{E} tritt auch eine Modifikation der Energieeigenwerte E des Einteilchenproblems gegenüber unseren früheren Resultaten auf, weil anstelle der Teilchenmasse m in (6.59) nun die reduzierte Masse μ steht. Mit dieser Modifikation können wir also die Ergebnisse von Abschnitt 6.3 auf das nichtrelativistische Wasserstoffatom anwenden.

7. Bewegung im elektromagnetischen Feld

7.1 Der Hamilton-Operator

Wir betrachten nun ein Teilchen der Masse m und Ladung e im elektromagnetischen Feld. Aus der Elektrodynamik ist die Darstellung der Felder durch das Vektorpotential \mathbf{A} und das skalare Potential Φ

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \Phi \quad ; \quad \mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A} \quad (7.1)$$

und die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) \quad (7.2)$$

bekannt. Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips wird durch Ersetzung von \mathbf{p} durch den Impulsoperator (7.2) zum Hamilton-Operator, und die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi \right] \psi \quad (7.3)$$

Multipliziert man das Quadrat auf der rechten Seite der Schrödinger-Gleichung aus, so erhält man für den gemischten Term

$$-\frac{\hbar e}{2imc} (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \vec{\nabla}) \psi = \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} \psi \quad ,$$

wobei die Coulomb-Eichung¹ $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0$ verwendet wurde. Insgesamt erhalten

¹ Wir erinnern daran, daß in der Coulomb-Eichung die Wellengleichungen

$$\vec{\nabla}^2 \Phi = -4\pi \rho \quad \square \mathbf{A} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} - \frac{1}{c} \vec{\nabla} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{trans.}}$$

lauten, wobei

$$\square = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \quad (\text{D'Alembert-Operator}) \quad \text{und}$$

$$\mathbf{j}_{\text{trans.}} = \frac{1}{4\pi} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \int d^3 x' \frac{\mathbf{j}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}.$$

Wie bisher, wird durchgehend im CGS-System gerechnet.

wir in dieser Eichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \psi + e\Phi \psi \quad . \quad (7.3')$$

7.2 Konstantes Magnetfeld B

Für konstantes Magnetfeld B läßt sich das Vektorpotential schreiben als

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} [\mathbf{x} \times \mathbf{B}] \quad , \quad \text{da} \quad (7.4)$$

$$(\text{rot } \mathbf{A})_i = \varepsilon_{ijk} \partial_j (-\frac{1}{2} \varepsilon_{kst} x_s B_t) = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{kjt} (-\frac{1}{2}) B_t = B_i \quad .$$

Nun sollen die vom Vektorpotential abhängigen Terme in (7.3') für diesen Spezialfall genauer betrachtet werden. Der zweite Term in der Schrödinger-Gleichung (7.3') hat die Gestalt

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi &= \frac{i\hbar e}{mc} (-\frac{1}{2}) (\mathbf{x} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla \psi \\ &= \frac{i\hbar e}{2mc} (\mathbf{x} \times \vec{\nabla}) \cdot \mathbf{B} \psi = -\frac{e}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \psi \quad , \end{aligned}$$

wo \mathbf{L} der Bahndrehimpulsoperator ist. Den dritten Term in der Schrödinger-Gleichung (7.3') kann man mit (7.4) auch in der Form

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \psi &= \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{x} \times \mathbf{B})^2 \psi = \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{x}^2 B^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{B})^2) \psi \\ &= \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \psi \quad , \end{aligned}$$

schreiben, wobei o.B.d.A. $\mathbf{B} \parallel \mathbf{e}_z$ gewählt wurde. Der 2. Term $(-e/2mc) \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$ liefert einen Teilbetrag zum Paramagnetismus, der 3. Term $e^2 B^2 (x^2 + y^2) / 8mc^2$ den Diamagnetismus.

Nun vergleichen wir die Größenordnung dieser beiden Terme für Elektronen in Atomen:

$$\begin{aligned} \frac{(e^2/8mc^2) \langle x^2 + y^2 \rangle B^2}{|-(e/2mc) \langle L_z \rangle B|} &= \frac{e_0}{4c} \frac{a^2 B^2}{\hbar B} = \frac{e_0^2}{4\hbar c} \frac{B}{a^2} \\ &= 1.1 \times 10^{-10} \cdot B \quad (\text{in Gauß}) \quad . \end{aligned}$$

Dabei wurde $\langle x^2 + y^2 \rangle \sim a^2$ mit dem Bohrschen Radius und $\langle L_z \rangle \sim \hbar$ benutzt.

Die Größenordnung ist Feinstrukturkonstante mal dem Verhältnis von B zu atomaren elektrischen Feldstärken. Experimentell sind Felder von ungefähr 10^5 G erreichbar. Somit ist der in \mathbf{A} quadratische Term für Atome vernachlässigbar, wenn $\langle L_z \rangle \neq 0$ ist. Diamagnetische Effekte sind also für im Atom

gebundene Elektronen unter Laborbedingungen kleiner als paramagnetische. Es gibt jedoch durchaus Situationen, in denen diamagnetischer und paramagnetischer Term von vergleichbarer Größe sein können. Dies ist der Fall für Metallelektronen, und speziell für freie Elektronen liefert ein Vergleich der Suszeptibilitäten für Landau-Diamagnetismus und Pauli-Paramagnetismus

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3}\chi_{\text{Pauli}} \quad .$$

Der diamagnetische Term ist auch wichtig bei der Behandlung von Materie unter Bedingungen, wie sie an der Oberfläche von Neutronensternen herrschen, denn dort können Felder bis zu 10^{12} Gauß auftreten, was zu einer erheblichen Änderung der Atomstruktur führt.

Zum Schluß wollen wir noch den paramagnetischen Term mit der Coulomb-Energie vergleichen:

$$\frac{(-e/2mc)\langle L_z \rangle B}{e^2/a} \cong \frac{(-e/2mc)\hbar B}{e^2/a} = \frac{a^2 \alpha B}{2e_0} = 2 \times 10^{-10} \cdot B \quad (\text{in Gauß}) \quad ,$$

d.h. die Änderung der Energieniveaus durch Laborfelder ist sehr klein.

7.3 Normaler Zeeman-Effekt

Aufgrund der Abschätzungen in Abschn. 7.2 liegt es nahe, für das Wasserstoffatom im konstanten Magnetfeld von folgendem Hamilton-Operator auszugehen

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc} B L_z \quad , \quad (7.5)$$

wobei das Magnetfeld parallel zur z -Achse gelegt wurde. Hier ist H_0 der Coulomb-Hamilton-Operator $[(-\hbar^2/2m)\vec{\nabla}^2 - e_0^2/r]$, dessen Eigenfunktionen ψ_{nlm_l} wir kennen. Wie wirkt der Gesamt-Hamilton-Operator (7.5) auf ψ_{nlm_l} ?

$$H\psi_{nlm_l} = \left(-\frac{Ry}{n^2} - \frac{e\hbar B}{2mc} \cdot m_l \right) \psi_{nlm_l} \quad . \quad (7.6)$$

Also sind die Coulomb-Wellenfunktionen auch Eigenfunktionen von H mit den Energieeigenwerten

$$E_{nlm_l} = -\frac{Ry}{n^2} + \hbar\omega_L \cdot m_l \quad , \quad \text{wo} \quad (7.7)$$

$$\omega_L = -\frac{eB}{2mc} = \frac{e_0 B}{2mc} \quad (7.8)$$

die *Larmor-Frequenz* ist.

Das Magnetfeld hebt die $(2l + 1)$ -fache Entartung der Energieniveaus auf. Nach (7.7) wird ein Niveau mit Drehimpulsquantenzahl l in $(2l+1)$ äquidistante Niveaus aufgespalten. Die Größe der Aufspaltung beträgt

$$\frac{e_0 \hbar B}{2mc} = 13.6 \text{ eV} \times (4 \times 10^{-10} \cdot B \text{ (in Gauß)}) \quad ,$$

und ist unabhängig von l .

Diese Aufspaltung führt zu zusätzlichen Übergängen, die jedoch durch die Auswahlregel $\Delta m_l = -1, 0, 1$ eingeschränkt sind. Man nennt die durch das Magnetfeld verursachte äquidistante Aufspaltung den „normalen“ Zeeman-Effekt (Abb. 7.1). Tatsächlich ist die Aufspaltung im Wasserstoffatom ganz anders, nämlich in eine gerade Zahl von Niveaus, so als wäre der Drehimpuls halbzahlig. Dies wird uns im übernächsten Kapitel auf eine zusätzliche Drehimpulsgröße, den Spin führen.

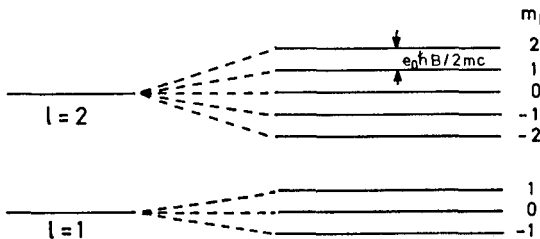


Abb. 7.1. Niveaufspaltung beim „normalen“ Zeeman-Effekt

In Atomen mit mehreren Elektronen bedeutet L den Gesamtdrehimpuls und entsprechend l die zugehörige Quantenzahl. Wenn die Aufspaltung allein durch den Bahndrehimpuls bestimmt wird und durch (7.7) gegeben ist, spricht man aus historischen Gründen vom „normalen“ Zeeman-Effekt. Tatsächlich sind die Verhältnisse wie schon im Wasserstoffatom meist komplizierter und nicht allein durch den Bahndrehimpuls erklärbar („anomaler“ Zeeman-Effekt). In Kap. 14 wird darauf näher eingegangen.

Wir bemerken noch, daß nach der allgemeinen Definition des magnetischen Momentes $\mu \equiv -\partial H / \partial B$ für den paramagnetischen Teil folgt

$$\mu = \frac{e}{2mc} L = -\mu_B L / \hbar, \quad \text{wobei} \quad (7.9)$$

$$\mu_B = \frac{e_0 \hbar}{2mc} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg/G} \quad (7.10)$$

das Bohrsche Magneton ist. Der paramagnetische Term führt zu folgendem Beitrag im atomaren Magnetismus

$$\langle \mu \rangle = -\mu_B \langle L \rangle / \hbar \approx \mu_B \quad .$$

Wenn der paramagnetische Beitrag Null ist, macht sich der diamagnetische

bemerkbar

$$\langle \mu \rangle = -\frac{e^2 \mathbf{B}}{4mc^2} \langle x^2 + y^2 \rangle \approx -\frac{e^2 \mathbf{B}}{6mc^2} a^2 .$$

Der paramagnetische Anteil muß noch durch den Spin-Beitrag vervollständigt werden.

7.4 Kanonischer und kinetischer Impuls, Eichtransformation

7.4.1 Kanonischer und kinetischer Impuls

In Anhang B wird aus der klassischen Mechanik an den Begriff des kanonischen und kinetischen Impulses erinnert. Es ist \mathbf{p} der *kanonische Impuls* und

$$m\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (7.11)$$

der *kinetische Impuls*. Die entsprechenden Operatoren genügen folgenden Vertauschungsrelationen:

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad , \quad [x_i, x_j] = [p_i, p_j] = 0 \quad (7.12a,b)$$

$$[x_i, m\dot{x}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad , \quad [m\dot{x}_i, m\dot{x}_j] = i\hbar\frac{e}{c}\varepsilon_{ijk}B_k \quad (7.13a,b)$$

mit $-A_{i,j} + A_{j,i} = \varepsilon_{ijk}B_k$ und $A_{i,j} = \partial A_i / \partial x_j$.

Die Tatsache, daß die Komponenten des kinetischen Impulses nicht miteinander kommutieren, hat wichtige Konsequenzen für die Bewegung im Magnetfeld.

7.4.2 Änderung der Wellenfunktion bei einer Eichtransformation

Die Lorentz-Kraft (B.3) hängt nur von \mathbf{B} ab (siehe Anhang B), während die Schrödinger-Gleichung (7.3) das Vektorpotential \mathbf{A} enthält. Somit drängt sich sofort die Frage auf, ob die Wellenfunktion ψ von der Eichung abhängt und ob geladene Teilchen auf \mathbf{B} oder \mathbf{A} (möglicherweise nur dessen eichinvarianten Teil) reagieren.

Um diese Frage zu beantworten, studieren wir zunächst den Einfluß einer *Eichtransformation*

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \vec{\nabla}\Lambda \quad \Phi \rightarrow \Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}\Lambda \quad , \quad (7.14)$$

wo $\Lambda(\mathbf{x}, t)$ eine skalare Funktion ist. Die Schrödinger-Gleichung in der ersten

Eichung lautet

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) \right] \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) \quad . \quad (7.15)$$

Wir wollen nun zeigen, daß die Wellenfunktion $\psi'(\mathbf{x}, t)$ in der zweiten, durch die gestrichenen Potentiale charakterisierten Eichung

$$\psi'(\mathbf{x}, t) = \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \Lambda(\mathbf{x}, t) \right\} \psi(\mathbf{x}, t) \quad (7.16)$$

ist. Die Multiplikation der Schrödinger-Gleichung mit dem Faktor $\exp \{ (ie/\hbar c) \Lambda(\mathbf{x}, t) \}$ führt unter Benützung der Identität

$$e^{f(y)} \frac{\partial}{\partial y} = \left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \right) e^{f(y)} \quad \text{auf} \quad (7.17)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \mathbf{A} - \frac{\hbar}{i} \frac{ie}{\hbar c} \vec{\nabla} \Lambda \right)^2 + e\Phi \right] \exp \left\{ \frac{ie\Lambda}{\hbar c} \right\} \psi \\ & = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{ie}{\hbar c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right) \exp \left\{ \frac{ie\Lambda}{\hbar c} \right\} \psi \quad . \end{aligned}$$

Dies ist offensichtlich identisch mit

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \mathbf{A}' \right)^2 + e\Phi' \right] \psi' = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' \quad , \quad (7.18)$$

der Schrödinger-Gleichung mit den gestrichenen Potentialen. Die Eichtransformation bedingt einen zusätzlichen orts- und zeitabhängigen Phasenfaktor der Wellenfunktion. Die Umeichung hat jedoch keine beobachtbaren physikalischen Konsequenzen, da sich $|\psi|^2$ dabei nicht ändert.

7.5 Aharonov-Bohm-Effekt

7.5.1 Wellenfunktion im magnetfeldfreien Gebiet

Wir betrachten nun die Bewegung eines Elektrons in Gegenwart eines zeitunabhängigen Magnetfeldes $\mathbf{B}(\mathbf{x})$. Dieses möge in einem Raumgebiet verschwinden

$$\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A} = 0 \quad , \quad (7.19)$$

wie es z.B. außerhalb einer unendlich langen Spule der Fall ist (Abb. 7.2). Dann ist dort \mathbf{A} durch den Gradienten eines skalaren Feldes Λ darstellbar

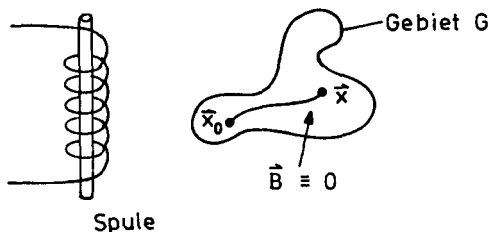


Abb. 7.2. Zu (7.19) und (7.20). Das Feld einer unendlich langen Spule ist außerhalb dieser Null

$$\mathbf{A} = \vec{\nabla} \Lambda \quad (7.20a)$$

$$\Lambda(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \quad (7.20b)$$

Hier ist \mathbf{x}_0 ein beliebig gewählter Anfangspunkt im feldfreien Gebiet. Die Wellenfunktion in diesem Gebiet findet man nun entweder aus

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (7.21)$$

oder aus der eichtransformierten Gleichung ohne Vektorpotential

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \vec{\nabla}(-\Lambda) = 0 \quad , \quad \text{n\u00e4mlich}$$

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right)^2 \psi' + V\psi' = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' \quad (7.22)$$

Ersetzen wir in (7.16) Λ durch $-\Lambda$, so haben wir folgenden Zusammenhang zwischen diesen beiden Wellenfunktionen:

$$\psi = \psi' \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \Lambda \right\} = \psi' \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} \quad (7.23)$$

Dabei ist ψ' die Wellenfunktion im Potential V mit Feld $\mathbf{B} \equiv 0$ (identisch Null) im ganzen Raum. (Da kein elektrisches Feld wirkt, haben wir $\vec{\Phi} = 0$ gesetzt. Das Potential $V(x)$ soll andere, nicht elektrische Einfl\u00fcsse darstellen.)

7.5.2 Aharonov-Bohm-Interferenzexperiment

Wir wollen nun untersuchen, ob ein Elektron, das sich nur in Regionen bewegt, in denen zwar $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ verschieden von Null ist, aber $\mathbf{B}(\mathbf{x})$ verschwindet, etwas von der Existenz des Magnetfeldes im nicht zug\u00e4nglichen Raumgebiet sp\u00fcr. Dazu betrachten wir nun das in Abb. 7.3 dargestellte Interferenzexperiment, bei dem das Magnetfeld auf das Innere der „unendlich“ langen Spule beschr\u00e4nkt ist und die Elektronen nicht in die Region der Spule gelangen k\u00f6nnen, sich also nur im Gebiet $\mathbf{B} = 0$ bewegen. Das Nichteindringen von ψ in den Feldbereich kann formal durch einen unendlich hohen Potentialwall dargestellt werden.

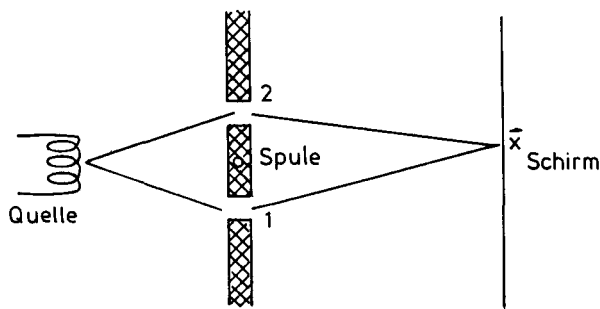


Abb. 7.3. Aharonov-Bohm-Interferenzexperiment. Die Elektronen können nicht in den Bereich des Feldes (Spule) gelangen

Um die Lösung als Funktion des Feldes zu finden, bestimmen wir zunächst die Lösungen mit jeweils nur einem Spalt geöffnet und bilden deren lineare Superposition. Wir nennen $\psi_{1,B}(x)$ die Wellenfunktion, bei der nur der Spalt 1 geöffnet ist. Diese ergibt sich aus der Wellenfunktion $\psi_{1,0}$ ohne Feld nach (7.23) zu

$$\psi_{1,B}(x) = \psi_{1,0} \exp\left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_1 ds \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} , \quad (7.24a)$$

wo das Wegintegral von der Quelle durch den Spalt 1 nach \mathbf{x} verläuft. Desgleichen ergibt sich für die Feldabhängigkeit der Wellenfunktion, bei der nur Spalt 2 geöffnet ist

$$\psi_{2,B} = \psi_{2,0} \exp\left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_2 ds \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} , \quad (7.24b)$$

wobei nun das Wegintegral von der Quelle nach \mathbf{x} durch den Spalt 2 verläuft. Wenn nun beide Spalte geöffnet sind, bilden wir die lineare Superposition aus (7.24a) und (7.24b)

$$\psi_B(\mathbf{x}) = \psi_{1,0} \exp\left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_1 ds \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} + \psi_{2,0} \exp\left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_2 ds \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} .$$

Die relative Phase der beiden Summanden ist

$$\int_1 ds \mathbf{A}(\mathbf{s}) - \int_2 ds \mathbf{A}(\mathbf{s}) = \oint ds \mathbf{A}(\mathbf{s}) = \int d\mathbf{f} \text{rot} \mathbf{A} = \Phi_B ,$$

wo Φ_B der magnetische Fluß ist. Somit haben wir

$$\psi_B(\mathbf{x}) = \left(\psi_{1,0} \exp\left\{ \frac{ie}{\hbar c} \Phi_B \right\} + \psi_{2,0} \right) \exp\left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_2 ds \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} . \quad (7.25)$$

Die Phasenrelation zwischen ψ_1 und ψ_2 wird bei Änderung des eingeschlossenen magnetischen Flusses Φ_B geändert und somit wird dabei auch das Interferenzbild verschoben.

Anmerkung: Wenn wir im Detail in (7.25) die von den Spalten ausgehenden Zylinderwellen betrachten,

$$\psi_{1,0} = \frac{e^{ikr_1}}{\sqrt{r_1}} \quad , \quad r_1 = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{Spalt1}}|$$

$$\psi_{2,0} = \frac{e^{ikr_2}}{\sqrt{r_2}} \quad , \quad r_2 = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{Spalt2}}| \quad ,$$

so lautet die Bedingung für konstruktive Interferenz in Anwesenheit des Magnetfeldes:

$$kr_1 + \frac{e}{\hbar c} \Phi_B - kr_2 = 2\pi n$$

wo n ganzzahlig ist, und daraus

$$r_1 - r_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(2\pi n - \frac{e\Phi_B}{\hbar c} \right) \quad (7.26)$$

folgt.

Die Positionen der Interferenzmaxima werden durch Variation von Φ_B verschoben, obwohl das Elektron nicht in den Bereich endlichen Magnetfeldes gelangen kann. Dies nennt man den *Aharonov-Bohm-Effekt*². Die dabei auftretende charakteristische Flußeinheit ist

$$2\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar c}{e} = 4.135 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2 \quad . \quad (7.27)$$

Der erste experimentelle Nachweis unter Verwendung eines magnetisch eindomänigen Eisenwhiskers wurde von Chambers³ gegeben.

Ein verwandtes Phänomen (Abb. 7.4) findet man in einem SQUID oder *Superconducting Quantum Interferenc Device*⁴. Der maximale Strom, der durch zwei parallel geschaltete Josephson-Kontakte geht,

$$I_{\text{max}} = 2I_0 \left| \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right| \quad (7.28)$$

zeigt das Interferenzbild aus Abb. 7.5. Dies kommt zustande, indem man die Summe der Josephson-Ströme

$$I = I_0(\sin \gamma_A + \sin \gamma_B)$$

² Y. Aharonov, D. Bohm: Phys. Rev. **115**,485 (1959)

³ R.C. Chambers: Phys. Rev. Lett. **5**, 3 (1960); siehe auch H. Börsch, H. Hamisch, K. Grohmann, D. Wohlleben: Z. Phys. **165**, 79 (1961)

⁴ J.E. Zimmerman, J.E. Mercereau: Phys. Rev. Lett. **13**, 125 (1964); R.C. Jaklevic, J.E. Lambe, J.E. Mercereau, E.H. Silver: Phys. Rev. **140**, A 1628 (1965); M. Tinkham: *Introduction to Superconductivity* (McGraw Hill, New York 1975) p. 202

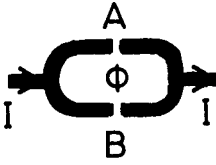


Abb. 7.4. SQUID: Zwei parallel geschaltete Josephson-Kontakte mit eingeschlossenem Fluß Φ

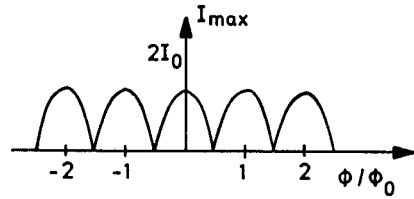


Abb. 7.5. Maximaler Strom als Funktion des Flusses

unter der Nebenbedingung

$$\gamma_A - \gamma_B = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}$$

maximiert. Die Aharonov-Bohm-Interferenzoszillationen konnten neuerdings auch in normalleitenden Metallringen beobachtet werden.

Wir fassen zusammen: Klassisch sind \mathbf{E} und \mathbf{B} die physikalisch relevanten Größen, da diese die Lorentz-Kraft festlegen. In Gebieten wo $\mathbf{E} = \mathbf{B} = 0$ ist, spürt das Teilchen keine Kraft. Die Potentiale A und Φ erscheinen in der klassischen Physik nur als Hilfsgrößen. In der Quantenmechanik ist $A(\mathbf{x})$ das fundamentale physikalische Feld, wobei die Wellenfunktion immer so beschaffen ist, daß die physikalischen Größen und Effekte nur von *eichinvarianten* Größen abhängen.

7.6 Flußquantisierung in Supraleitern

Viele Metalle und, wie in jüngster Zeit entdeckt wurde, auch oxidische Halbleiter, werden unterhalb der für sie charakteristischen Sprungtemperatur T_c supraleitend. Die Elektronen bilden Cooper-Paare. Aufgrund des Meissner-Effektes wird ein Magnetfeld aus einem Supraleiter erster Art verdrängt. Die Cooper-Paare bewegen sich also in einem feldfreien Gebiet. Deren Wellenfunktion in einem supraleitenden Hohlzylinder ohne äußeres Magnetfeld sei $\psi_0(\mathbf{x})$. Mit Feld lautet diese nach (7.23) für die zweifach geladenen Cooper-Paare

$$\psi_B(\mathbf{x}) = \exp\left\{\frac{i2e}{\hbar c} \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} ds \mathbf{A}(s)\right\} \psi_0(\mathbf{x}) \quad .$$

Ein geschlossener Weg um den Zylinder, ausgehend vom Punkt \mathbf{x}_0 (Abb. 7.6), ergibt:

$$\psi_B(\mathbf{x}_0) = \psi_0(\mathbf{x}_0) = \exp\left\{\frac{i2e}{\hbar c} \oint ds \mathbf{A}(s)\right\} \psi_0(\mathbf{x}_0) \quad .$$

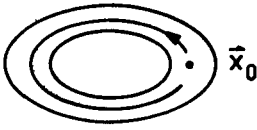


Abb. 7.6. Zur Flußquantisierung

Die Eindeutigkeit der Wellenfunktion $\psi_B(\mathbf{x})$ bedingt die Quantisierung des eingeschlossenen Flusses:

$$\begin{aligned}\Phi_B &= \Phi_0 n \quad , \quad n = 0, \pm 1, \dots \\ \Phi_0 &= \frac{\hbar c \pi}{e_0} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2 \text{ Flußquantum} \quad .\end{aligned}$$

Diese Quantisierung wurde auch experimentell beobachtet⁵.

7.7 Freie Elektronen im Magnetfeld

Wir untersuchen nun freie Elektronen in einem Magnetfeld, das in z -Richtung orientiert ist. Das Vektorpotential (7.4) hat nur Komponenten senkrecht zu \mathbf{B} , sodaß der z -Anteil der kinetischen Energie gegenüber freien Teilchen unverändert ist, und der Hamilton-Operator durch

$$H = H_{\perp} + \frac{p_3^2}{2m} \quad (7.29a)$$

gegeben ist. Ausgedrückt durch die Komponenten des kinetischen Impulses (7.11) lautet der transversale Teil des Hamilton-Operators

$$H_{\perp} = \frac{m}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2) \quad . \quad (7.29b)$$

Da p_3 mit den \dot{x}_i kommutiert, wird der zweite Term in (7.29a) durch $\exp\{ip_3 x_3/\hbar\}$ diagonalisiert, entsprechend einer freien Bewegung in z -Richtung. Wir wenden uns nun dem transversalen Teil zu, der die magnetischen Effekte enthält. Für Elektronen ist $e = -e_0$, und die Vertauschungsrelationen

$$[m\dot{x}_1, m\dot{x}_2] = i\hbar \frac{eB}{c} \quad ; \quad [\dot{x}_1, \dot{x}_1] = [\dot{x}_2, \dot{x}_2] = 0 \quad (7.30)$$

legen die Einführung von

$$\pi_i = \frac{m\dot{x}_i}{\sqrt{e_0 B/c}} \quad (7.31)$$

⁵ R. Doll, M. Näbauer: Phys. Rev. Lett. 7, 51 (1961); B.S. Deaver, Jr., W.M. Fairbank: Phys. Rev. Lett. 7, 43 (1961)

nahe. Diese Operatoren genügen nun der Vertauschungsrelation

$$[\pi_2, \pi_1] = i\hbar \quad , \quad [\pi_1, \pi_1] = [\pi_2, \pi_2] = 0 \quad (7.32)$$

und bilden in Analogie zu Ort und Impuls kanonische Variable mit dem Hamilton-Operator

$$H_{\perp} = \frac{1}{2} \frac{e_0 B}{c m} (\pi_1^2 + \pi_2^2) \quad . \quad (7.33)$$

Dieser kann nach der Theorie des harmonischen Oszillators (Abschn. 3.1) durch

$$a = \frac{\pi_2 + i\pi_1}{\sqrt{2\hbar}} \quad (7.34)$$

auf die Standardform

$$H_{\perp} = \hbar\omega_c (a^{\dagger} a + \frac{1}{2}) \quad (7.35)$$

gebracht werden, wo

$$\omega_c = \frac{e_0 B}{m c} \quad (7.36)$$

die Zyklotronfrequenz ist. Folglich sind die Energieeigenwerte von (7.29b)

$$E_n = \hbar\omega_c (n + \frac{1}{2}) \quad . \quad (7.37)$$

Wir haben somit die Energieniveaus für freie Elektronen im homogenen Magnetfeld – auch *Landau-Niveaus* genannt – gefunden. Das Problem ist noch nicht vollständig gelöst, weil wir beispielsweise noch nichts über die Entartung und die Wellenfunktionen unserer Teilchen wissen. Formal ist klar, daß wir ausgehend von den vier kanonischen Operatoren x_1, x_2, p_1, p_2 neben den oben eingeführten π_1, π_2 noch zwei weitere zur vollständigen Charakterisierung brauchen. In Abschn. 8.6 werden wir in der Heisenberg-Darstellung zeigen, daß diese durch

$$X = x - \frac{1}{\omega_c} \tau \dot{x}$$

gegeben sind, wo

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

ist. In der klassischen Mechanik ist X der Mittelpunkt der Kreisbahnen $(x - X)^2 = \dot{x}^2 / \omega_c^2 = \text{const}$. In der Quantenmechanik sind X_1, X_2 kanonische Variable und können nicht beliebig scharf festgelegt werden.

8. Operatoren, Matrizen, Zustandsvektoren

8.1 Matrizen, Vektoren und unitäre Transformationen

Wir schreiben in den folgenden Abschnitten, soweit eine Spezifikation überhaupt notwendig ist, alle Relationen für eine Raumdimension. Alle Formeln können natürlich sofort auf drei Dimensionen umgeschrieben werden, wenn $x \rightarrow \boldsymbol{x}$ und $dx \rightarrow d^3x$ ersetzt wird.

Gegeben seien ein vollständiges Orthonormalsystem $\{\psi_n(x)\}$ und ein beliebiger Operator A . Dann definiert man als Matrixdarstellung von A in der Basis $\{\psi_n(x)\}$

$$A_{nm} = (\psi_n, A\psi_m) \quad . \quad (8.1)$$

Die Matrix A_{nm} ist endlich oder i.a. unendlich dimensional, abhängig von der Anzahl der Basisfunktionen $\psi_n(x)$. Es sollen nun einige Eigenschaften der Matrix A_{nm} angegeben werden:

i) Ist A hermitesch, $A^\dagger = A$, so ist A_{nm} eine hermitesche Matrix, d.h.

$$A_{nm}^* = A_{mn} \quad . \quad (8.2)$$

Beweis:

$$A_{nm}^* = (\psi_n, A\psi_m)^* = (A\psi_m, \psi_n) = (\psi_m, A\psi_n) = A_{mn} \quad .$$

ii) Ist $\{\psi_n(x)\}$ Basis von A , so gilt

$$A_{nm} = a_n \delta_{nm} \quad , \quad (8.3)$$

wobei die a_n die zu $\psi_n(x)$ gehörigen Eigenwerte von A sind, d.h.

$$A\psi_n(x) = a_n \psi_n(x) \quad .$$

Da $\{\psi_n(x)\}$ ein vollständiges Orthonormalsystem ist, kann jeder beliebige Zustand $\psi(x)$ dargestellt werden als

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad \text{mit} \quad (8.4a)$$

$$c_n = (\psi_n, \psi) \quad . \quad (8.4b)$$

Nun betrachten wir ein zweites vollständiges Orthonormalsystem $\{\psi'_n(x)\}$. Dann kann man den Operator A und den Zustand $\psi(x)$ auch in diesem neuen Basissystem darstellen:

$$A'_{nm} = (\psi'_n, A\psi'_m) \quad (8.2')$$

$$\psi(x) = \sum_n c'_n \psi'_n(x) \quad \text{mit} \quad (8.3')$$

$$c'_n = (\psi'_n, \psi) \quad . \quad (8.4')$$

Unser Ziel ist nun, den Zusammenhang dieser beiden Darstellungen aufzufinden. Dazu bemerken wir vorerst, daß man die $\psi'_n(x)$ nach dem Funktionensystem $\{\psi_n(x)\}$ entwickeln kann gemäß

$$\psi'_n(x) = \sum_m S_{mn} \psi_m(x) \quad \text{mit} \quad (8.5a)$$

$$S_{mn} = (\psi_m, \psi'_n) = \int dx \psi_m^*(x) \psi'_n(x) \quad . \quad (8.5b)$$

iii) Die Transformationsmatrix S_{nm} ist unitär, d.h.

$$SS^\dagger = S^\dagger S = \underline{1} \quad , \quad (8.6)$$

($\underline{1}$ = Einheitsmatrix) oder äquivalent dazu

$$\sum_n S_{mn} S_{m'n}^* = \sum_n S_{nm}^* S_{nm'} = \delta_{mm'} \quad . \quad (8.6')$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \sum_n S_{mn} S_{m'n}^* &= \sum_n \int dx \int dy \psi_m^*(x) \psi'_n(x) \psi_{m'}(y) \psi_n^*(y) \\ &= \int dx \int dy \delta(x-y) \psi_{m'}(y) \psi_m^*(x) = \delta_{mm'} \quad , \end{aligned}$$

wobei die Vollständigkeitsrelation für die $\{\psi'_n(x)\}$ und Orthonormalität der $\{\psi_n(x)\}$ benutzt wurde. Analog zeigt man $\sum_n S_{nm}^* S_{nm'} = \delta_{mm'}$ indem man die Vollständigkeitsrelation für $\{\psi_n(x)\}$ und die Orthonormalität der $\{\psi'_n(x)\}$ ausnutzt.

Damit ergeben sich die folgenden Transformationsgesetze:

$$\text{iv) } c'_n = \sum_m (S^\dagger)_{nm} c_m \quad , \quad (8.7a)$$

und da S unitär ist

$$c_m = \sum_n S_{mn} c'_n \quad . \quad (8.7b)$$

Diese Gleichungen lauten in Matrixschreibweise:

$$\begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = S^\dagger \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} .$$

Beweis:

$$\begin{aligned} c'_n &= (\psi'_n, \psi) = \sum_m (S_{mn} \psi_m, \psi) = \sum_m S_{mn}^* (\psi_m, \psi) \\ &= \sum_m S_{mn}^* c_m = \sum_m (S^\dagger)_{nm} c_m . \end{aligned}$$

Für die Matrixdarstellungen der Operatoren gilt

$$v) \quad A'_{nm} = \sum_{l,k} S_{nl}^* A_{lk} S_{km} \quad (8.8a)$$

oder in Matrixschreibweise

$$A' = S^\dagger A S \quad (8.8b)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} A'_{nm} &= (\psi'_n, A\psi'_m) = \sum_{l,k} S_{ln}^* (\psi_l, A\psi_k) S_{km} = \sum_{l,k} S_{ln}^* A_{lk} S_{km} \\ &= \sum_{l,k} (S^\dagger)_{nl} A_{lk} S_{km} , \end{aligned}$$

wobei (8.5) benutzt wurde.

Zusammenfassend kann man sagen: Die Operatoren können durch Matrizen dargestellt werden und die Zustände durch Vektoren. Die Darstellungen zu verschiedenen Basissystemen hängen durch unitäre Transformationen zusammen.

Zur Veranschaulichung geben wir drei Beispiele an:

1. *Energieeigenfunktionen des harmonischen Oszillators.* Wir hatten in Abschn. 3.1 als vollständiges System von Energieeigenfunktionen für den eindimensionalen harmonischen Oszillator gefunden

$$\psi_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right\} H_n(x/x_0) \quad (8.9)$$

mit $(\psi_n, \psi_{n'}) = \delta_{nn'}$. In dieser Basis hat beispielsweise der Ortsoperator x die Form (siehe (3.5a))

$$x_{nm} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \{ \sqrt{n} \delta_{n,m+1} + \sqrt{n+1} \delta_{n,m-1} \} \quad (8.10)$$

2. *Impulseigenfunktionen.* Die Eigenfunktionen ψ_p des Impulsoperators $(\hbar/i) \cdot \partial/\partial x$ sind

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (8.11)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_p = p\psi_p \quad .$$

Das Eigenwertspektrum des Impulsoperators ist kontinuierlich, und die Orthonormalitätsrelation lautet in diesem Fall

$$(\psi_p, \psi_{p'}) = \int \frac{dx}{2\pi\hbar} e^{i(p'-p)x/\hbar} = \delta(p-p') \quad .$$

3. *Ortseigenfunktionen.* In Abschn. 2.9 hatten wir als Ortseigenfunktionen

$$\psi_\xi(x) = \delta(x - \xi) \quad (8.12a)$$

gefunden, die

$$x\psi_\xi = \xi\psi_\xi \quad (8.12b)$$

erfüllen. Das Spektrum ist wiederum kontinuierlich, und es gilt

$$(\psi_\xi, \psi_{\xi'}) = \int dx \delta(x - \xi)\delta(x - \xi') = \delta(\xi - \xi') \quad .$$

Bemerkung:

Wie immer kennzeichnet der Index an den Wellenfunktionen den Eigenwert und auch die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Operator.

Wir berechnen nun die Matrixdarstellung einiger wichtiger Operatoren bezüglich der Impuls- und Ortseigenfunktionen, wobei wir folgende Notation verwenden:

$$A_{pp'} = (\psi_p, A\psi_{p'}) \quad , \quad A_{\xi\xi'} = (\psi_\xi, A\psi_{\xi'}) \quad . \quad (8.13)$$

Damit ergibt sich:

$$x_{\xi\xi'} = \int dx \delta(x - \xi)x\delta(x - \xi') = \xi\delta(\xi - \xi') \quad (8.14a)$$

$$p_{\xi\xi'} = \int dx \delta(x - \xi)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\delta(x - \xi') = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \xi}\delta(\xi - \xi') \quad (8.14b)$$

$$\begin{aligned} x_{pp'} &= \int dx \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} x \frac{e^{ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\ &= -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p} \int dx \frac{e^{i(p'-p)x/\hbar}}{2\pi\hbar} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\delta(p-p') \end{aligned} \quad (8.14c)$$

$$p_{pp'} = \int dx \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = p' \delta(p - p') = p \delta(p - p') \quad (8.14d)$$

$$(p^2)_{\xi\xi'} = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \delta(\xi - \xi') \quad (8.14e)$$

$$V(x)_{\xi\xi'} = V(\xi) \delta(\xi - \xi') \quad (8.14f)$$

Ortsfunktionen sind in der Ortsdarstellung, Funktionen des Impulses in der Impulsdarstellung diagonal. Man beachte die Ähnlichkeit von (8.14a) und (8.14d) sowie (8.14b) und (8.14c). Zum Schluß dieses Abschnitts gehen wir noch auf die Entwicklung eines beliebigen Zustandes $\psi(x)$ nach Impuls- und Ortseigenfunktionen ein.

i) Entwicklung nach Ortseigenfunktionen

$$\psi(x) = \int d\xi c_\xi \psi_\xi(x) = \int d\xi \psi(\xi) \psi_\xi(x) \quad (8.15a)$$

Wir wissen schon aus (2.100), daß hier der Entwicklungskoeffizient genau die Ortswellenfunktion ist:

$$c_\xi = (\psi_\xi, \psi) = \psi(\xi) \quad (8.15b)$$

ii) Entwicklung nach Impulseigenfunktionen

$$\psi(x) = \int dp c_p \psi_p(x) \quad (8.16a)$$

Vergleich mit (2.5)

$$\psi(x) = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \varphi(p) e^{ipx/\hbar}$$

zeigt

$$c_p = (\psi_p, \psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \varphi(p) \quad (8.16b)$$

Bis auf den Faktor $(2\pi\hbar)^{-1/2}$ ist c_p die Fourier-Transformierte $\varphi(p)$ der Wellenfunktion. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Impulsmessung den Wert p zu finden, ist durch $|c_p|^2$ gegeben.

Wie schon in Abschn. 2.9 betont, können wir in unserem Axiomensystem auf die in der didaktischen Entwicklung zweckmäßigen Zwischenhypthesen, daß $|\psi(x)|^2$ und $|\varphi(p)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichten für Ort und Impuls sind, verzichten. Dies ist eine Konsequenz der Form von Orts- und Impulsoperator und der allgemeinen Ergebnisse für die Wahrscheinlichkeitsdichten von Observablen in Abschn. 2.9.

8.2 Zustandsvektoren und Dirac-Notation

Es ist oft nützlich und übersichtlicher, eine Theorie unabhängig von einem speziellen Basissystem zu formulieren. Dies läßt sich am Beispiel dreidimensionaler Vektoren \mathbf{v} im Raum \mathbb{R}^3 (allgemein \mathbb{R}^n) erläutern.

Man kann einen Vektor $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$ in einem Basissystem $\{\mathbf{e}_i\}$ oder einem (von unendlich vielen) relativ zum ersten gedrehten Basissystem $\{\mathbf{e}'_i\}$ durch seine Projektionen auf die jeweiligen Koordinatenachsen charakterisieren (Abb. 8.1):

$$\mathbf{v} = \sum_i v_i \mathbf{e}_i \quad , \quad v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{v} \quad (8.17)$$

$$\mathbf{v} = \sum_i v'_i \mathbf{e}'_i \quad , \quad v'_i = \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{v} \quad .$$

Der Vektor \mathbf{v} bleibt dabei der gleiche, nur seine Komponenten bezüglich der Koordinatenachsen ändern sich beim Übergang von der Basis $\{\mathbf{e}_i\}$ zur Basis $\{\mathbf{e}'_i\}$ nach dem Transformationsgesetz

$$v'_i = \sum_j v_j \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{e}_j = \sum_j D_{ij} v_j \quad . \quad (8.18)$$

Die Matrix S^\dagger aus Abschn. 8.1. entspricht der Matrix D . Anstatt einen Vektor \mathbf{v} durch seine Komponenten v_i in Bezug auf ein bestimmtes Koordinatensystem zu charakterisieren, ist die koordinatenunabhängige Vektorschreibweise \mathbf{v} vielfach zweckmäßiger.

Analog dazu kann man in der Quantenmechanik den Zustand $\psi(x)$ in verschiedenen Basissystemen darstellen.

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) = \int d\xi c_\xi \psi_\xi(x) = \int dp c_p \psi_p(x) = \dots \quad (8.19)$$

Diese Darstellungen bezeichnet man als Energiedarstellung, Ortsdarstellung, Impulsdarstellung, etc., wobei die Energieeigenfunktionen ψ_n , die Ortseigenfunktionen ψ_ξ , die Impulseigenfunktionen ψ_p , etc. das jeweilige Basissystem bilden. Die Entwicklungskoeffizienten c_n , c_ξ , c_p etc. charakterisieren den Zustand ψ gleichermaßen. Anstatt nun die einen oder anderen der unendlich vielen

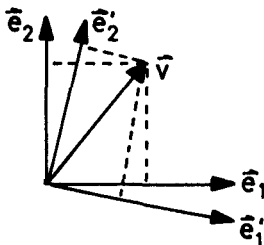


Abb. 8.1. Koordinatentransformation

Komponenten anzugeben, wollen wir eine vom Basissystem unabhängige Vektornotation (Dirac-Notation) für den Zustand einführen

$$\psi(x) \rightarrow |\psi\rangle \quad . \quad (8.20)$$

$|\psi\rangle$ ist ein Vektor in einem unendlichdimensionalen Raum. Für spezielle Zustände verwenden wir noch die abgekürzte Notation

$$\begin{aligned} \psi_p(x) &\rightarrow |p\rangle \quad , \quad \psi_\xi(x) \rightarrow |\xi\rangle \quad , \\ \psi_n(x) &\rightarrow (|\psi_n\rangle) \rightarrow |n\rangle \quad , \quad \psi_a \rightarrow |a\rangle \quad . \end{aligned} \quad (8.21)$$

Für einen allgemeinen (beliebigen) Zustand schreiben wir auch kurz $|\ \rangle$. Die Summe von Zustandsvektoren und die Multiplikation mit komplexen Zahlen ist über

$$\psi_c = \alpha\psi_a + \beta\psi_b \rightarrow |c\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle \quad (8.22)$$

definiert. Insbesondere folgt hieraus für die Multiplikation mit 1

$$1 \cdot \psi = \psi \rightarrow 1 \cdot |\psi\rangle = |\psi\rangle$$

und die Addition des Nullelements

$$\psi + 0 = \psi \rightarrow |\psi\rangle + 0 = |\psi\rangle \quad .$$

Da die Wellenfunktionen $\psi(x)$ einen linearen Raum bilden, bilden die Vektoren $|\ \rangle$ ebenfalls einen *linearen Raum*.

Anmerkung: Wir stellen hier die mathematischen Definitionen eines *linearen Raumes* zusammen. Ein linearer Raum S ist durch folgende Eigenschaften definiert¹:

- 1a) Falls $|a\rangle, |b\rangle \in S$, dann ist auch die Summe $|a\rangle + |b\rangle \in S$.
 - b) Mit $|a\rangle \in S$, $\alpha \in \mathbb{C}$ gilt: $\alpha|a\rangle \in S$.
 - c) Es existiert ein Nullelement 0 mit $|a\rangle + 0 = |a\rangle$.
 - d) Für jedes $|a\rangle \in S$ existiert das inverse Element $|a'\rangle \in S$ mit $|a\rangle + |a'\rangle = 0$.
- 2) Für alle $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle \in S$ und komplexe Zahlen $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ gelten folgende Rechenoperationen
 - a) $|a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle$ (Kommutativität)
 - $(|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle = |a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle)$ (Assoziativität)
 - b) $1 \cdot |a\rangle = |a\rangle$
 - c) $\alpha(\beta|a\rangle) = (\alpha\beta)|a\rangle$ (Assoziativität)
 - $(\alpha + \beta)|a\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|a\rangle$ (Distributivität)
 - $\alpha(|a\rangle + |b\rangle) = \alpha|a\rangle + \alpha|b\rangle$ (Distributivität) .

¹ P. Dennery, A. Krzywicki: *Mathematics for Physicists* (Harper & Row, New York 1967) p. 104

Das *Skalarprodukt* zweier Zustandsvektoren $|a\rangle$ und $|b\rangle$ wird eingeführt durch die Definition

$$\langle a|b\rangle = (\psi_a, \psi_b) \quad . \quad (8.23)$$

Dualer Vektorraum

Entsprechend der Zuordnung von

$$\psi \rightarrow \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \rightarrow |\psi\rangle \quad (8.24a)$$

wollen wir

$$\psi^* \rightarrow (c_1^*, c_2^*, \dots) \rightarrow \langle\psi| \quad (8.24b)$$

zuordnen. $\langle\psi|$ heißt „zu $|\psi\rangle$ dualer Vektor“. Der Raum der $\langle\psi|$ heißt dualer Raum². Die Summe im dualen Raum ergibt sich durch die Abbildung

$$\psi_c^* = \alpha^* \psi_a^* + \beta^* \psi_b^* \rightarrow \langle c| = \alpha^* \langle a| + \beta^* \langle b| \quad . \quad (8.25)$$

Die dualen Vektoren bilden ebenfalls einen linearen Raum. Nun definieren wir noch das *Produkt* des dualen Vektors $\langle a|$ mit dem Vektor $|b\rangle$. Wir bezeichnen es mit $\langle a||b\rangle$, oder meist verkürzt $\langle a|b\rangle$ und führen es ein durch die Definition

$$\langle a|b\rangle = (\psi_a, \psi_b) \quad . \quad (8.23')$$

$\langle a|b\rangle$ kann also als Produkt von $\langle a|$ und $|b\rangle$ oder als Skalarprodukt von $|a\rangle$ und $|b\rangle$ gelesen werden.

Eigenschaften des Produktes bzw. Skalarproduktes

$$\langle a|b\rangle^* = \langle b|a\rangle \quad (8.26a)$$

$$\langle a|a\rangle \geq 0 \quad , \quad 0 \text{ dann und nur dann, wenn } |a\rangle = 0 \text{ ist} \quad . \quad (8.26b)$$

$$|\langle a|b\rangle|^2 \leq \langle a|a\rangle \langle b|b\rangle \quad \text{Schwarz-Ungleichung} \quad (8.26c)$$

Für $|c\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle$ gilt

$$\langle d|c\rangle = \alpha \langle d|a\rangle + \beta \langle d|b\rangle \quad (8.26d)$$

$$\langle c|d\rangle = \alpha^* \langle a|d\rangle + \beta^* \langle b|d\rangle \quad . \quad (8.26e)$$

² Mathematisch präzise führt man die dualen Vektoren über das lineare Funktional $\psi^* \rightarrow f_\psi(\varphi) = (\psi, \varphi)$ ein. Diese Funktionale sind linear: $f_\psi(\alpha\varphi_a + \beta\varphi_b) = \alpha f_\psi(\varphi_a) + \beta f_\psi(\varphi_b)$ und bilden einen linearen Raum: $\alpha^* \psi^* + \gamma^* \varrho^* \rightarrow f_{\alpha\psi + \gamma\varrho} = \alpha^* f_\psi + \gamma^* f_\varrho$. Mit der Notation $f_\psi \equiv \langle\psi|$ ergibt sich das Produkt $f_\psi(\varphi) \equiv \langle\psi|\varphi\rangle$.

Das Produkt ist linear bezüglich des rechten und des linken Faktors.

Aus dem englischen Ausdruck für Klammer „bracket“ und der Notation für das Produkt $\langle a|b\rangle$ leitet sich die Ausdrucksweise bra- und ket-Vektor für $\langle |$ und $| \rangle$ ab (*Dirac-Notation*).

Einige wichtige Skalarprodukte sind

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} \quad , \quad \langle \xi|\xi'\rangle = \delta(\xi - \xi') \quad , \quad \langle p|p'\rangle = \delta(p - p') \quad , \quad (8.27)$$

$$\langle \xi|\psi\rangle = \psi(\xi) \quad , \quad \langle \xi|p\rangle = \frac{e^{ip\xi/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad , \quad \langle p|\xi\rangle = \frac{e^{-ip\xi/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad . \quad (8.28)$$

Die *Entwicklung eines Zustandes* nach Basisvektoren stellt sich in der Dirac-Notation folgendermaßen dar:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum c_n |n\rangle \quad , \quad c_n = \langle n|\psi\rangle \\ &= \int d\xi \psi(\xi) |\xi\rangle \quad , \quad \psi(\xi) = \langle \xi|\psi\rangle \\ &= \int dp c_p |p\rangle \quad , \quad c_p = \langle p|\psi\rangle \quad . \end{aligned} \quad (8.29)$$

Operatoren

Nun müssen wir auch noch Operatoren in unserem allgemeinen Zustandsraum einführen. Gegeben sei ein Operator A im Raum der Wellenfunktionen (Ortsraum). Dieser möge die Wellenfunktion ψ_a in ψ_b überführen

$$A\psi_a = \psi_b \quad . \quad (8.30a)$$

Dann schreiben wir dafür in der basisunabhängigen Notation

$$A|a\rangle = |b\rangle \quad . \quad (8.30b)$$

Die Wirkung des Operators A im Vektorraum ergibt sich aus seiner Wirkung in der Ortsdarstellung (8.30a) wie folgt

$$A|a\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|b\rangle = \sum_n |n\rangle (\psi_n, A\psi_a) \quad , \quad (8.31)$$

wobei $|n\rangle$ eine beliebige Basis ist.

Projektionsoperatoren

Eine wichtige Klasse von Operatoren sind die Projektionsoperatoren, die durch die Eigenschaft

$$P^2 = P \quad (8.32)$$

charakterisiert sind.

Den Projektionsoperator, der einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ auf den normierten Zustand $|a\rangle$ ($\langle a|a\rangle = 1$) projiziert, bezeichnen wir mit P_a :

$$P_a|\psi\rangle = \langle a|\psi\rangle|a\rangle = |a\rangle\langle a|\psi\rangle \quad .$$

Wir können P_a also darstellen durch

$$P_a = |a\rangle\langle a| \quad . \quad (8.33)$$

P_a ist tatsächlich Projektionsoperator, da $P_a^2 = |a\rangle\langle a|a\rangle\langle a| = |a\rangle\langle a| = P_a$. Wir nennen $|n\rangle$ ein *vollständiges Orthonormalsystem*, wenn die $\psi_n(x)$ ein solches bilden. Für ein vollständiges Orthonormalsystem gilt

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} \quad (8.34a)$$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbf{1} \quad , \quad (8.34b)$$

wo $\mathbf{1}$ der Einheitsoperator ist. Die Orthogonalitätsrelation folgt aus der Definition des Skalarproduktes und der Orthogonalität der ψ_n und die Vollständigkeitsrelation aus der Entwickelbarkeit eines beliebigen Zustandes $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle(\psi_n, \psi) = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \left(\sum_n |n\rangle\langle n| \right) |\psi\rangle \quad .$$

Aus der Vollständigkeitsrelation (8.34b) kann man sofort wieder jene der Wellenfunktionen herleiten:

$$\sum_n \psi_n(x)\psi_n^*(x') = \langle x| \left(\sum_n |n\rangle\langle n| \right) |x'\rangle = \langle x|x'\rangle = \delta(x-x') \quad .$$

Analog gilt im Kontinuum

$$\int d\xi |\xi\rangle\langle\xi| = \mathbf{1} \quad , \quad \int dp |p\rangle\langle p| = \mathbf{1} \quad . \quad (8.35)$$

Unter zweimaliger Verwendung der Vollständigkeitsrelation (8.34b) können wir einen beliebigen Operator A durch seine Matrixelemente darstellen

$$A = \sum_{n,m} |n\rangle\langle n|A|m\rangle\langle m| = \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle|n\rangle\langle m| = \sum_{n,m} A_{nm}|n\rangle\langle m| \quad . \quad (8.36)$$

Bis jetzt ist in einem Matrixelement der Art $\langle c|A|a\rangle$ die Wirkung von A nur nach rechts definiert. Wir definieren $\langle c|A$ durch

$$\langle c|A = \sum_n \langle c|A|n\rangle\langle n| \quad . \quad (8.37)$$

Damit ist die Wirkung eines Operators nach links zurückgeführt auf seine Wirkung nach rechts. Zusammen mit der Vollständigkeitsrelation impliziert dies:

$$(\langle c|A)|a\rangle = \langle c|(A|a\rangle) \quad . \quad (8.38)$$

Definition des adjungierten Operators

Der zu B adjungierte Operator B^\dagger ist definiert durch

$$\langle a|B|b\rangle^* = \langle b|B^\dagger|a\rangle \quad . \quad (8.39)$$

Dann folgt aus der Gleichung

$$|d\rangle = B|c\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|B|c\rangle \quad (8.40a)$$

für die bra-Vektoren

$$\langle d| = \sum_n \langle n| \langle n|B|c\rangle^* = \sum_n \langle n| \langle c|B^\dagger|n\rangle = \langle c|B^\dagger \quad . \quad (8.40b)$$

Hierzu ein *Beispiel*: Für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren a und a^\dagger des harmonischen Oszillators gilt

$$a|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad \text{und} \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad .$$

Aus der letzten Relation folgt:

$$\langle n|a = \sqrt{n+1} \langle n+1| \quad ,$$

d.h. der Vernichtungsoperator a wirkt nach links wie der Erzeugungsoperator nach rechts.

Definition: Der Operator A heißt hermitesch, wenn $A^\dagger = A$.

8.3 Axiome der Quantenmechanik

Die Grundlagen der Quantenmechanik lassen sich in den folgenden Axiomen zusammenfassen:

- I) Der Zustand eines Systems wird beschrieben durch den Zustandsvektor $|\psi\rangle$.
- II) Den Observablen a entsprechen hermitesche Operatoren A , wobei der Observablen $f(a)$ der Operator $f(A)$ entspricht.
- III) Die Mittelwerte der Operatoren sind gegeben durch $\langle A \rangle = \langle \psi|A|\psi\rangle$.
- IV) Die Zeitentwicklung wird durch die Schrödinger-Gleichung bestimmt³

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H|\psi, t\rangle \quad . \quad (8.41)$$

- V) Bei Messung von A geht das System, wenn a_n gemessen wurde, in $|n\rangle$ über. Dies nennt man Reduktion des Wellenpaketes.

³ Wir könnten hier auch die gewöhnliche Zeitableitung verwenden, da im Zustand $|\psi, t\rangle$ als einzige unabhängige Variable t aufscheint.

Aus (II) und (III) und Abschn. 2.9 folgt: Befindet sich ein System im Zustand

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n = \langle n|\psi\rangle \quad ,$$

wobei $|n\rangle$ die Eigenzustände von A sind, $A|n\rangle = a_n|n\rangle$, so gibt $|c_n|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür an, bei einer Messung von A den Eigenwert a_n zu finden. Dies beinhaltet auch die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion $\psi(x)$.

Für die *stationären Zustände*

$$|\psi, t\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\psi\rangle \quad (8.42)$$

ergibt sich aus (8.41) die *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung* für $|\psi\rangle$

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad . \quad (8.43)$$

Nun leiten wir aus der basisunabhängigen Schrödinger-Gleichung (8.41) die verschiedenen Darstellungen her.

8.3.1 Ortsdarstellung

Die Ortswellenfunktion erhält man durch Projektion auf $|x\rangle$ (8.28) als

$$\langle x|\psi, t\rangle = \psi(x, t) \quad .$$

Der Ortseigenvektor $\langle x|$ ist zeitlich konstant. Wir multiplizieren damit die Schrödinger-Gleichung (8.41) von links

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x|\psi, t\rangle &= \int dx' \langle x|H|x'\rangle \langle x'|\psi, t\rangle \\ &= \int dx' \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \delta(x-x') + V(x)\delta(x-x') \right] \psi(x', t) \quad , \end{aligned}$$

wobei wir (8.14e) und (8.14f) verwendet haben; somit:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t) \quad . \quad (8.44)$$

Dies ist unsere wohlbekannte Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion.

8.3.2 Impulsdarstellung

Mit

$$\langle p|\psi, t\rangle = c_p(t) = \varphi(p, t)/\sqrt{2\pi\hbar} \quad \text{folgt}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_p(t) = \int dp' \langle p|H|p'\rangle \langle p'|\psi, t\rangle \quad .$$

Verwenden wir (8.14d) und (8.14f)

$$\begin{aligned}\langle p|H|p'\rangle &= \frac{p^2}{2m}\delta(p-p') + \int dx dx' \langle p|x\rangle \langle x|V(x)|x'\rangle \langle x'|p'\rangle \\ &= \frac{p^2}{2m}\delta(p-p') + \int dx V(x)e^{-i(p-p')x/\hbar} / 2\pi\hbar \quad ,\end{aligned}$$

erhalten wir mit der Fourier-Transformierten des Potentials

$$\tilde{V}(q) = \int dx e^{-iqx/\hbar} V(x)$$

die Schrödinger-Gleichung in der Impulsdarstellung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \varphi(p, t) + \int \frac{dp'}{2\pi\hbar} \tilde{V}(p-p') \varphi(p', t) \quad . \quad (8.45)$$

Das ist i.a. eine Integro-Differentialgleichung. Den Potentialterm können wir unter Verwendung von

$$e^{-ipx/\hbar} V(x) = V \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) e^{-ipx/\hbar}$$

auch in der Form

$$\begin{aligned}\int dx \int dp' e^{-i(p-p')x/\hbar} V(x) \varphi(p', t) / 2\pi\hbar \\ = V \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \int \frac{dx dp'}{2\pi\hbar} e^{-i(p-p')x/\hbar} \varphi(p', t) \\ = V \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \varphi(p, t)\end{aligned}$$

schreiben und erhalten aus (8.45)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p, t) = \left[\frac{p^2}{2m} + V \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \right] \varphi(p, t) \quad . \quad (8.46)$$

8.3.3 Darstellung bezüglich eines diskreten Basissystems

Wenn wir den Zustand auf ein diskretes Basissystem projizieren, erhalten wir

$$\begin{aligned}\langle n|\psi, t\rangle &= c_n(t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n|\psi, t\rangle &= \sum_{m'} \langle n|H|m'\rangle \langle m'|\psi, t\rangle \quad .\end{aligned}$$

Die Schrödinger-Gleichung ist dann das folgende lineare Gleichungssystem

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = \sum_{m'} H_{nm'} c_{m'}(t) \quad . \quad (8.47)$$

Für ein Basissystem mit *diskretem* und *kontinuierlichem* Spektrum ist \sum_m durch S_m zu ersetzen.

8.4 Mehrdimensionale Systeme und Vielteilchensysteme

Bisher wurden in diesem Kapitel nur eindimensionale Systeme behandelt. Der Zustandsraum wurde durch die Ortseigenvektoren $|\xi\rangle$ aufgespannt, ein beliebiger Zustand war gegeben durch

$$|\psi\rangle = \int d\xi \psi(\xi) |\xi\rangle \quad .$$

In dreidimensionalen Systemen haben wir für die drei kartesischen Komponenten die Basisvektoren

$$|\xi_x\rangle \quad , \quad |\xi_y\rangle \quad , \quad |\xi_z\rangle \quad . \quad (8.48)$$

Ein Zustand, der ein Teilchen am Ort ξ charakterisiert, ist durch das direkte Produkt dieser Basisvektoren gegeben

$$|\xi\rangle = |\xi_x\rangle |\xi_y\rangle |\xi_z\rangle \quad . \quad (8.49)$$

Es gilt:

$$x_i |\xi\rangle = \xi_i |\xi\rangle \quad ; \quad i = x, y, z$$

$$\langle \xi | \xi' \rangle = \delta^{(3)}(\xi - \xi') \quad . \quad (8.50)$$

Ein allgemeiner Zustand ist gegeben durch

$$|\psi\rangle = \int d^3\xi \psi(\xi) |\xi\rangle \quad . \quad (8.51)$$

Sind $|\xi_i\rangle$ $i = 1, 2, \dots, N$ Einteilchen-Ortseigenzustände, so kann man den N -Teilchen-Zustand schreiben als

$$|\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N\rangle = |\xi_1\rangle |\xi_2\rangle \dots |\xi_N\rangle \quad . \quad (8.52)$$

Die zugehörige Orthonormalitätsrelation lautet

$$\langle \xi_1, \xi_2 \dots \xi_N | \xi'_1, \xi'_2 \dots \xi'_N \rangle = \delta^3(\xi_1 - \xi'_1) \dots \delta^3(\xi_N - \xi'_N) \quad .$$

Beliebige Zustände erhält man durch Superposition der Ortseigenzustände (8.52). Somit ist klar, daß die Formeln der vorhergehenden Abschnitte in diesem Kapitel auch entsprechend für höhere Raumdimensionen und Mehrteilchensysteme gelten, wobei ξ , x etc. als Kurzform für die Gesamtheit der entsprechenden Variablen stehen.

Anmerkung: Ergänzungen zum direkten Produkt: Seien $v_i^{(1)}$, $i = 1, \dots, N_1$ Elemente eines N_1 -dimensionalen Vektorraumes, und $v_j^{(2)}$, $j = 1, \dots, N_2$ Elemente eines N_2 -dimensionalen Vektorraumes, dann spannt deren direktes Produkt $v_i^{(1)}v_j^{(2)}$ einen $N_1 \cdot N_2$ -dimensionalen Raum auf. Im Zustandsraum 1 der Zustände $|1\rangle$ mögen Operatoren A_1 und im Zustandsraum 2 der Zustände $|2\rangle$ Operatoren A_2 wirken. Im direkten Produktraum der Zustände $|1, 2\rangle = |1\rangle|2\rangle$ wirken dann Operatoren $A_1 \otimes A_2$, wobei

$$\langle 1, 2 | A_1 \otimes A_2 | 1', 2' \rangle = \langle 1 | A_1 | 1' \rangle \langle 2 | A_2 | 2' \rangle .$$

Dies entspricht der Definition des direkten Produktes von Matrizen. Dem Operator A_1 entspricht im Produktraum $A_1 \otimes I_2$ und dem Operator A_2 entspricht im Produktraum $I_1 \otimes A_2$, wobei I_i der Einheitsoperator im Zustandsraum i ist. Es gilt $A_1 B_1 \otimes C_2 D_2 = (A_1 \otimes C_2)(B_1 \otimes D_2)$.

8.5 Schrödinger- und Heisenberg-Darstellung

8.5.1 Schrödinger-Darstellung

Wir setzen voraus, daß der Hamilton-Operator H zeitunabhängig ist. Die Verallgemeinerung auf zeitabhängiges H wird in Kap. 16 erfolgen. Die Zeitentwicklung des Zustandes $|\psi, t\rangle$ wird dann durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle \quad (8.53)$$

bestimmt, welche durch

$$|\psi, t\rangle = e^{-iHt/\hbar} |\psi, 0\rangle \quad (8.54)$$

formal gelöst wird.

Diese von uns bisher immer benutzte Darstellung der Quantentheorie nennt man die *Schrödinger-Darstellung*, oder man spricht auch vom *Schrödinger-Bild*. Die Zustände hängen von der Zeit ab, während die den physikalischen Observablen entsprechenden Operatoren, abgesehen von expliziter Zeitabhängigkeit, zeitunabhängig sind. Insbesondere sind Operatoren wie \mathbf{x} , \mathbf{p} , \mathbf{L} etc. zeitunabhängig.

8.5.2 Heisenberg-Darstellung

Im *Heisenberg-Bild* andererseits folgen die Operatoren einer Bewegungsgleichung. Ausgehend von Operatoren A im Schrödinger-Bild definiert man die Heisenberg-Operatoren

$$A_H = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} . \quad (8.55)$$

Durch eine elementare Rechnung erhält man aus dieser Definition die Heisenberg-Gleichung für den Operator A_H

$$\frac{d}{dt}A_H = \frac{i}{\hbar}[H, A_H] + \frac{\partial}{\partial t}A_H \quad . \quad (8.56)$$

Der letzte Term $\partial A_H/\partial t$ tritt nur dann auf, wenn der Operator A explizit von der Zeit abhängt, wie das etwa in Gegenwart eines zeitlich periodischen äußeren Feldes der Fall ist. Im letzten Term wurde benützt

$$\begin{aligned} e^{iHt/\hbar} \left(\frac{\partial}{\partial t} A(x, p, \dots, t) \right) e^{-iHt/\hbar} \\ = \frac{\partial}{\partial t} A(x_H(t), p_H(t), \dots, t) = \frac{\partial A_H}{\partial t} \quad . \end{aligned} \quad (8.57)$$

Hier haben wir die Operatorfunktion A in eine Potenzreihe entwickelt und zwischen jedem der Faktoren der ausmultiplizierten Potenzen

$$1 = \exp \left\{ \frac{-i}{\hbar} H t \right\} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} H t \right\}$$

eingefügt.

Der Heisenberg-Zustandsvektor ist definiert durch

$$|\psi\rangle_H = e^{iHt/\hbar} |\psi, t\rangle \quad . \quad (8.58)$$

Der Vergleich mit (8.54) zeigt, daß $|\psi, t\rangle_H$ identisch mit dem Anfangswert des Schrödinger-Zustandes $|\psi, 0\rangle$ und deshalb zeitunabhängig ist, was man übrigens auch so sieht:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle_H = \frac{i}{\hbar} H e^{iHt/\hbar} |\psi, t\rangle + e^{iHt/\hbar} \frac{1}{i\hbar} H |\psi, t\rangle = 0 \quad . \quad (8.59)$$

Diese beiden Beschreibungen hängen durch eine unitäre Transformation zusammen und ergeben natürlich die gleichen physikalischen Resultate. So ist der Mittelwert der Observablen A gegeben durch

$$\langle \psi, t | A | \psi, t \rangle = \langle \psi |_H A_H(t) | \psi \rangle_H \quad ,$$

wobei wieder $\exp \{ -iHt/\hbar \} \exp \{ iHt/\hbar \} = 1$ eingefügt wurde. Die Zeitabhängigkeit des Mittelwertes kommt im Schrödinger-Bild vom Zustand und im Heisenberg-Bild vom Operator.

Wir können die Heisenberg-Bewegungsgleichung (8.56) auch in der Form

$$\frac{d}{dt}A_H = \frac{i}{\hbar}[H_H, A_H] + \frac{\partial}{\partial t}A_H \quad (8.56')$$

schreiben, da offensichtlich

$$H_H = e^{iHt/\hbar} H e^{-iHt/\hbar} = H \quad (8.60)$$

ist. Benützen wir noch, daß H eine Funktion von x, p etc. ist, folgt auch

$$H_H = H(x, p) = H(x_H(t), p_H(t)) \quad . \quad (8.61)$$

Betrachten wir als Beispiel den eindimensionalen harmonischen Oszillator:

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad .$$

Hier sind die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{x}_H &= \frac{i}{\hbar}[H_H, x_H] = \frac{1}{m}p_H \\ \dot{p}_H &= \frac{i}{\hbar}[H_H, p_H] = -m\omega^2 x_H \quad , \end{aligned} \quad (8.62)$$

in der Struktur analog den klassischen.

Erhaltungssätze

Wie in der klassischen Mechanik gelten bei entsprechender Symmetrie des Systems Erhaltungssätze für den Hamilton-Operator, den Drehimpuls und den Impuls. In Tabelle 8.1 sind diese Erhaltungssätze samt den Erzeugenden der zugehörigen Symmetrieoperationen zusammengestellt.

Der Drehimpuls und der Impuls von N Teilchen sind durch

$$\mathbf{L}_H = \sum_{n=1}^N \mathbf{x}_{nH} \times \mathbf{p}_{nH} \quad , \quad \mathbf{P}_H = \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_{nH} \quad (8.63)$$

definiert.

Für translationsvariante Systeme gilt auch der Schwerpunktsatz

$$\mathbf{R}_H(t) = \frac{1}{M}\mathbf{P}_H \cdot t + \mathbf{R}_H(0) \quad , \quad \text{wobei} \quad (8.64)$$

Tabelle 8.1. Erhaltungsgrößen und Erzeugende der Symmetrieoperationen

Erhaltungsgröße	Erzeugende von	
H	$(d/dt)H_H = i[H_H, H_H]/\hbar = 0$	für zeitunabhängigen Hamilton-Operator Zeittranslation $e^{-iHt/\hbar}$
L	$(d/dt)L_H = i[H_H, L_H]/\hbar = 0$	für rotationsinvarianten Problem Rotation $e^{i\varphi \cdot L}$
P	$(d/dt)P_H = i[H_H, P_H]/\hbar = 0$	für translationsinvarianten Problem Translation $e^{i\mathbf{a} \cdot P}$

$$\mathbf{R}_H(t) = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^N m_n \mathbf{x}_{nH} \quad \text{und} \quad M = \sum_{n=1}^N m_n$$

der Schwerpunktsoperator und die Gesamtmasse sind.

8.5.3 Wechselwirkungsdarstellung (Dirac-Darstellung)

Für Probleme, deren Hamilton-Operator

$$H = H_0 + V(t) \tag{8.65}$$

in einen zeitunabhängigen Teil H_0 und eine eventuell zeitabhängige Störung $V(t)$ zerlegt werden kann, ist die Wechselwirkungsdarstellung als Ausgangspunkt für die zeitabhängige Störungstheorie zweckmäßig (Abschn. 16.3).

Die Zustände und Operatoren in der Wechselwirkungsdarstellung sind durch

$$|\psi, t\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} |\psi, t\rangle \quad \text{und} \tag{8.66}$$

$$A_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} A(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \tag{8.67}$$

definiert. Diese genügen den folgenden Bewegungsgleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I = V_I(t) |\psi, t\rangle_I \quad \text{und} \tag{8.68}$$

$$\frac{d}{dt} A_I(t) = \frac{i}{\hbar} [H_0, A_I(t)] + \frac{\partial}{\partial t} A_I(t) \quad . \tag{8.69}$$

Die Wechselwirkungsdarstellung liegt gewissermaßen zwischen der Schrödinger- und Heisenberg-Darstellung, da die Zustände und die Operatoren zeitabhängig sind. Die Zustände bewegen sich aufgrund des Störanteils des Hamilton-Operators und die Operatoren aufgrund des freien Teils H_0 .

8.6 Bewegung eines freien Elektrons im Magnetfeld

Als Beispiel für die Verwendung der Heisenberg-Darstellung und zur Kompletierung der freien Bewegung im Magnetfeld, knüpfen wir an Abschn. 7.7 an. Wir lassen nun den Index H weg. Der Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \right)^2 \tag{8.70}$$

führt mit den Vertauschungsrelationen (7.12) und (7.13) auf die Bewegungsgleichungen

$$m\dot{\mathbf{x}} = \frac{i}{\hbar}[H, m\mathbf{x}] = \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{x}) \quad (8.71)$$

$$m\ddot{\mathbf{x}} = \frac{i}{\hbar}[H, m\dot{\mathbf{x}}] = \frac{e}{c}\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B} \quad (8.72)$$

Aus (8.71) ist nun auch in der Quantentheorie klar, warum wir diese Größe als kinetischen Impuls bezeichnen.

Wir legen \mathbf{B} in die z -Richtung, $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, und betrachten nur die Bewegung senkrecht zu \mathbf{B} . Dann können die beiden Bewegungsgleichungen

$$m\ddot{x}_1 = \frac{eB}{c}\dot{x}_2 \quad , \quad m\ddot{x}_2 = -\frac{eB}{c}\dot{x}_1 \quad (8.73)$$

kompakt in der Form

$$\ddot{\mathbf{x}} = -\omega_c \tau \dot{\mathbf{x}} \quad (8.73')$$

geschrieben werden, wobei

$$\mathbf{x} \equiv \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \tau = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \omega_c = \frac{B(-e)}{mc} = \frac{Be_0}{mc} \quad (8.74)$$

Das erste Integral von (8.73') ist wegen $\tau^2 = -1$

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = e^{-\omega_c \tau t} \dot{\mathbf{x}}(0) = (\cos \omega_c t - \tau \sin \omega_c t) \dot{\mathbf{x}}(0) \quad (8.75a)$$

und schließlich die Lösung

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{X} + \omega_c^{-1} \tau e^{-\omega_c \tau t} \dot{\mathbf{x}}(0) \quad (8.75b)$$

Es gilt $\dot{\mathbf{x}}(t)^2 = \dot{\mathbf{x}}(0)^2$, eine Folge der Energieerhaltung. Die Lösung ist formal identisch mit der klassischen, nur daß die Integrationskonstante \mathbf{X} ein Operator ist. Im klassischen Fall ist $\mathbf{X} = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}$ der Mittelpunkt der kreisförmigen Bewegung

$$(\mathbf{x}(t) - \mathbf{X})^2 = \omega_c^{-2} \dot{\mathbf{x}}(0)^2 \quad (8.76)$$

Wir werden sofort sehen, daß X_1 und X_2 nicht kommutieren und deshalb der Mittelpunkt der Bahn quantenmechanisch nicht beliebig scharf definiert ist. Verwenden wir die Eichung

$$\mathbf{A} = \frac{B}{2} \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \end{pmatrix}, \quad (8.77)$$

so ergibt sich für die Operatoren $\dot{\mathbf{x}}$ und \mathbf{X} aus (8.71), (8.75a) und (8.75b)

$$m\dot{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} - \frac{eB}{2c} \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} + \frac{\omega_c m}{2} \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \end{pmatrix} \quad (8.78)$$

$$\begin{aligned}
X &= x - \omega_c^{-1} \tau \dot{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} - \frac{\tau}{m\omega_c} \left[\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} + \frac{\omega_c m}{2} \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \end{pmatrix} \right] \\
&= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} - \frac{1}{m\omega_c} \begin{pmatrix} p_2 \\ -p_1 \end{pmatrix} .
\end{aligned} \tag{8.79}$$

Neben der schon aus (7.30) bekannten Vertauschungsrelation

$$[m\dot{x}_1, m\dot{x}_2] = \frac{i\hbar eB}{c} \tag{8.80a}$$

gilt auch

$$[X_1, X_2] = \frac{i\hbar}{m\omega_c} , \quad [X_i, \dot{x}_j] = 0 . \tag{8.80b}$$

Deshalb kann man statt der kanonischen Variablen x_1, p_1 und x_2, p_2 auch \dot{x}_2, \dot{x}_1 und X_1, X_2 verwenden. Dies führte uns in Abschn. 7.7 auf die Einführung von

$$a = \frac{\pi_2 + i\pi_1}{\sqrt{2\hbar}} = \frac{m(\dot{x}_2 + i\dot{x}_1)}{\sqrt{2\hbar\omega_c m}} . \tag{8.81}$$

Wir haben dann wieder den harmonischen Oszillator

$$H = \hbar\omega_c \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \tag{8.82}$$

vor uns mit den Eigenzuständen

$$|0\rangle, \dots, |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle, \dots . \tag{8.83}$$

Zur expliziten Berechnung von a führen wir noch die Definitionen

$$x_\pm = \frac{x_2 \pm ix_1}{\sqrt{2}} , \quad p_\pm = \frac{p_2 \mp ip_1}{\sqrt{2}} \tag{8.84}$$

ein. Auch diese Operatoren genügen kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[x_\pm, p_\pm] = i\hbar , \quad [x_\pm, p_\mp] = 0 . \tag{8.85}$$

Aus (8.78) und (8.81) folgt

$$a = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_c m}} \left(p_- - \frac{im\omega_c}{2} x_+ \right) = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_c m}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_-} - \frac{im\omega_c}{2} x_+ \right) ,$$

und mit der charakteristischen Länge

$$r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_c}}$$

schließlich

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{1}{2r_0} \frac{1}{i} \left(x_+ + 2r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_-} \right) \quad \text{und} \\
 a^\dagger &= \frac{i}{2r_0} \left(x_- - 2r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_+} \right) .
 \end{aligned}
 \tag{8.86}$$

Dann ergibt sich für den Grundzustand

$$a|0\rangle = 0 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial}{\partial x_-} + \frac{x_+}{2r_0^2} \right) \psi_0 = 0$$

die Wellenfunktion

$$\psi_0 = \exp \left\{ -\frac{x_- x_+}{2r_0^2} \right\} f(x_+) . \tag{8.87}$$

Wir können ψ nicht zur gemeinsamen Eigenfunktion von X_1 und X_2 machen, sondern nur zur Eigenfunktion von

$$X_1^2 + X_2^2 = 2X_+ X_- + r_0^2 . \tag{8.88}$$

Dabei ist

$$X_\pm = \frac{X_2 \pm iX_1}{\sqrt{2}} \tag{8.89}$$

$$[X_+, X_-] = -r_0^2 . \tag{8.90}$$

X_+ entspricht einem Erzeugungsoperator (vergleiche (3.6)), der den Eigenwert von $X_1^2 + X_2^2$ um $2r_0^2$ erhöht.

Die Eigenfunktionen, die zum kleinsten Eigenwert von $X_1^2 + X_2^2 = r_0^2$ gehören, bestimmen sich aus der Bedingung

$$X_- |n\rangle = 0 . \tag{8.91}$$

Da X und \dot{x} kommutieren, ist dies äquivalent zu $X_- |0\rangle = 0$. Mit

$$X_\pm = \left(\frac{1}{2} x_\pm \mp r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_\mp} \right)$$

folgt dann

$$X_- \psi_0 = 0 = \left(\frac{1}{2} x_- + r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_+} \right) \exp \left\{ -\frac{x_- x_+}{2r_0^2} \right\} f(x_+) .$$

Die Lösung ist

$$\begin{aligned}
 f(x_+) &= \text{const} \\
 \psi_0 &= N \cdot e^{-\varrho^2/4r_0^2} ,
 \end{aligned}
 \tag{8.92}$$

wobei N ein Normierungsfaktor ist und $\varrho = (x_1^2 + x_2^2)^{1/2}$. Anwendung von a^\dagger liefert:

$$(a^\dagger)^n \psi_0 \sim \left(x_- - 2r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_+} \right)^n \exp \left\{ -\frac{\varrho^2}{4r_0^2} \right\} \sim (2x_-)^n \exp \left\{ \frac{-\varrho^2}{4r_0^2} \right\}$$

$$\psi_n = N \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{r_0^n} e^{in\varphi} \varrho^n \exp \left\{ -\frac{\varrho^2}{4r_0^2} \right\} . \quad (8.93)$$

Die übrigen Eigenfunktionen erhält man durch Anwendung von X_+

$$X_+^k \psi_n \quad k = 1, 2, \dots \quad (8.94)$$

Diese sind entartet und fallen alle in das Landau-Niveau mit dem Energieeigenwert

$$E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) . \quad (8.95)$$

Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Zuständen (8.93) ist

$$\varrho |\psi_n|^2 \sim \varrho^{2n+1} e^{-\varrho^2/2r_0^2} ,$$

deren Maximum sich aus

$$\frac{d}{d\varrho} (\varrho |\psi_n|^2) \sim \frac{2n+1}{\varrho} - \frac{\varrho}{r_0^2} = 0$$

ergibt, also

$$\varrho = r_0 \sqrt{2n+1} . \quad (8.96)$$

Klassische Kreisbahnen werden durch ein geeignetes Wellenpaket der Form

$$\int dn \exp \{ -in(t\omega_c - \varphi) \} g(n) \varrho^n \exp \left\{ -\frac{\varrho^2}{4r_0^2} \right\}$$

beschrieben, für welches folgt $v = \omega_c \varrho$.

9. Spin

9.1 Experimentelle Entdeckung des inneren Drehimpulses

9.1.1 „Normaler“ Zeeman-Effekt

In Abschn. 7.3 erhielten wir für Elektronen in einem Magnetfeld \mathbf{B} den Wechselwirkungsterm

$$H_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad . \quad (9.1)$$

Hier ist das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (9.2)$$

und somit das gyromagnetische Verhältnis $e/2mc$. Dieser Beitrag zum Hamilton-Operator spaltet die $2l + 1$ Drehimpulszustände entsprechend

$$\mu_B B m_l \quad (9.3)$$

auf, wobei m_l die Werte $-l, \dots, l$ durchläuft. Experimentell findet man jedoch, daß in Atomen mit ungerader Ladungszahl Z die Aufspaltung so ist, als wäre m_l halbzahlig. Außerdem ist entgegen (9.3) die Größe der Aufspaltung für verschiedene Niveaus verschieden.

9.1.2 Stern-Gerlach-Experiment

Im Stern-Gerlach-Experiment durchmißt ein Atomstrahl ein inhomogenes Magnetfeld (Abb. 9.1). Aufgrund von (9.1) ist die Kraft auf ein Atom

$$\mathbf{K} = \vec{\nabla}(\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}) \cong \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \mathbf{e}_z \quad . \quad (9.4)$$

Man würde nach dem Bisherigen eine Aufspaltung in eine ungerade Anzahl (genauer $2l + 1$) von Strahlen erwarten. Das Experiment wurde von O. Stern und W. Gerlach im Jahre 1922 mit Silberatomen durchgeführt. Silber hat eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung plus einem $5s$ -Elektron. Demnach ist der Gesamtdrehimpuls von Silber Null, $l = 0$; es würde also keine Aufspaltung auftreten. Wäre das Elektron der 5. Schale in einem $5p$ -Zustand, dann hätte man

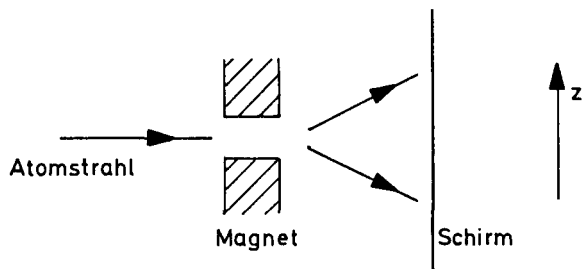


Abb. 9.1. Stern-Gerlach-Experiment

eine Aufspaltung in drei Strahlen zu erwarten. Das Experiment gibt eine Aufspaltung in zwei Strahlen. Folglich muß das Elektron einen inneren Drehimpuls (*Spin*) besitzen, verbunden mit einem gyromagnetischen Verhältnis e/mc .

Einige historische Bemerkungen:

Pauli: „Die Dublettstruktur der Alkalispektren, sowie die Durchbrechung des Larmor-Theorems kommt durch eine eigentümliche, klassisch nicht beschreibbare Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften des Leuchtelektrons zustande“¹.

Compton schloß schon 1921 aus den Eigenschaften von Ferromagnetika, daß das Elektron ein inneres magnetisches Moment besitzen müsse².

Uhlenbeck und Goudsmit: „Das Elektron rotiert um seine eigene Achse mit dem Drehimpuls $\hbar/2$. Für diesen Wert des Drehimpulses gibt es nur 2 Orientierungen für den Drehimpulsvektor. Das gyromagnetische Verhältnis ist für die Eigenrotation doppelt so groß wie für die Umlaufbewegung“³.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Elektron einen inneren Drehimpuls (genannt *Spin*) besitzt, der in einer beliebig vorgegebenen Richtung nur die Werte $+\hbar/2$ und $-\hbar/2$ annehmen kann. Zum magnetischen Moment kommen wir in Abschn. 9.5 zurück.

Auch die anderen Elementarteilchen haben einen *Spin*. *Fermionen* besitzen halbzahligen, *Bosonen* ganzzahligen *Spin* (inklusive Null). (Siehe 13.1.1.) Wir entwickeln im weiteren die Theorie für *Spin 1/2-Fermionen*.

9.2 Mathematische Formulierung für *Spin 1/2*

Der Spinoperator sei $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$. Sei nun \mathbf{e} ein Einheitsvektor, dann hat nach Abschn. 9.1 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}$ nur die beiden Eigenwerte $\pm \hbar/2$, d.h.

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{e} |e, \pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |e, \pm\rangle \quad (9.5)$$

¹ W. Pauli: Z. Phys. **31**, 373 (1925)

² A.H. Compton: J. Franklin Inst. **192**, 144 (1921)

³ G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit: Naturwiss. **13**, 953, (1925); Nature **127**, 264, (1926).

Man kann o.B.d.A. $e = e_3$ wählen und folgende Bezeichnungsweise einführen:

$$|e_3, \pm\rangle = \begin{cases} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{cases} . \quad (9.6)$$

Die Eigenwertgleichung lautet dann

$$S_z \begin{pmatrix} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} +|\uparrow\rangle \\ -|\downarrow\rangle \end{pmatrix} . \quad (9.7)$$

Da der Spin eine physikalische Observable ist, ist S_z ein hermitescher Operator und die zu verschiedenen Eigenwerten gehörenden Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ sind orthogonal, also

$$\langle\uparrow|\downarrow\rangle = 0 . \quad (9.8a)$$

Außerdem normieren wir sie auf eins:

$$\langle\uparrow|\uparrow\rangle = \langle\downarrow|\downarrow\rangle = 1 . \quad (9.8b)$$

Gemäß dem vorangestellten Postulat genügen die S_i Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[S_i, S_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_k , \quad [S_z, S_{\pm}] = \pm\hbar S_{\pm} , \quad [S_+, S_-] = 2\hbar S_z . \quad (9.9)$$

Hier ist

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y \quad (9.10a)$$

mit der Umkehrung

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) , \quad S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-) . \quad (9.10b)$$

Für Spin $S = 1/2$ hat \mathbf{S}^2 den Eigenwert $\hbar^2 \cdot 3/4$:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2|\uparrow\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\rangle \\ \mathbf{S}^2|\downarrow\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\downarrow\rangle . \end{aligned} \quad (9.11)$$

Aus (5.15) folgt mit $l \rightarrow 1/2$ und $m \rightarrow \pm 1/2$

$$\begin{aligned} S_+|\uparrow\rangle &= 0 , & S_-|\uparrow\rangle &= \hbar|\downarrow\rangle \\ S_+|\downarrow\rangle &= \hbar|\uparrow\rangle , & S_-|\downarrow\rangle &= 0 . \end{aligned} \quad (9.12)$$

Wir können nun die Spinoperatoren in der Basis der Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ durch folgende Spinmatrizen

$$S_i \rightarrow S_i = \begin{pmatrix} \langle\uparrow|S_i|\uparrow\rangle & \langle\uparrow|S_i|\downarrow\rangle \\ \langle\downarrow|S_i|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|S_i|\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (9.13)$$

darstellen. Wir erhalten unmittelbar aus (9.12)

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} , \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (9.14)$$

Führen wir die *Pauli-Spinmatrizen* durch

$$S = \frac{\hbar}{2} \sigma \quad (9.15)$$

ein, so ergibt sich für diese

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (9.16)$$

Wir haben hier erstmals ein Beispiel eines endlichdimensionalen Zustandsraumes vor uns. In der Basis $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ ist S_z diagonal. Hätten wir als Basis die Zustände $|e_x, \pm\rangle$ mit $e_x = (1, 0, 0)$ gewählt, wäre S_x diagonal.

9.3 Eigenschaften der Pauli-Matrizen

Wir stellen hier die Eigenschaften der Pauli-Spinmatrizen zusammen:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \underline{1} \quad (\underline{1} = \text{Einheitsmatrix}) \quad (9.17a)$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \quad \text{und zyklisch} \quad (9.17b)$$

$$\{\sigma_x, \sigma_y\} = 0 \quad \text{und zyklisch} \quad (9.17c)$$

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z \quad \text{und zyklisch} \quad (9.17d)$$

$$\sigma_x \sigma_y \sigma_z = i \cdot \underline{1} \quad (9.17e)$$

$$\text{Sp } \sigma_x = \text{Sp } \sigma_y = \text{Sp } \sigma_z = 0 \quad (9.17f)$$

$$\text{Det } \sigma_x = \text{Det } \sigma_y = \text{Det } \sigma_z = -1 \quad . \quad (9.17g)$$

Der Beweis dieser Relationen kann ohne explizite Benützung der Darstellung (9.14) geführt werden.

Aus (9.7) folgt, daß $S_z^2|\uparrow\rangle = (\hbar/2)^2|\uparrow\rangle$ und ebenso für $|\downarrow\rangle$. Somit ist $\sigma_z^2 = \underline{1}$. Da die Einheitsmatrix invariant bleibt bei Transformation in eine andere Basis, und die z -Richtung nicht vor den anderen ausgezeichnet ist, folgen auch die übrigen Identitäten in (9.17a). Gleichung (9.17b) folgt aus den Spinvertauschungsrelationen, und (9.17c) sieht man aus

$$0 = S_+^2 = (S_x + iS_y)^2 = S_x^2 - S_y^2 + i\{S_x, S_y\} = i\{S_x, S_y\} \quad .$$

Addiert man (9.17b) und (9.17c), ergibt sich (9.17d). Aus (9.17d) und (9.17a) folgt (9.17e). Da σ_z wegen seiner entgegengesetzt gleichen Eigenwerte verschwindende Spur und außerdem Determinante -1 besitzt, folgen (9.17f) und (9.17g).

Die Relationen (9.17a,b,c) können kompakt in der Identität

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i \epsilon_{ijk} \sigma_k \quad (9.18a)$$

zusammengefaßt werden, aus der unmittelbar

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (9.18b)$$

für beliebige mit $\boldsymbol{\sigma}$ vertauschende Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} folgt.

9.4 Zustände, Spinoren

In der bisher benutzten Basis $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ schreibt sich ein allgemeiner Spinuzustand als

$$|\rangle = \alpha_+ |\uparrow\rangle + \alpha_- |\downarrow\rangle \quad (9.19)$$

mit komplexen Koeffizienten α_{\pm} . Die Normierung verlangt

$$|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1 \quad (9.20)$$

Dieser allgemeine Zustand $|\rangle$ kann auch durch zweizeilige Spaltenvektoren dargestellt werden, deren Koeffizienten durch die Projektion auf das Basissystem $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ gegeben sind:

$$\chi = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \quad (9.21a)$$

$$\alpha_+ = \langle \uparrow | \rangle \quad ; \quad \alpha_- = \langle \downarrow | \rangle \quad (9.21b)$$

Den Vektor χ bezeichnet man als *Spinor*. Die Basisspinoren lauten dann

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (9.22)$$

Die Vollständigkeitsrelation für die Basis des Spin-1/2-Raumes läßt sich entweder schreiben als

$$|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = 1 \quad , \quad (9.23a)$$

oder in Matrixdarstellung als

$$\chi_+ \chi_+^\dagger + \chi_- \chi_-^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (9.23b)$$

Die Orthonormalitätsrelationen wurden schon in (9.8a) und (9.8b) zusammengefaßt.

9.5 Magnetisches Moment

Wie in Abschn. 7.3 erläutert wurde und auch schon aus der Elektrodynamik bekannt ist, ist mit dem Bahndrehimpuls \mathbf{L} eines Elektrons ein magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{Bahn}} = \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (9.24)$$

verbunden. Es gibt nun keinen Grund zu vermuten, daß das magnetische Moment aufgrund des Spins $\boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}}$ im gleichen Verhältnis zu \mathbf{S} steht wie (9.24). Wir schreiben deshalb

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}} = g \frac{e}{2mc} \mathbf{S} \quad , \quad (9.25)$$

wo g der *Landé-Faktor* oder auch *gyromagnetische Faktor* ist. Die in Abschn. 9.1.1 genannte Analyse des Zeeman-Effekts, der in Kap. 14 im Detail besprochen wird, zeigt für Elektronen näherungsweise

$$g = 2 \quad . \quad (9.26)$$

Das gesamte magnetische Moment des Elektrons ergibt sich damit zu

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\text{Bahn}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + \sigma \hbar) \quad , \quad (9.27)$$

und die gesamte Wechselwirkungsenergie mit dem Magnetfeld ist

$$H_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_B \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} + \sigma \right) \cdot \mathbf{B} \quad . \quad (9.28)$$

Anmerkungen:

- i) Aus der Dirac-Gleichung, der relativistischen Wellengleichung für Fermionen, folgt exakt $g = 2$.
- ii) Die quantenelektrodynamische Korrektur bis $O(\alpha^3)$ ergibt

$$\begin{aligned} g &= 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328478445 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + 1.183(11) \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^3 \right) \\ &= 2.002319304718(564) \end{aligned} \quad (9.29)$$

(α : Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante).

Der experimentelle Wert stimmt damit bis zur siebenten Dezimale überein, der Unterschied kann von α^4 -Korrekturen kommen.

Das Kern-Magneton ist durch

$$\mu_K = \frac{e_0 \hbar}{2m_p c} \quad (9.30)$$

definiert, wo $m_p = 1.6726 \times 10^{-30}$ g die Masse des Protons ist. Wegen der größeren Masse des Protons ist $\mu_K = 0.505 \times 10^{-23}$ erg/G $\approx 10^{-3} \mu_B$ etwa ein Tausendstel des Bohrschen Magnetons. μ_K ist die charakteristische Größe für den Kern-Magnetismus und für die magnetischen Momente der Nukleonen. Das gyromagnetische Verhältnis des stark wechselwirkenden Protons ist $g_{\text{proton}} = 5.59$. Auch neutrale Teilchen wie n , Λ , Σ^0 besitzen ein magnetisches Moment. Dieses rührt von der inneren Ladungsverteilung, die aus dem Aufbau der Hadronen aus Quarks verständlich wird, her. Für das Neutron n ist

$$\mu_n = -3.83 \frac{e_0}{2m_n c} S \quad (9.31)$$

Für das Deuteron ist $\mu_{\text{Deut}} = 1.7\mu_K$, d.h. $\mu_{\text{Deut}} \approx \mu_{\text{Prot}} + \mu_{\text{Neutr}}$. Die Spins von Proton und Neutron sind im Deuteron parallel, der antiparallele Zustand führt zu keiner Bindung.

9.6 Räumliche Freiheitsgrade und Spin

Der Spin ist ein zusätzlicher Freiheitsgrad, der unabhängig von den räumlichen Freiheitsgraden ist. Spin und Ort (oder Impuls) können gleichzeitig und unabhängig voneinander scharfe Werte haben, d.h. die entsprechenden Operatoren kommutieren:

$$[S, \mathbf{x}] = 0 \quad , \quad [S, \mathbf{p}] = 0 \quad , \quad [S, L] = 0 \quad . \quad (9.32)$$

Der Gesamtzustand wird aus dem direkten Produkt von Orts- und Spineigenzuständen aufgebaut. Als Basis kann man die Zustände $|\mathbf{x}\rangle|\uparrow\rangle$ bzw. $|\mathbf{x}\rangle|\downarrow\rangle$ wählen. In dieser Basis ist ein allgemeiner Zustand $|\Psi\rangle$ durch

$$|\Psi\rangle = \int d^3x (\psi_+(\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle|\uparrow\rangle + \psi_-(\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle|\downarrow\rangle) \quad (9.33)$$

gegeben. Die Projektionen auf Orts- und Spin-Eigenzustände sind

$$\langle \mathbf{x} | \Psi \rangle = \psi_+(\mathbf{x})|\uparrow\rangle + \psi_-(\mathbf{x})|\downarrow\rangle \quad (9.34a)$$

$$\langle \uparrow | \langle \mathbf{x} | \Psi \rangle = \psi_+(\mathbf{x}) \quad , \quad \langle \downarrow | \langle \mathbf{x} | \Psi \rangle = \psi_-(\mathbf{x}) \quad . \quad (9.34b)$$

Die Größen $|\psi_{+(-)}(\mathbf{x})|^2$ geben die Wahrscheinlichkeitsdichten dafür an, das Teilchen an der Stelle \mathbf{x} mit Spin in positiver (negativer) z -Richtung zu finden. Die Normierungsbedingung lautet:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int d^3x (|\psi_+(\mathbf{x})|^2 + |\psi_-(\mathbf{x})|^2) = 1 \quad . \quad (9.35)$$

So wie im Abschn. 9.4 können wir die beiden Komponenten $\psi_{\pm}(\mathbf{x})$ zu einem Spinor

$$\Psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}) \\ \psi_-(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (9.36)$$

zusammenfassen.

Nun schreiben wir noch den Hamilton-Operator eines Elektrons in einem äußeren Magnetfeld ohne die in Kap. 12 zu besprechende Spin-Bahn-Wechselwirkung an:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) + \mu_B \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} + \boldsymbol{\sigma} \right) \cdot \mathbf{B} \quad . \quad (9.37)$$

Die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle \quad (9.38)$$

lautet in Komponentenform

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}, t) \\ \psi_-(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \right) \mathbb{1} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \times \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}, t) \\ \psi_-(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} \quad . \quad (9.39)$$

Diese nichtrelativistische Gleichung nennt man auch *Pauli-Gleichung*.

In einem zeitabhängigen äußeren elektromagnetischen Feld lautet der Hamilton-Operator inklusive des diamagnetischen Terms

$$H = \frac{l}{2m} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right]^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \quad , \quad (9.40)$$

und die Pauli-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}, t) \\ \psi_-(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} = \left[\left(\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) \right) \mathbb{1} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \times \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}, t) \\ \psi_-(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} \quad . \quad (9.41)$$

10. Addition von Drehimpulsen

10.1 Problemstellung

In späteren Abschnitten wird es sich als notwendig erweisen, den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ einzuführen und im Falle von zwei Elektronen mit zugehörigem Spin \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 den Gesamtspin $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ zu betrachten. Generell stellt sich das Problem, ausgehend von zwei Drehimpulsoperatoren \mathbf{J}_1 und \mathbf{J}_2 , den Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (10.1)$$

zu untersuchen. Unter der Voraussetzung, daß \mathbf{J}_1 und \mathbf{J}_2 zu verschiedenen Freiheitsgraden gehören, kommutieren sie untereinander

$$[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] = 0 \quad (10.2)$$

Dies gibt zusammen mit den Drehimpulsvertauschungsrelationen von $\mathbf{J}_{1,2}$ für die Komponenten von \mathbf{J}

$$[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k \quad (10.3)$$

Für den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} gelten also alle für Drehimpulse und deren Eigenzustände hergeleiteten Eigenschaften.

Wir gehen aus von den Zuständen $|j_1, m_1\rangle$ und $|j_2, m_2\rangle$, wo die beiden Quantenzahlen j_1 und j_2 fest seien und die m_i die Werte $-j_i, \dots, j_i$ annehmen. Wir können aus diesen Zuständen die Produktzustände

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (10.4)$$

bilden, die Eigenzustände der Operatoren

$$\mathbf{J}_1^2, J_{1z}, \mathbf{J}_2^2, J_{2z} \quad (10.5a)$$

mit Eigenwerten

$$\hbar^2 j_1(j_1 + 1), \hbar m_1, \hbar^2 j_2(j_2 + 1), \hbar m_2 \quad (10.5b)$$

sind. Die Produktzustände (10.4) sind natürlich auch Eigenfunktionen von J_z mit Eigenwert $\hbar(m_1 + m_2)$, jedoch nicht Eigenfunktionen von \mathbf{J}^2 , da

$$[\mathbf{J}^2, J_{iz}] \neq 0 \quad i = 1, 2 \quad (10.6)$$

ist. Dies sieht man entweder durch explizites Auskommutieren oder, indem man bedenkt, daß J_{iz} eine Drehung im Unterraum i erzeugt, und \mathbf{J}^2 ein Skalar nur für die durch $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ erzeugte Gesamtdrehung ist. Für die oben genannten Probleme suchen wir jedoch Zustände, in denen auch \mathbf{J}^2 diagonal ist; genauer: wir suchen Eigenfunktionen

$$|jm_j j_1 j_2\rangle \quad (10.7)$$

der vier untereinander kommutierenden Operatoren

$$\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2 \quad (10.8)$$

mit Eigenwerten $\hbar^2 j(j+1)$, $\hbar m_j$, $\hbar^2 j_1(j_1+1)$, $\hbar^2 j_2(j_2+1)$.

Dabei müssen wir einerseits die Werte, die j annehmen kann, finden (die zugehörigen m_j sind dann $-j, \dots, j$) und $|jm_j j_1 j_2\rangle$ als Linearkombination der Produktzustände (10.4) darstellen: Wir werden uns dem allgemeinen Problem erst in Abschn. 10.4 zuwenden und zunächst die Addition zweier Spins und dann die eines Bahndrehimpulses zu einem Spin behandeln.

10.2 Addition von Spin 1/2-Operatoren

Dies ist der einfachste Fall, der unter anderem bei der Behandlung des Heliumatoms benötigt werden wird. Seien \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 die beiden Spin 1/2-Operatoren und

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad (10.9)$$

der Gesamtspin. Die vier Zustände

$$\begin{aligned} |\uparrow\uparrow\rangle &= |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle, & |\downarrow\downarrow\rangle &= |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle, \\ |\uparrow\downarrow\rangle &= |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle, & |\downarrow\uparrow\rangle &= |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle, \end{aligned} \quad (10.10)$$

bei denen sich das erste (zweite) Symbol auf den ersten (zweiten) Spin bezieht, sind Eigenzustände von \mathbf{S}_1^2 , \mathbf{S}_2^2 , S_{1z} , S_{2z} . Die Vermutung liegt nahe, daß der Gesamtspin \mathbf{S} die Werte 1 und 0 annimmt. Um dies zu zeigen, berechnen wir

$$\begin{aligned} S_z |\uparrow\uparrow\rangle &= \hbar |\uparrow\uparrow\rangle, & S_z |\downarrow\downarrow\rangle &= 0 \\ S_z |\uparrow\downarrow\rangle &= \hbar |\uparrow\downarrow\rangle, & S_z |\downarrow\uparrow\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (10.11)$$

Des weiteren gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 &= \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} \end{aligned} \quad (10.12)$$

Betrachten wir zuerst die beiden maximal ausgerichteten Zustände $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$. Für diese finden wir aus (10.12)

$$\mathbf{S}^2|\uparrow\uparrow\rangle = \left(\frac{3}{2}\hbar^2 + 2\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2\right)|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad (10.13)$$

$$\mathbf{S}^2|\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2|\downarrow\downarrow\rangle \quad .$$

Die Zustände $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ haben demnach Gesamtspin $S = 1$ und $S_z = \pm\hbar$. Den noch fehlenden Spin-1-Zustand mit $S_z = 0$ erhalten wir durch Anwendung von S_- auf $|\uparrow\uparrow\rangle$:

$$\frac{1}{\hbar\sqrt{2}}S_-|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}(S_{1-} + S_{2-})|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad . \quad (10.14)$$

Indem wir noch den Faktor $1/\hbar\sqrt{2}$ hinzufügten, ist der resultierende Zustand auf 1 normiert. Nach (10.11) hat er $S_z = 0$. Damit haben wir alle drei $S = 1$ Zustände gefunden.

Verwenden wir die Notation $|S, m\rangle$, in der S den Gesamtspin und m dessen z -Komponente charakterisieren, so haben wir

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad , \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad , \quad |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad . \quad (10.15)$$

Nun gibt es noch einen weiteren, zu den obigen Zuständen orthogonalen Zustand:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad . \quad (10.16)$$

Für diesen gilt offensichtlich

$$S_z|0, 0\rangle = 0 \quad (10.17a)$$

und nach (10.12)

$$\mathbf{S}^2|0, 0\rangle = \left(\frac{3}{2}\hbar^2 - 2\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 - \hbar^2\right)|0, 0\rangle = 0 \quad . \quad (10.17b)$$

Wie schon in (10.16) vorweggenommen, hat dieser Zustand Spin 0. Damit haben wir alle vier Eigenzustände von \mathbf{S}^2 und S_z gefunden. Man nennt (10.15) auch *Tripletzustände* und (10.16) *Singulettzustand*. Gelegentlich erweist es sich als nützlich, folgende Projektionsoperatoren einzuführen:

$$P_1 = \frac{3}{4} + \frac{1}{\hbar^2}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (10.18a)$$

$$P_0 = 1 - P_1 = \frac{1}{4} - \frac{1}{\hbar^2}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad . \quad (10.18b)$$

P_1 projiziert auf den Triplett-Unterraum, denn es gilt

$$\begin{aligned} P_1|1, m\rangle &= \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2) \right) |1, m\rangle \\ &= \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \left(2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) \right) |1, m\rangle = |1, m\rangle \end{aligned}$$

$$P_1|0, 0\rangle = \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \left(0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) \right) |0, 0\rangle = 0 \quad .$$

Wegen $P_0 = 1 - P_1$ projiziert P_0 auf den Singulett-Unterraum.

10.3 Bahndrehimpuls und Spin 1/2

Ausgehend vom Bahndrehimpuls \mathbf{L} und Spin \mathbf{S} definieren wir den Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad . \quad (10.19)$$

Die $2 \cdot (2l + 1)$ Produktzustände

$$|l, m_l\rangle|\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad |l, m_l\rangle|\downarrow\rangle \quad (10.20)$$

mit $m_l = -l, \dots, l$ sind Eigenzustände von $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z, S_z$, aber nicht von \mathbf{J}^2 . Wir suchen Eigenzustände von $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, J_z$. Vermutlich hat j , die Quantenzahl zu \mathbf{J}^2 , die Werte

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} \quad ;$$

dies gäbe auch die richtige Zahl von Zuständen

$$2(l + \frac{1}{2}) + 1 + 2(l - \frac{1}{2}) + 1 = 2(2l + 1) \quad .$$

Für das weitere sei an (5.15) erinnert

$$L_{\pm}|l, m_l\rangle = ((l \pm m_l + 1)(l \mp m_l))^{1/2} \hbar |l, m_l \pm 1\rangle$$

und an die Identität

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+ \quad . \quad (10.21)$$

Für die Eigenzustände von $\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{L}^2$ und \mathbf{S}^2 verwenden wir die Notation $|j, m_j, l\rangle$, ohne $S = 1/2$ anzuführen, und behaupten als Ausgangspunkt

$$|l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, l\rangle = |l, l\rangle|\uparrow\rangle \quad . \quad (10.22)$$

Dies beweisen wir durch

$$J_z |l, l\rangle |\uparrow\rangle = (L_z + S_z) |l, l\rangle |\uparrow\rangle = \hbar(l + \frac{1}{2}) |l, l\rangle |\uparrow\rangle \quad (10.23a)$$

und unter Verwendung von (10.21):

$$\begin{aligned} J^2 |l, l\rangle |\uparrow\rangle &= \hbar^2(l(l+1) + \frac{3}{4} + 2l\frac{1}{2}) |l, l\rangle |\uparrow\rangle \\ &= \hbar^2(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) |l, l\rangle |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (10.23b)$$

Um alle Zustände $|l + 1/2, m_{l+1/2}, l\rangle$ zu erhalten, braucht man nur $J_- = L_- + S_-$ wiederholt auf (10.22) anzuwenden. Zunächst finden wir

$$J_- |l, l\rangle |\uparrow\rangle = (2l)^{1/2} \hbar |l, l-1\rangle |\uparrow\rangle + \hbar |l, l\rangle |\downarrow\rangle \quad , \quad (10.24a)$$

und, indem wir die rechte Seite noch auf 1 normieren,

$$|l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l\rangle = \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} |l, l-1\rangle |\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{2l+1}} |l, l\rangle |\downarrow\rangle \quad . \quad (10.24b)$$

Wiederholte Anwendung von J_- führt zu folgendem allgemeinem Resultat, welches man leicht mittels vollständiger Induktion nach m_j verifiziert:

$$\begin{aligned} |l + \frac{1}{2}, m_j, l\rangle &= \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l+1}} |l, m_j - \frac{1}{2}\rangle |\uparrow\rangle \\ &\quad + \sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l+1}} |l, m_j + \frac{1}{2}\rangle |\downarrow\rangle \quad , \end{aligned} \quad (10.25)$$

wobei m_j die halbzahligen Werte $l + 1/2, \dots, -(l + 1/2)$ annimmt. Mit (10.25) sind die Zustände zu $j = l + 1/2$ gefunden. Um die weiteren Zustände zu bestimmen, bemerken wir, daß man ausgehend von (10.25) mit $m_j = l - 1/2, \dots, -(l - 1/2)$ sofort Zustände bilden kann, die zu allen Zuständen aus (10.25) orthogonal sind, nämlich

$$\begin{aligned} |l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle &= -\sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l+1}} |l, m_j - \frac{1}{2}\rangle |\uparrow\rangle \\ &\quad + \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l+1}} |l, m_j + \frac{1}{2}\rangle |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (10.26)$$

mit $m_j = l - 1/2, \dots, -(l - 1/2)$.

Da

$$J_z |l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle = \hbar m_j |l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \quad \text{und} \quad (10.27a)$$

$$J^2 |l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle = \hbar^2(l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2}) |l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \quad , \quad (10.27b)$$

sind dies die Eigenzustände von \mathbf{J}^2 und J_z mit $j = l - \frac{1}{2}$ und m_j . Und natürlich sind die Zustände (10.25) und (10.26) Eigenzustände von \mathbf{L}^2 und \mathbf{S}^2 . Gleichung (10.27a) folgt ohne Rechnung, und (10.27b) sei dem Leser als Übung vorbehalten.

Für $l = 0$ gibt es nur den Zustand $|\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0\rangle$. Die Zustände $|0 - \frac{1}{2}, m_j, 0\rangle$, die negatives j hätten, existieren nicht.

Für den späteren Gebrauch schreiben wir die Gesamtdrehimpulszustände wie folgt:

$$|l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle = \alpha_{\pm} |l, m_j - \frac{1}{2}\rangle |\uparrow\rangle + \beta_{\pm} |l, m_j + \frac{1}{2}\rangle |\downarrow\rangle \quad ,$$

$$\alpha_{\pm} = \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + 1/2}{2l + 1}} = \pm \beta_{\mp} \quad , \quad (10.28)$$

$$\beta_+^2 + \beta_-^2 = 1 \quad .$$

10.4 Allgemeiner Fall

Nach den einführenden Spezialfällen behandeln wir nun den allgemeinen Fall der Addition zweier beliebiger Drehimpulse \mathbf{J}_1 und \mathbf{J}_2 zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$. In Abschn. 10.1 hatten wir die beiden vollständigen Sätze kommutierender Drehimpuls-Operatoren

$$\mathbf{J}_1^2, J_{1z}, \mathbf{J}_2^2, J_{2z} \quad (10.5a)$$

$$\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2 \quad (10.8)$$

eingeführt. Die zugehörigen Eigenfunktions-Systeme

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \quad , \quad (10.4)$$

$$|j m j_1 j_2\rangle \quad (10.7)$$

bilden vollständige Orthonormalsysteme. Folglich lassen sich die Zustände (10.7) nach (10.4) entwickeln. Dabei treten als Entwicklungskoeffizienten die Skalarprodukte

$$\langle j_1' m_1' j_2' m_2' | j m j_1 j_2 \rangle \equiv \langle j_1' m_1' | \langle j_2' m_2' | j m j_1 j_2 \rangle \quad (10.29)$$

auf. Zunächst ist klar, daß aufgrund von

$$\langle j_1' m_1' j_2' m_2' | (\mathbf{J}_i^2 | j m j_1 j_2 \rangle) = (\langle j_1' m_1' j_2' m_2' | \mathbf{J}_i^2) | j m j_1 j_2 \rangle$$

gilt:

$$j_i'(j_i' + 1) \langle j_1' m_1' j_2' m_2' | j m j_1 j_2 \rangle = j_i(j_i + 1) \langle j_1' m_1' j_2' m_2' | j m j_1 j_2 \rangle \quad .$$

Deshalb sind nur die Koeffizienten mit $j'_1 = j_1$ und $j'_2 = j_2$ ungleich Null. Betrachtet man noch das Matricelement von $J_z = J_{1z} + J_{2z}$

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J_z | j m j_1 j_2 \rangle &= (m_1 + m_2) \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \\ &= m \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \quad , \end{aligned}$$

ergibt sich, daß die Koeffizienten (10.29) nur für $m = m_1 + m_2$ ungleich Null sind. Somit läßt sich die Entwicklung von $|j m j_1 j_2\rangle$ nach der Basis $\{|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle\}$ reduzieren auf

$$|j m j_1 j_2\rangle = \sum_{\substack{m_1 \\ m_2 = m - m_1}} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \quad . \quad (10.30)$$

Man nennt $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle$ *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*. Nun wollen wir die Werte von j bei gegebenem j_1 und j_2 bestimmen. Die zu j_1 und j_2 gehörigen Werte von m_1 und m_2 sind

$$m_1 = j_1, j_1 - 1, \dots, -j_1 \quad \text{und} \quad m_2 = j_2, j_2 - 1, \dots, -j_2 \quad .$$

Wegen $m = m_1 + m_2$ lassen sich nun sofort die Werte von m und alle zugehörigen m_1 und m_2 angeben. Dies ist in Tabelle 10.1 dargestellt, wo wir o.B.d.A. $j_1 \geq j_2$ annehmen.

Anhand von Tabelle 10.1 überzeugt man sich leicht, daß die Entartungsgrade gegeben sind gemäß Tabelle 10.2.

Die möglichen j -Werte kann man nun dadurch bestimmen, daß man von den maximal ausgerichteten Zuständen ausgeht. Da $j_1 + j_2$ der maximale m -Wert ist, muß auch $j_1 + j_2$ der höchste Wert für den Gesamtdrehimpuls j sein. Die zugehörigen m -Werte sind dann aufgrund der allgemeinen Eigenschaften von Drehimpulsoperatoren: $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, -j_1 - j_2$. Diese Werte von m

Tabelle 10.1. Werte von m

m	(m_1, m_2)	Entartung von m	
$j_1 + j_2$	(j_1, j_2)	1	
$j_1 + j_2 - 1$	$(j_1 - 1, j_2), (j_1, j_2 - 1)$	2	
$j_1 + j_2 - 2$	$(j_1 - 2, j_2), (j_1 - 1, j_2 - 1), (j_1, j_2 - 2)$	3	
\vdots	\vdots	\vdots	
$j_1 - j_2$	$(j_1 - 2j_2, j_2), \dots,$	$(j_1, j_2 - 2j_2)$	$2j_2 + 1$
$j_1 - j_2 - 1$	$(j_1 - 2j_2 - 1, j_2), \dots,$	$(j_1 - 1, -j_2)$	$2j_2 + 1$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$-(j_1 - j_2)$	$(-j_1, j_2), \dots,$	$(-j_1 + 2j_2, -j_2)$	$2j_2 + 1$
$-(j_1 - j_2) - 1$	$(-j_1, j_2 - 1),$	$(-j_1 + 2j_2 - 1, -j_2)$	$2j_2$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$-(j_1 + j_2)$		$(-j_1, -j_2)$	1

Tabelle 10.2. Entartung von m

m	Entartungsgrad
$m \geq j_1 - j_2 $	$j_1 + j_2 - m + 1$
$- j_1 - j_2 < m < j_1 - j_2 $	$j_1 + j_2 - j_1 - j_2 + 1$
$m \leq - j_1 - j_2 $	$j_1 + j_2 - m + 1$

Tabelle 10.3. Multipletts von j

Werte von j	Zugehörige m -Werte
$j_1 + j_2$	$j_1 + j_2, \dots, -(j_1 + j_2)$
$j_1 + j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 1, \dots, -(j_1 + j_2 - 1)$
\vdots	\vdots
$ j_1 - j_2 $	$ j_1 - j_2 , \dots, - j_1 - j_2 $

sind damit schon verbraucht. Da der Wert $m = j_1 + j_2 - 1$ zweifach entartet ist, bleibt dieser als der nun höchste Wert von m übrig, so daß der nächsthöchste Wert des Gesamtdrehimpulses $j = j_1 + j_2 - 1$ ist. Die zugehörigen m -Werte sind $j_1 + j_2 - 1, \dots, -j_1 - j_2 + 1$. Da der Wert $m = j_1 + j_2 - 2$ dreifach entartet ist, bleibt dieser m -Wert nun als der höchste übrig, so daß man das nächste Multiplett zu $j = j_1 + j_2 - 2$ angeben kann. Die Argumentation läßt sich so fortführen, so daß man schließlich auf die in Tabelle 10.3 ersichtliche Multiplettstruktur kommt.

Die möglichen Werte von j sind also durch die Dreiecksrelation gegeben:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad , \quad (10.31)$$

wobei sich die Werte von j um ganze Zahlen unterscheiden. Offensichtlich erhält man einen halbzahligen Drehimpuls, wenn man einen ganzzahligen und einen halbzahligen Drehimpuls addiert. Die beiden Grenzwerte in (10.31) entsprechen parallel- und antiparallelstehenden Drehimpulsen.

Anmerkung: Zur Kontrolle berechnen wir noch die Anzahl der Zustände $|j m j_1 j_2\rangle$ zu festen Werten $j_1 \geq j_2$:

$$\begin{aligned} \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) &= \sum_{k=0}^{2j_2} 2(j_1 - j_2 + k) + 1 \\ &= (2(j_1 + j_2) + 1)(2j_2 + 1) - 2j_2(2j_2 + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad , \end{aligned}$$

was offensichtlich mit der Zahl der Zustände $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ übereinstimmt.

Statt der Clebsch-Gordan-Koeffizienten verwendet man auch das *Wigner-3j-Symbol*:

Tabelle 10.4. Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle jml\frac{1}{2}|lm_1, \frac{1}{2}m_2\rangle$ für $l \geq 1$

j	$m_2 = \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$l + \frac{1}{2}$	$\left(\frac{l+m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{l-m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2}$
$l - \frac{1}{2}$	$-\left(\frac{l-m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{l+m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2}$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} \frac{\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3 j_1 j_2 \rangle}{\sqrt{2j_3 + 1}} \quad (10.32)$$

Für die schon behandelte *Addition von Spin und Bahndrehimpuls* sind $j_1 = l$, $j_2 = s = 1/2$, $j = l + 1/2$, $l - 1/2$, und dafür stellen wir die Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle jml\frac{1}{2}|lm_1\frac{1}{2}m_2\rangle$ für $l \geq 1$ in der Tabelle 10.4 zusammen.

11. Näherungsmethoden für stationäre Zustände

Wenngleich uns die Lösung einiger wichtiger und interessanter quantenmechanischer Probleme gelungen ist, so ist in komplizierten Situationen eine exakte Lösung nicht möglich, sondern wir sind auf Näherungsmethoden angewiesen. Für die Berechnung der stationären Zustände und Energieeigenwerte sind das *Störungstheorie*, *Variationsmethode* und *WKB-Näherung*. Die Störungstheorie ist anwendbar, wenn sich das Problem nur wenig von einem exakt lösbaeren unterscheidet. Die Variationsmethode eignet sich für die Berechnung der Grundzustandsenergie, wenn man eine qualitative Vorstellung von der Form der Wellenfunktion hat, und die WKB-Methode schließlich ist im nahezu klassischen Grenzfall anwendbar.

11.1 Zeitunabhängige Störungstheorie (Rayleigh-Schrödinger)

Der Hamilton-Operator H bestehe aus zwei Anteilen

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad . \quad (11.1)$$

Die Eigenwerte E_n^0 und Eigenfunktionen $|n^0\rangle$ des Operators H_0 seien exakt bekannt

$$H_0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle \quad , \quad (11.2)$$

und der „Störterm“ λH_1 sei ein kleiner Zusatzterm im Vergleich zu H_0 . Gesucht sind die diskreten stationären Zustände $|n\rangle$ und Eigenwerte E_n von H

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle \quad . \quad (11.3)$$

Wir nehmen nun an, die Eigenzustände und Eigenfunktionen lassen sich in eine Potenzreihe des Parameters λ entwickeln

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \\ |n\rangle &= |n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + \dots \quad , \end{aligned} \quad (11.4)$$

wo jeweils der erste Term der „ungestörte“ ist.

Bemerkungen:

- i) Häufig ist diese Reihe nicht konvergent. In vielen Fällen ist sie aber eine asymptotische Reihe¹, d.h. die ersten Terme geben dennoch brauchbare Ergebnisse. Entscheidend ist, ob im Limes $\lambda \rightarrow 0$ gilt: $E_n \rightarrow E_n^0$ und $|n\rangle \rightarrow |n^0\rangle$. Die Störungstheorie funktioniert dann, wenn sich der Zustand mit endlichem λ nicht qualitativ vom Zustand zu $\lambda = 0$ unterscheidet.
- ii) In manchen Fällen sind E_n und $|n\rangle$ nicht nach λ entwickelbar. Z.B. ist die Bindungsenergie von Cooper-Paaren $\Delta \approx \omega_D \exp\{-1/VN(0)\}$. Die Bindungszustände eines Potentials können nicht durch Störungstheorie aus den ungebundenen Zuständen erhalten werden.
- iii) Die Kleinheit des Störterms ist keineswegs immer an einem kleinen Koppelungsparameter λ ersichtlich, sondern kann in der Struktur von H_1 verchlüsselt sein.

11.1.1 Nicht entartete Störungstheorie

Wir entwickeln zunächst die Störungstheorie für nichtentartete Ausgangszustände $|n^0\rangle$ des diskreten Teiles des Spektrums. Aus der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (11.3) und (11.4)

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H_1)(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \dots) \\ = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \dots) \end{aligned}$$

erhält man durch Koeffizientenvergleich für $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2 \dots$

$$H_0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle \quad , \quad (11.5a)$$

$$H_0|n^1\rangle + H_1|n^0\rangle = E_n^0|n^1\rangle + E_n^1|n^0\rangle \quad , \quad (11.5b)$$

$$\begin{aligned} H_0|n^2\rangle + H_1|n^1\rangle &= E_n^0|n^2\rangle + E_n^1|n^1\rangle + E_n^2|n^0\rangle \quad . \quad (11.5c) \\ &\vdots \end{aligned}$$

Es ist am bequemsten, die Normierung von $|n\rangle$ durch

$$\langle n^0|n\rangle = 1 \quad (11.6a)$$

festzulegen, d.h.

$$\lambda \langle n^0|n^1\rangle + \lambda^2 \langle n^0|n^2\rangle + \dots = 0 \quad ,$$

woraus folgt

$$\langle n^0|n^1\rangle = \langle n^0|n^2\rangle = \dots = 0 \quad . \quad (11.6b)$$

¹ Eine asymptotische Reihe für eine Funktion $f(\lambda)$, $f(\lambda) = \sum_{k=0}^m a_k \lambda^k + R_m(\lambda)$, ist durch folgendes Verhalten des Restgliedes charakterisiert: $\lim_{\lambda \rightarrow 0} (R_m(\lambda)/\lambda^m) = 0$, $\lim_{m \rightarrow \infty} R_m(\lambda) = \infty$.

Nun wollen wir die Entwicklungskoeffizienten bestimmen. Dazu multiplizieren wir (11.5b) mit $\langle n^0 |$ und verwenden (11.5a) mit dem Ergebnis

$$E_n^1 = \langle n^0 | H_1 | n^0 \rangle \quad . \quad (11.7a)$$

Da die ungestörten Zustände $|m^0\rangle$ ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, gilt wegen (11.6b) die Entwicklung

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m^0\rangle \quad \text{mit} \quad (11.8a)$$

$$c_m = \langle m^0 | n^1 \rangle \quad . \quad (11.8b)$$

Multiplizieren wir (11.5b) mit $\langle m^0 |$ (verschieden von $\langle n^0 |$), finden wir

$$c_m (E_n^0 - E_m^0) = \langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle$$

und somit die erste Korrektur zum Zustand $|n^0\rangle$:

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle \quad . \quad (11.8c)$$

Die Energie in der 2. Ordnung erhalten wir, wenn wir die Gleichung (11.5c) mit $\langle n^0 |$ multiplizieren und (11.6b) und (11.8c) benutzen:

$$E_n^2 = \langle n^0 | H_1 | n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad . \quad (11.7b)$$

Bemerkungen:

- i) Für den Grundzustand ist die Verschiebung zweiter Ordnung E_0^2 negativ.
- ii) Falls die Matrixelemente von H_1 von vergleichbarer Größe sind, liefern benachbarte Niveaus einen größeren Beitrag in der 2. Ordnung Störungstheorie als entfernte.
- iii) Falls ein wichtiges (großes Matrixelement, kleiner Abstand) Niveau E_m^0 oberhalb von E_n^0 liegt, so wird E_n nach unten und E_m nach oben gedrückt; die Niveaus stoßen sich ab.
- iv) In (11.7b) ist im kontinuierlichen Teil des Spektrums die Summe über m durch ein Integral zu ersetzen.

11.1.2 Störungstheorie für entartete Zustände

Es seien $|n_a^0\rangle, |n_b^0\rangle, \dots, |n_k^0\rangle$ entartet, d.h.

$$H_0 |n_i^0\rangle = \varepsilon |n_i^0\rangle \quad . \quad (11.9)$$

Da die Störungstheorie eine Entwicklung nach $\lambda \langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle / (E_n^0 - E_m^0)$ ist, muß statt dessen ein Basissystem $|n_\alpha^0\rangle$ verwendet werden, in dem

$$\langle n_\alpha^0 | H_1 | n_\beta^0 \rangle = H_1^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \quad (11.10)$$

gilt, also für $\alpha \neq \beta$ verschwindet, damit keine divergenten Energienenner auftreten.

Die Matrixelemente

$$H_{1ij} = \langle n_i^0 | H_1 | n_j^0 \rangle \quad (11.11)$$

bilden eine hermitesche Matrix. Die neuen für die Störungstheorie geeigneten Zustände

$$|n_\alpha^0\rangle = \sum_i c_{i\alpha} |n_i^0\rangle \quad (11.12)$$

geben die Matrixelemente

$$H_{1\alpha\beta} = \langle n_\alpha^0 | H_1 | n_\beta^0 \rangle = \sum_{i,j} c_{i\alpha}^* H_{1ij} c_{j\beta} \quad (11.13)$$

Da jede hermitesche Matrix durch eine unitäre Transformation auf Diagonalform gebracht werden kann, ist es immer möglich, die $c_{i\alpha}$ so zu wählen, daß (11.10) erfüllt ist. I.a. hat man ein Eigenwertproblem zu lösen, oft aber ergeben sich die richtigen Zustände in naheliegender Weise. Aus (11.10) und (11.13) erhält man

$$\sum_{i,j} c_{i\alpha}^* H_{1ij} c_{j\beta} = H_1^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \quad (11.14a)$$

und nach Multiplikation mit $c_{i\alpha}$ und Verwendung der Unitarität ($\sum_i c_{i\alpha}^* c_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta}$, $\sum_\alpha c_{i\alpha} c_{j\alpha}^* = \delta_{ij}$) die Eigenwertgleichung

$$\sum_j H_{1ij} c_{j\beta} = H_1^{(\beta)} c_{i\beta} \quad (11.14b)$$

Die Lösbarkeitsbedingung ergibt das Verschwinden der Säkulardeterminante

$$\text{Det}(H_{1ij} - H_1^{(\beta)} \delta_{ij}) = 0 \quad (11.14c)$$

Aus (11.14c) und (11.14b) erhält man in bekannter Weise die $H_1^{(\beta)}$ und $c_{i\beta}$ und damit die für die Anwendung der im Abschn. 11.1.1 entwickelten Störungstheorie geeigneten Ausgangszustände (11.12).

Hier mag noch eine Bemerkung angebracht sein. In jedem nichttrivialen Problem kommutieren H_0 und H_1 nicht. Dann können diese beiden Operatoren nicht gemeinsam auf Diagonalform gebracht werden. Im Unterraum einer Gruppe von entarteten Zuständen ist jedoch die zu H_0 gehörende Teilmatrix eine Einheitsmatrix, und deshalb ist es möglich, in diesem Unterraum ein neues Basissystem zu finden, in dem H_0 und H_1 beide diagonal sind. Natürlich bleiben auch nach Durchführung dieser Transformationen endliche nichtdiagonale Matrixelemente von H_1 für Zustände mit verschiedenen E_n^0 .

11.2 Variationsprinzip

Für einen Hamilton-Operator H mit Basis $|n\rangle$ gilt für beliebiges $|\psi\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|H|\psi\rangle = \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle \\ &\geq E_0 \sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2 = E_0 \langle\psi|\psi\rangle \quad \text{und somit}\end{aligned}$$

$$E_0 \leq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (11.15)$$

Das Variationsprinzip besteht nun darin, $|\psi(\mu)\rangle$ als Funktion eines bzw. mehrerer Parameter μ zu wählen und das Minimum des Ausdrucks

$$E(\mu) = \frac{\langle\psi(\mu)|H|\psi(\mu)\rangle}{\langle\psi(\mu)|\psi(\mu)\rangle} \quad (11.16)$$

zu suchen. Das Minimum von $E(\mu)$ ist dann eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie.

Ein Fehler in der Wellenfunktion äußert sich bei diesem Verfahren in quadratischer Ordnung in der Energie. Sei nämlich

$$|\psi\rangle = |n\rangle + |\varepsilon\rangle \quad (11.17)$$

mit $\langle n|\varepsilon\rangle = 0$, dann folgt

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{E_n + \langle\varepsilon|H|\varepsilon\rangle}{\langle n|n\rangle + \langle\varepsilon|\varepsilon\rangle} = E_n + O(\varepsilon^2) \quad (11.18)$$

Die Energie wird beim Variationsprinzip also genauer bestimmt als die Wellenfunktion.

Neben seiner Funktion als Näherungsmethode ist das Variationsprinzip auch ein wichtiges Hilfsmittel der mathematischen Physik im Beweis exakter Ungleichungen.

11.3 WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Methode

Wir wollen nun die stationären Zustände eines Potentials für genügend große Energien betrachten, so daß die typische Wellenlänge des Zustandes klein ist gegenüber der charakteristischen Distanz, über die sich das Potential merklich ändert. In diesem „quasi-klassischen“ Grenzfall erwarten wir, daß die Wellenfunktion durch eine ortsabhängige Wellenzahl charakterisiert werden kann.

Zur systematischen Analyse dieses Sachverhaltes stellen wir die Wellenfunktion durch Amplitude A und Phase S dar

$$\psi(\mathbf{x}) = A(\mathbf{x})e^{iS(\mathbf{x})/\hbar} \quad . \quad (11.19)$$

Setzen wir dies in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi = (E - V(\mathbf{x}))\psi$$

ein, so ergibt sich

$$A(\vec{\nabla}S)^2 - i\hbar A \vec{\nabla}^2 S - 2i\hbar(\vec{\nabla}A)(\vec{\nabla}S) - \hbar^2 \vec{\nabla}^2 A = 2m(E - V)A \quad . \quad (11.20)$$

Wenn wir die beiden ersten Terme miteinander vergleichen, erwarten wir, daß der quasi-klassische Bereich durch

$$(\vec{\nabla}S)^2 \gg \hbar \vec{\nabla}^2 S \quad (11.21)$$

gegeben ist. Wir nehmen den Real- und Imaginärteil von (11.20):

$$(\vec{\nabla}S)^2 = 2m(E - V) + \hbar^2(\vec{\nabla}^2 A)/A \quad (11.22a)$$

$$-\vec{\nabla}^2 S = 2\vec{\nabla}S \cdot \vec{\nabla} \log A \quad . \quad (11.22b)$$

Im weiteren betrachten wir nur eindimensionale Probleme, was natürlich auch die Radialbewegung in Zentralpotentialen beinhaltet. Dann kann man (11.22b) in die Form

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} \log \frac{dS}{dx} + \log A \right) = 0$$

bringen und findet

$$A = \frac{C}{\sqrt{S'}} \quad . \quad (11.23)$$

In (11.22a) vernachlässigen wir das Glied $\hbar^2(d^2A/dx^2)/A$ gegenüber $(dS/dx)^2$ und können die dann resultierende Gleichung

$$\left(\frac{dS}{dx} \right)^2 = 2m(E - V(x)) \quad (11.24)$$

leicht integrieren:

$$S(x) = \pm \int dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} \quad . \quad (11.25)$$

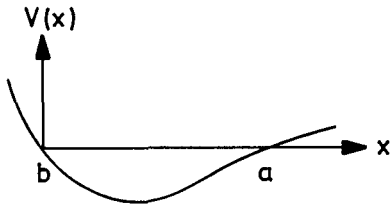


Abb. 11.1. Umkehrpunkte b und a

Setzen wir (11.25) und (11.23) in (11.19) ein, ergibt sich

$$\psi(x) = \sum_{\pm} \frac{C_{\pm}}{\sqrt{p(x)}} \exp \left\{ \pm i \int dx p(x)/\hbar \right\} \quad (11.26)$$

mit dem Impuls

$$p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))} \quad . \quad (11.27)$$

Für $E < V$, der Situation bei Tunnelproblemen, sind die Lösungen (11.26) exponentiell ansteigend bzw. abfallend.

Wir wollen nun die *Bindungszustände* im Potential $V(x)$ bestimmen. Für die Energie E seien die klassischen Umkehrpunkte b und a (Abb. 11.1, $V(a) = V(b) = E$). Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems ($V - E \rightarrow V$, $x - b \rightarrow x$) ist das Potential in der Nähe des Umkehrpunktes b (Entwicklung bis zur 1. Ordnung in x)

$$V = V'x \quad \text{mit} \quad V' < 0 \quad . \quad (11.28)$$

Die Schrödinger-Gleichung in der Nähe von b

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi = -c^2 x \psi \quad \text{mit} \quad (11.29)$$

$$c = (-2mV')^{1/2}/\hbar \quad (11.30)$$

wird durch die *Airy-Funktionen*, das sind Linearkombinationen von

$$\psi(x) = x^{1/2} J_{\pm 1/3} \left(\frac{2c}{3} x^{3/2} \right) \quad , \quad (11.31)$$

gelöst. Dabei ist $J_n(z)$ die häufig in zylindersymmetrischen Problemen auftauchende Bessel-Funktion n -ter Ordnung, die der *Besselschen Differentialgleichung*

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d}{dz} + \left(1 - \frac{n^2}{z^2} \right) \right] J_n(z) = 0 \quad (11.32)$$

genügt.

In der Umgebung des Umkehrpunktes ist die maßgebliche charakteristische Länge

$$l_0 = (3/2c)^{2/3} \approx (\hbar^2/m|V'|)^{1/3} \quad (11.33)$$

Weit entfernt vom Umkehrpunkt, also für $x \gg l_0$, ist das asymptotische Verhalten

$$x^{1/2} J_{\pm 1/3} \left(\frac{2c}{3} x^{3/2} \right) \propto x^{-1/4} \cos \left(\frac{2c}{3} x^{3/2} \mp \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (11.34)$$

Für $x \rightarrow -\infty$ enthält $J_{\pm 1/3}(i|x|^{3/2} \dots)$ einen exponentiell ansteigenden und einen exponentiell abfallenden Teil. Die beiden Lösungen müssen so kombiniert werden, daß nur der abfallende Teil übrigbleibt. Da

$$\int dx p(x)/\hbar = \int dx \sqrt{2m(-V')}x/\hbar = \frac{2}{3} cx^{3/2} \quad (11.35)$$

kann man dann die Koeffizienten in (11.26) bestimmen. Das Ergebnis ist

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' p(x') - \frac{\pi}{4} \right) \quad (11.36)$$

Am anderen Umkehrpunkt ergibt sich durch Spiegelung von (11.36)

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{C'}{\sqrt{p(x)}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a dx' p(x') - \frac{\pi}{4} \right) \\ &= \frac{C'}{\sqrt{p(x)}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' p(x') - \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^a dx' p(x') - \frac{\pi}{4} \right) \right) \end{aligned} \quad (11.37)$$

Die Bedingung, daß (11.37) mit (11.36) übereinstimmt, wobei $C' = \pm C$ ist, ergibt als Bedingung für das Ringintegral über den Impuls

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint dx p(x) = n + \frac{1}{2} \quad (11.38)$$

Dies ist die *Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingung*, aus der man die erlaubten Energieniveaus der Bindungszustände bestimmen kann. Nach der eingangs gemachten Voraussetzung ist (11.38) für große Knotenzahl n brauchbar.

Wir gehen noch kurz auf den Gültigkeitsbereich der WKB-Näherung ein. Beim Übergang von (11.22a) auf (11.24) wurde

$$\hbar^2 (d^2 A/dx^2)/A \ll (dS/dx)^2 \quad (11.39)$$

angenommen. Die Voraussetzung (11.21) kann auch in der Form

$$\left| \frac{dp}{dx} \right| \ll \frac{1}{\hbar} p^2 = 2\pi \frac{p}{\lambda} \quad (11.40)$$

geschrieben werden, mit $\lambda = 2\pi\hbar/p$. Benützt man (11.23), so sieht man leicht, daß (11.40) auch die Gültigkeit von (11.39) impliziert.

Anmerkung: Die Bedingung (11.40) kann unter Verwendung von (11.27) auch in der Form $m\hbar|V'|p^3 \ll 1$ geschrieben werden. Rechts vom Umkehrpunkt b ist $p = \sqrt{2m|V'|}x^{1/2}$ und

$$\frac{\hbar}{(m|V'|)^{1/2}} \ll x^{3/2} .$$

Dies ist identisch mit dem Gültigkeitsbereich $x \gg l_0$ der asymptotischen Entwicklung der Airy-Funktion. Die beiden Bedingungen sind also verträglich. Es muß in diesem x -Bereich aber noch $V''x \ll |V'|$ bzw. $V''l_0 \ll |V'|$ sein. Für Atome gilt $V = Ze^2/r$, $V' \approx -Ze^2/a^2$, $V'' \approx Ze^2/a^3$ und man erhält $l_0 \ll a$. Da $l_0 \propto Z^{-1/3}$, ist die quasiklassische Näherung für große Z verlässlich.

12. Relativistische Korrekturen

Die relativistischen Korrekturen – auch *Feinstrukturkorrekturen* genannt – setzen sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

- i) Relativistische kinetische Energie
- ii) Spin-Bahn-Kopplung
- iii) Darwin-Term

Diese folgen aus der Dirac-Gleichung in einer Entwicklung nach $(v/c)^2$. Nach unserer Abschätzung in Abschn. 6.3, $v/c \approx Z\alpha$, sind diese Korrekturen gegenüber der Coulomb-Energie um einen Faktor $(Z\alpha)^2$ kleiner. Wir werden die einzelnen Terme der Reihe nach diskutieren, indem wir ihren physikalischen Ursprung heuristisch begründen und ihre exakte Form aus der Theorie der Dirac-Gleichung übernehmen.

12.1 Relativistische kinetische Energie

Aufgrund der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m^3 c^2} + \dots$$

kommt zum Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms aus Kap. 6

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad (12.1)$$

der Störterm

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m^3 c^2} \quad (12.2)$$

hinzu.

Im Vergleich zu $\mathbf{p}^2/2m$ ist H_1 um den Faktor $p^2/m^2 c^2 = v^2/c^2 = (Z\alpha)^2$ kleiner, d.h. H_1 ist für kleine Ladungszahl nur eine kleine Störung. Mit der Identität

$$H_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 \quad (12.3)$$

erhält man in erster Ordnung Störungstheorie für die Energieverschiebung im Zustand $|nlm\rangle$

$$\begin{aligned}\Delta E_{nlm} &= \langle nlm|H_1|nlm\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n^2 + 2E_n Z e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + (Z e^2)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right) \quad . \quad (12.4)\end{aligned}$$

Mit den am Ende von Abschn. 12.3 bestimmten Erwartungswerten

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{Z}{an^2} \quad (12.4a)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^2}{a^2 n^3 (l + 1/2)} \quad (12.4b)$$

und (6.24') ergibt sich für (12.4)

$$\Delta E_{nlm} = -\frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \quad . \quad (12.5)$$

Da H_1 negativ definit ist, gilt für alle n und l : $\langle H_1 \rangle_{nl} < 0$, wie man auch leicht in (12.5) bestätigt.

Bemerkungen:

- i) Die Korrektur ist von der Größenordnung $Ry \cdot \alpha^2$, wobei α die Feinstrukturkonstante ist:

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} = \frac{1}{137,036} \quad .$$

- ii) Die Störungstheorie mit den Zuständen $|nlm\rangle$ ist zulässig, da

$$\langle nlm|H_1|nl'm'\rangle = 0 \quad \text{für } l \neq l' \quad \text{oder } m \neq m' \quad . \quad (12.6)$$

Beweis:

Es gilt $[H_1, L^2] = 0$, woraus

$$\hbar^2 [l'(l' + 1) - l(l + 1)] \langle nlm|H_1|nl'm'\rangle = 0 \quad (12.7a)$$

folgt. Ebenso folgt aus $[H_1, L_z] = 0$ die Gleichung

$$\hbar(m' - m) \langle nlm|H_1|nl'm'\rangle = 0 \quad . \quad (12.7b)$$

Auch für die später einzuführenden Zustände $|njj_zls\rangle$ verschwinden die nicht-diagonalen Matrixelemente von H_1 .

12.2 Spin-Bahn-Kopplung

Aus der relativistischen Dirac-Gleichung folgt die Spin-Bahn-Kopplung

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r) \quad , \quad (12.8)$$

wo $V(r) = e\Phi(r)$ die potentielle Energie im elektrostatischen Potential $\Phi(r)$ des Kerns ist. Zum heuristischen Verständnis von (12.8) bemerken wir: Das elektrische Feld des Kerns ist $\mathbf{E} = -\vec{\nabla}\Phi = -(\mathbf{x}/r)d\Phi/dr$. Im Ruhesystem des Elektrons kreist das Proton um das Elektron, und jenes spürt ein Magnetfeld $\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \mathbf{E}/c$.

Die Energie des magnetischen Moments des Elektrons ist dann

$$\begin{aligned} -\frac{e}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} &= -\frac{e}{mc^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{x}) \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \Phi(r) \\ &= \frac{1}{m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r) \quad . \end{aligned} \quad (12.9)$$

Dieses Resultat ist jedoch gegenüber (12.8) um einen Faktor 2 zu groß. Die Diskrepanz entsteht, weil das Ruhesystem des Elektrons kein Inertialsystem ist. Berücksichtigt man den Effekt der Thomas-Präzession¹, ergibt sich ein kinematischer Zusatzterm, der zusammen mit (12.9) das richtige Ergebnis (12.8) liefert.

Für das Wasserstoffatom ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{Ze^2}{r^3} \quad . \quad (12.10)$$

Nun erweist es sich als zweckmäßig, den in Abschn. 10.3 studierten Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (12.11)$$

zu verwenden und

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (12.12)$$

in (12.10) einzusetzen. Die Zustände $|l \pm 1/2, m_j, l\rangle$ diagonalisieren den Operator $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l^2 + 2l + 3/4 - 3/4 - l^2 - l \\ l^2 - 1/4 - 3/4 - l^2 - l \end{pmatrix} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l \\ -l - 1 \end{pmatrix} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \quad . \end{aligned} \quad (12.13)$$

¹ z.B.: J.D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik* (de Gruyter, Berlin 1981) S. 644ff.

Wegen des Spin-Bahn-Terms H_2 im Gesamt-Hamilton-Operator

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3$$

kommutiert L_z nicht mit H . Also bilden $H, \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z$ keinen vollständigen Satz von Operatoren. Vielmehr sind nun die Operatoren $H, \mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2$ ein vollständiger Satz, und die Eigenfunktionen können durch deren Eigenwerte charakterisiert werden.

Die richtigen Ausgangszustände für die Störungstheorie sind deshalb

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l \rangle \\ = R_{nl}(r) \left(\alpha_{\pm} Y_{lm_j-1/2}(\vartheta, \varphi) | \uparrow \rangle + \beta_{\pm} Y_{lm_j+1/2}(\vartheta, \varphi) | \downarrow \rangle \right) . \end{aligned} \quad (12.14)$$

Die Koeffizienten α_{\pm} und β_{\pm} sind in (10.28) definiert. Die Zustände (12.14) sind Eigenzustände von H_0 mit Energieeigenwerten E_n , die $2n^2$ -fach entartet sind, jedoch verschwinden alle nichtdiagonalen Matrixelemente des Stör-Hamilton-Operators $H_1 + H_2 + H_3$.

Die störungstheoretische Korrektur 1. Ordnung ergibt

$$\langle H_2 \rangle_{n, j=l \pm 1/2, l, m_j} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l \\ -l-1 \end{pmatrix} Z e_0^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} . \quad (12.15)$$

Setzen wir

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{a^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} = \frac{m^3 c^3 \alpha^3 Z^3}{\hbar^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (12.16)$$

ein:

$$\langle H_2 \rangle_{n, j=l \pm 1/2, l} = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} \begin{pmatrix} l \\ -l-1 \end{pmatrix} . \quad (12.17)$$

Zusammen mit dem Term, der sich aus der relativistischen kinetischen Energie ergab:

$$\langle H_1 + H_2 \rangle_{n, j=l \pm 1/2, l} = \frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right\} . \quad (12.18)$$

Bemerkung:

Die Zustände mit $l = 0$ bedürfen einer weiteren Diskussion. $\langle 1/r^3 \rangle \sim 1/l$ divergiert für $l = 0$. Wegen des Faktors l im Matrixelement von $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ trat diese Divergenz nicht in Erscheinung. Wenn man statt des Coulomb-Potentials einen ausgedehnten Kern zugrundelegt, ist $\langle (1/r) \cdot dV/dr \rangle$ nicht mehr singular für $l = 0$, d.h.

$$\langle H_2 \rangle_{n, j=1/2, l=0} = 0 . \quad (12.19)$$

Gleichung (12.18) gilt also nur für $l \geq 1$.

12.3 Darwin-Term

Aus der Dirac-Gleichung ergibt sich noch ein weiterer Korrekturterm, der sogenannte Darwin-Term, mit der Kernladungsdichte $Q_{\text{Kern}}(\mathbf{x})$:

$$H_3 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \vec{\nabla}^2 V = -\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} (4\pi\epsilon Q_{\text{Kern}}(\mathbf{x})) = \frac{\pi\hbar^2 Z e_0^2}{2m^2c^2} \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \quad (12.20)$$

Dieser Term kann aus der „Zitterbewegung“ des Elektrons verstanden werden. Nach der relativistischen Theorie schwankt die Position eines lokalisierten Elektrons mit

$$\delta r = \frac{\hbar}{mc} = \lambda_c \quad .$$

Das Elektron spürt deshalb im Mittel ein Potential

$$\begin{aligned} \langle V(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) \rangle &= V(\mathbf{x}) + \langle \delta\mathbf{x} \vec{\nabla} V \rangle + \frac{1}{2} \langle (\delta\mathbf{x} \vec{\nabla})(\delta\mathbf{x} \vec{\nabla}) V(\mathbf{x}) \rangle \\ &= V(\mathbf{x}) + \frac{1}{6} (\delta r)^2 \vec{\nabla}^2 V(\mathbf{x}) \quad . \end{aligned} \quad (12.21)$$

Die so berechnete Korrektur ist in qualitativer Übereinstimmung in Gestalt, Vorzeichen und Größe mit dem Darwin-Term (12.20).

Wegen der δ -Funktion ergibt sich nur für s -Wellenzustände ein Beitrag

$$\langle H_3 \rangle_{n,j,l} = \frac{\pi\hbar^2 Z e_0^2}{2m^2c^2} |\psi_{nl}(0)|^2 = \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^3} \delta_{l,0} \quad (12.22)$$

$\langle H_3 \rangle$ ist formal identisch mit $\langle H_2 \rangle_{n,j=1/2,l=0}$ aus (12.17).

Wir haben somit für die Energieverschiebung durch alle drei relativistischen Korrekturen das Ergebnis

$$\Delta E_{n,j=l \pm 1/2,l} = \frac{\text{Ry } Z^2}{n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right\} \quad (12.23)$$

in erster Ordnung Störungstheorie. Formal identische Formeln wurden von Sommerfeld aufgrund der alten Quantentheorie nur mit dem p^4 -Term aufgestellt. Tatsächlich geben jedoch drei Effekte Anlaß zu dieser Korrektur.

Wir verwenden im folgenden für ein Niveau mit dem Spin s , Bahndrehimpuls L und Gesamtdrehimpuls j die spektroskopische Bezeichnung $2s+1L_j$. Im Wasserstoffatom ist $2s+1=2$. Abbildung 12.1 zeigt die Verschiebung der Niveaus (kinetische relativistische Energie kleiner als Null) und Aufspaltung der Niveaus mit $l \geq 1$ in $j = l \pm 1/2$ (Spin-Bahn-Kopplung größer als Null für $j = l + 1/2$, kleiner als Null für $j = l - 1/2$).

Die Niveaus $2S_{1/2}$ und $2P_{1/2}$ sind noch immer entartet. Dies bleibt in der Dirac-Theorie exakt in jeder Ordnung in α gültig. Die Feinstruktur-Aufspaltung zwischen $2^2P_{1/2}$ und $2^2S_{1/2}$ einerseits und $2^2P_{3/2}$ andererseits beträgt 0.45×10^{-4} eV bzw. 1.09×10^4 MHz.

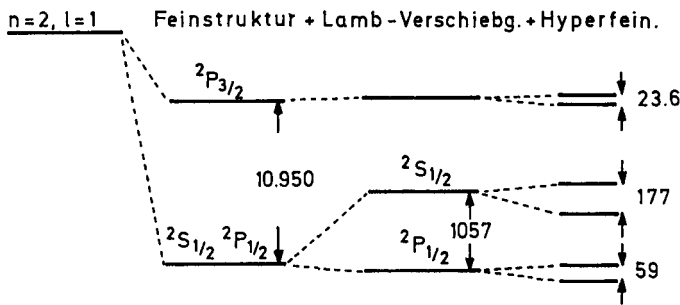


Abb. 12.1. Die Aufspaltung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms aufgrund der relativistischen Korrekturen, der Lamb-Verschiebung und der Hyperfeinstruktur

An dieser Stelle tragen wir die Berechnung der Mittelwerte (12.4a,b) und (12.16) nach. Man könnte diese unter Verwendung der Laguerre-Polynome direkt, aber umständlich, ausrechnen. Wir bedienen uns hier stattdessen algebraischer Methoden².

Zur Berechnung von $\langle 1/r \rangle$ benützen wir den *Virialsatz* für den Hamilton-Operator $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{x})$, den wir nun beweisen. Wir gehen aus von

$$[H, \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}] = -i\hbar \left(\frac{\mathbf{p}^2}{m} - \mathbf{x} \cdot \vec{\nabla} V(\mathbf{x}) \right) \quad (12.24)$$

Da für Eigenzustände $|\psi\rangle$ des Hamilton-Operators $\langle \psi | [H, \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}] | \psi \rangle = 0$ ist, folgt der *Virialsatz*

$$\left\langle \psi \left| \frac{\mathbf{p}^2}{m} \right| \psi \right\rangle - \langle \psi | \mathbf{x} \cdot \vec{\nabla} V(\mathbf{x}) | \psi \rangle = 0 \quad (12.25)$$

Für das Coulomb-Potential spezialisiert sich (12.25) auf

$$2\langle \psi | H | \psi \rangle + \left\langle \psi \left| \frac{Ze^2}{r} \right| \psi \right\rangle = 0 \quad (12.26)$$

oder $2E_n = -Ze^2 \langle \psi | 1/r | \psi \rangle$, woraus folgt

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{Z}{an^2} \quad (12.4a)$$

Für die restlichen Mittelwerte schreiben wir

$$\left\langle \frac{1}{r^k} \right\rangle_{nl} = \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^k} R_{nl}^2 = \left(u_{nl}, \frac{1}{r^k} u_{nl} \right) \quad (12.27)$$

² R. Becker, F. Sauter: *Theorie der Elektrizität*, Bd. 2 (Teubner, Stuttgart 1970)

und stellen die radiale Schrödinger-Gleichung (6.11) in der dimensionslosen Variable $y = r/a$ dar

$$Hu(y) = \varepsilon u(y) \quad (12.28)$$

mit $\varepsilon = -Z^2/(N+l+1)^2$ und

$$H = -\frac{d^2}{dy^2} + \frac{l(l+1)}{y^2} - \frac{2Z}{y} \quad (12.29)$$

Nun leiten wir die Schrödinger-Gleichung (12.28) nach l ab

$$\frac{\partial H}{\partial l} u + H \frac{\partial u}{\partial l} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} u + \varepsilon \frac{\partial u}{\partial l}$$

und bilden das Skalarprodukt mit u

$$\left(u, \frac{\partial H}{\partial l} u \right) + \left(u, H \frac{\partial u}{\partial l} \right) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} + \varepsilon \left(u, \frac{\partial u}{\partial l} \right) \quad (12.30)$$

Setzen wir darin

$$\left(u, H \frac{\partial u}{\partial l} \right) = \left(Hu, \frac{\partial u}{\partial l} \right) = \varepsilon \left(u, \frac{\partial u}{\partial l} \right) \quad (12.31)$$

ein, dann wird aus (12.30)

$$\left(u, \frac{\partial H}{\partial l} u \right) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} \quad (12.32)$$

Mit

$$\frac{\partial H}{\partial l} = \frac{2l+1}{y^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} = \frac{2Z^2}{n^3}$$

folgt aus (12.32)

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3 a^2} \quad (12.4b)$$

Schließlich differenzieren wir die Schrödinger-Gleichung nach y :

$$\frac{\partial H}{\partial y} u + H \frac{\partial u}{\partial y} = \varepsilon \frac{\partial u}{\partial y}$$

Das Skalarprodukt mit u ist

$$\left(u, \frac{\partial H}{\partial y} u \right) + \left(u, H \frac{\partial u}{\partial y} \right) = \varepsilon \left(u, \frac{\partial u}{\partial y} \right)$$

und ergibt mit (12.28)

$$\left(u, \frac{\partial H}{\partial y} u \right) = 0 \quad . \quad (12.33)$$

Nun ist

$$\frac{\partial H}{\partial y} = -\frac{2l(l+1)}{y^3} + \frac{2Z}{y^2} \quad ,$$

was eingesetzt in (12.33) zusammen mit (12.4b)

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nlm} = \frac{2Z^3}{l(l+1)(2l+1)n^3 a^3} \quad (12.16)$$

ergibt.

12.4 Weitere Korrekturen

12.4.1 Lamb-Verschiebung

Durch die Nullpunktschwankungen des quantisierten elektromagnetischen Feldes kommt es zu einer Verschiebung der Position des Elektrons, die zu einem Störterm von der Struktur des Darwin-Terms Anlaß gibt, wobei hier

$$\langle (\delta \mathbf{x})^2 \rangle \approx \frac{2\alpha}{\pi} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \log \frac{1}{\alpha Z} \quad (12.34)$$

$$\Delta E_{\text{Lamb}} \approx \frac{4}{3\pi} \frac{mc^2 Z^4 \alpha^5}{n^3} \log \frac{1}{\alpha Z} \delta_{l,0} \quad . \quad (12.35)$$

Diese grobe Rechnung ergibt für Wasserstoff eine Verschiebung $\Delta \approx 660$ MHz von $2S_{1/2}$ gegen $2P_{1/2}$. Die beobachtete Verschiebung ist 1057.862 ± 0.020 MHz³. Die komplette Theorie der strahlungstheoretischen Korrekturen ergibt 1057.864 ± 0.014 MHz⁴. Gegenüber dem Darwin-Term sind die Strahlungskorrekturen um einen Faktor $\alpha \log 1/\alpha$ kleiner. Die Strahlungskorrekturen enthalten auch $\alpha(Z\alpha)^4$ -Terme, die numerisch etwas kleiner sind, und Verschiebungen der Niveaus $l \neq 0$.

12.4.2 Hyperfeinstruktur

Der Kern-Spin \mathbf{I} führt zum magnetischen Moment des Kerns

$$\mathbf{M} = \frac{Ze_0 g_K}{2M_K c} \mathbf{I} \quad , \quad (12.36)$$

³ W.E. Lamb, Jr., R.C. Retherford: Phys. Rev. **72**, 241 (1947)

⁴ Siehe z.B. C. Itzykson, J.-B. Zuber: *Quantum Field Theory* (McGraw Hill, New York 1980) S. 359, 80

das ein Vektorpotential

$$\mathbf{A} = -\mathbf{M} \times \vec{\nabla}(1/r) = \mathbf{M} \times \mathbf{x} \frac{1}{r^3} \quad (12.37a)$$

und ein Magnetfeld

$$\mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A} = - \left\{ \mathbf{M} \vec{\nabla}^2 \frac{1}{r} - \vec{\nabla}(\mathbf{M} \cdot \vec{\nabla}) \frac{1}{r} \right\} \quad (12.37b)$$

erzeugt.

Wir betrachten zunächst nur s -Elektronen. Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektrons mit dem Feld des Kerns \mathbf{B} ergibt die Hyperfeinwechselwirkung

$$H_{\text{Hyp}} = \frac{e_0}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = \frac{Ze_0^2 g_K}{2mM_K c^2} \mathbf{S} \left[-\mathbf{I} \vec{\nabla}^2 \frac{1}{r} + \vec{\nabla}(\mathbf{I} \cdot \vec{\nabla}) \frac{1}{r} \right] \quad (12.38)$$

Da $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta^{(3)}(\mathbf{x})$ und

$$\int d^3x \left[\vec{\nabla}(\mathbf{I} \cdot \vec{\nabla}) \frac{1}{r} \right] (\psi_{n,0}(r))^2 = \frac{\mathbf{I}}{3} \int d^3x \left(\vec{\nabla}^2 \frac{1}{r} \right) (\psi_{n,0}(r))^2$$

für (radialsymmetrische) s -Wellenfunktionen, ergibt sich als erster Schritt für die Störungstheorie 1. Ordnung der räumliche Erwartungswert im Zustand $|n, j = 1/2, l = 0\rangle$ als

$$\left\langle H_{\text{Hyp}} \right\rangle_{n,1/2,0} = \frac{4}{3} g_K \frac{m}{M_K} (Z\alpha)^4 mc^2 \frac{1}{n^3} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{\hbar^2} \quad (12.39)$$

Der Vergleich mit (12.22) zeigt, daß $\langle H_{\text{Hyp}} \rangle$ um den Faktor m/M_K kleiner als die Feinstruktur ist. Es bleibt noch der Erwartungswert bezüglich der Spin-Freiheitsgrade zu bilden.

Analog zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des Elektrons, den wir bei der Spin-Bahn-Kopplung eingeführt haben, um $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ zu diagonalisieren, führen wir jetzt den Gesamtspin \mathbf{F} ein

$$\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I} \quad .$$

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} &= \frac{1}{2\hbar^2} (\mathbf{F}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{I}^2) = \frac{1}{2} [F(F+1) - \frac{3}{4} - I(I+1)] \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2} I & \text{für } F = I + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} (-I - 1) & \text{für } F = I - \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

Für das Wasserstoffatom haben wir $g_K = g_P = 5.56$ und $I = 1/2$. Die s -Wellenzustände im Wasserstoffatom befinden sich also entweder in einem Sin-

gulettzustand ($F = 0$, Grundzustand) oder in einem Triplettzustand ($F = 1$, angeregter Zustand).

Die Aufspaltung im n -ten Niveau beträgt also für s -Elektronen

$$\Delta E_{n,0}^{\text{Hyp}} = \frac{4}{3} g_K \frac{m}{M_K} (Z\alpha)^4 \frac{mc^2}{n^3} \frac{(2I+1)}{2}$$

$$\Delta E_{n,0}^{\text{Hyp}} \text{ (H-Atom, } s\text{-Elektron)} = \frac{4}{3} 5.56 \frac{1}{1840} \frac{1}{(137)^4} \frac{mc^2}{n^3} \quad . \quad (12.40)$$

Für die verschiedenen Niveaus ergibt sich:

$$1S_{1/2} : \quad \nu = 1420 \text{ MHz} \quad ; \quad \lambda = 21.4 \text{ cm}$$

$$2S_{1/2} : \quad \nu = \frac{1}{8} \times 1420 \text{ MHz} = 177 \text{ MHz}$$

$$2P_{1/2} : \quad \nu = \frac{1}{24} \times 1420 \text{ MHz} = 59 \text{ MHz} \quad .$$

Die 21-cm-Strahlung ist für die Astronomie sehr wichtig. Aus ihrer Intensität, Doppler-Verbreiterung und -Verschiebung ergeben sich Informationen über Dichte, Temperatur und Bewegung von interstellaren und intergalaktischen Wasserstoffwolken. Durch die Hyperfeinwechselwirkung werden alle Niveaus im Wasserstoff in Dubletts aufgespalten.

Hyperfeinwechselwirkung einschließlich des Bahnanteils

Wir gehen wieder von den Gleichungen (12.36) und (12.37a,b) aus. Die Wechselwirkung des Bahn-Moments des Elektrons mit dem magnetischen Moment des Kerns ist

$$H_{\text{Bahn}} = \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} = -\frac{e}{mc} \frac{M}{r^3} \cdot \mathbf{x} \times \mathbf{p} = -\frac{e}{mc} \frac{1}{r^3} \mathbf{M} \cdot \mathbf{L} \quad .$$

Unter Verwendung von

$$\mathbf{B} = - \left\{ M \delta^{(3)}(\mathbf{x}) (-4\pi) + \frac{M}{r^3} - \frac{3(\mathbf{M} \cdot \mathbf{x}) \mathbf{x}}{r^5} \right\}$$

ergibt sich für die gesamte Hyperfeinwechselwirkung⁵

$$H_{\text{Hyp}} = H_{\text{Bahn}} + \frac{e_0}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad \text{schließlich}$$

$$H_{\text{Hyp}} = \frac{Z e_0^2 g_K}{2 M_K m c^2} \times \left[\frac{1}{r^3} \mathbf{I} \cdot \mathbf{L} + \frac{8\pi}{3} \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} + \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{x})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{x})}{r^5} \right] \quad . \quad (12.41)$$

⁵ H.A. Bethe, E.E. Salpeter: *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer, Berlin, Heidelberg 1957). Die Messung der Hyperfeinaufspaltung erlaubt die Bestimmung von I und g_K .

13. Atome mit mehreren Elektronen

13.1 Identische Teilchen

13.1.1 Bosonen und Fermionen

Wir betrachten N identische Teilchen (z.B. Elektronen, π -Mesonen). Der Hamilton-Operator

$$H = H(1, 2, \dots, N) \quad (13.1)$$

ist symmetrisch in den Variablen $1, 2, \dots$. Hier beinhaltet $1 \equiv \mathbf{x}_1, \chi_1$ Orts- und Spin-Freiheitsgrad. Ebenso schreiben wir eine Wellenfunktion in der Form

$$\psi = \psi(1, 2, \dots, N) \quad .$$

Der Permutationsoperator P_{ij} vertauscht $i \leftrightarrow j$; seine Wirkung auf eine beliebige N -Teilchen-Wellenfunktion ist

$$P_{ij}\psi(\dots i, \dots, j \dots) = \psi(\dots j, \dots, i \dots) \quad . \quad (13.2)$$

Da $P_{ij}^2 = 1$ ist, hat P_{ij} die Eigenwerte ± 1 . Wegen der Symmetrie des Hamilton-Operators gilt für jedes Element P der Permutationsgruppe

$$PH = HP \quad . \quad (13.3)$$

Anmerkung: Jedes Element P kann als Produkt von Transpositionen P_{ij} dargestellt werden. Ein Element P heißt gerade (ungerade), wenn die Zahl der P_{ij} gerade (ungerade) ist.

Sei $\psi(1, \dots, N)$ Eigenfunktion von H mit Eigenwert E , dann gilt dies auch für $P\psi(1, \dots, N)$.

Beweis: $H\psi = E\psi \rightarrow HP\psi = PH\psi = EP\psi$.

Für jeden symmetrischen Operator $S(1, \dots, N)$ gilt entsprechend (13.3)

$$[P, S] = 0 \quad \text{und}$$

$$\langle P\psi | S | P\psi \rangle = \langle \psi | P^T S P | \psi \rangle = \langle \psi | P^T P S | \psi \rangle = \langle \psi | S | \psi \rangle \quad .$$

Der Erwartungswert und allgemeiner die Matrixelemente in Zuständen ψ und $P\psi$ eines symmetrischen Operators S sind gleich. Da identische Teilchen von

jeder Einwirkung gleichartig beeinflusst werden, sind alle physikalischen Operatoren symmetrisch und es sind somit die Zustände

$$\psi(1, \dots, N) \quad \text{und} \quad P\psi(1, \dots, N)$$

nicht voneinander zu unterscheiden. Es erhebt sich nun die Frage, ob dennoch alle diese Zustände in der Natur realisiert sind. Aus ästhetischen Erwägungen könnte man vermuten, daß die *vollkommen symmetrischen* und die *vollkommen antisymmetrischen* Zustände eine ausgezeichnete Position einnehmen. Diese sind definiert durch:

$$P_{ij}\psi(\dots i, \dots, j \dots) = \pm \psi(\dots i, \dots, j \dots) \quad (13.4)$$

für alle P_{ij} , z.B. für zwei Teilchen:

$$\psi_s(1, 2) = \psi(1, 2) + \psi(2, 1) \quad , \quad \psi_a(1, 2) = \psi(1, 2) - \psi(2, 1) \quad . \quad (13.5)$$

Ein vollkommen (anti)symmetrischer Zustand bleibt dies für alle Zeiten. (Störung $V : \psi \rightarrow V\psi \quad PV\psi = VP\psi = \pm V\psi$.)

Der experimentelle Befund besagt, daß es zwei Sorten von Teilchen, *Bosonen* und *Fermionen* gibt, deren Zustände vollkommen symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind. Fermionen haben halbzahligen, Bosonen ganzzahligen Spin. Dieser Zusammenhang zwischen Spin und Symmetrie folgt in der Quantenfeldtheorie aus dem Spin-Statistik-Theorem. Bedeutende Konsequenzen dieser beiden Symmetrien der Vielteilchenphysik sind die Fermi-Dirac-Statistik und Bose-Einstein-Statistik.

Fermionen	Bosonen
Leptonen ν_e, ν_μ, ν_τ	Mesonen $\pi, K, \rho, \omega, \dots$
e, μ, τ	Photon γ
Baryonen p, n	
$\Lambda, \Sigma, \Xi, \Omega, \dots$	

Die Hadronen, also Baryonen und Mesonen, sind aus Quarks zusammengesetzt. Die fundamentalen Teilchen auf dieser Ebene sind (siehe auch Tabelle 13.1)

Leptonen	Yang-Mills-Eichbosonen ¹
Quarks	Higgs-Bosonen

Aus $P_{ij}\psi(ij) = \psi(ji) = -\psi(ij)$ folgt für Fermionen

$$\psi(\dots, \mathbf{x}\sigma, \dots, \mathbf{x}\sigma, \dots) = 0 \quad . \quad (13.6)$$

¹ Die Yang-Mills-Eichbosonen der elektroschwachen Wechselwirkung sind W^+, W^-, Z^0 und das Photon γ , und die der starken Wechselwirkung die Gluonen.

Tabelle 13.1. Die fundamentalen Fermionen

Ladung	Leptonen-Dubletts		Antileptonen-Dubletts		Ladung
0	Elektron-Neutrino	ν_e	$\bar{\nu}_e$	Elektron-Antineutrino	0
-1	Elektron	e^-	e^+	Positron	+1
0	Myon-Neutrino	ν_μ	$\bar{\nu}_\mu$	Myon-Antineutrino	0
-1	Myon	μ^-	μ^+	Anti-Myon	+1
0	Tau-Neutrino	ν_τ	$\bar{\nu}_\tau$	Tau-Antineutrino	0
-1	Tau	τ^-	τ^+	Anti-Tau	+1

Ladung	Quark-Dubletts		Antiquark-Dubletts		Ladung
+2/3	up-Quark	u	\bar{u}	up-Antiquark	-2/3
-1/3	down-Quark	d	\bar{d}	down-Antiquark	+1/3
+2/3	charm-Quark	c	\bar{c}	charm-Antiquark	-2/3
-1/3	strange-Quark	s	\bar{s}	strange-Antiquark	+1/3
+2/3	top-Quark (truth) (?)	t	\bar{t}	top-Antiquark (?)	-2/3
-1/3	bottom-Quark (beauty)	b	\bar{b}	bottom-Antiquark	+1/3

Zwei Fermionen im gleichen Spin-Zustand können sich nicht am selben Ort aufhalten. Dies ist das *Pauli-Verbot*².

Anmerkung: Die vollkommen symmetrischen und die vollkommen antisymmetrischen N -Teilchen-Zustände bilden die Basis zweier eindimensionaler Darstellungen der Permutationsgruppe S_N . Dies sieht man aus (13.4) und der Darstellbarkeit aller Permutationen durch Produkte von Transpositionen. Da die P_{ij} für mehr als zwei Teilchen nicht alle miteinander kommutieren, gibt es auch Wellenfunktionen, für die nicht alle P_{ij} diagonal sind. Diese sind Basisfunktionen zu höherdimensionalen Darstellungen der Permutationsgruppe. In der Natur sind diese Zustände nicht realisiert³.

13.1.2 Nicht wechselwirkende Teilchen

Für N identische nicht wechselwirkende Teilchen ist der Hamilton-Operator

$$H = \sum_{i=1}^N H(i) \tag{13.7}$$

die Summe aus N identischen Einteilchen-Hamilton-Operatoren $H(i)$. Aus den Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

² W. Pauli: Z. Phys. **31**, 765 (1925)

³ A.M.L. Messiah, O.W. Greenberg: Phys. Rev. **136**, B 248 (1964), **138**, B 1155 (1965)

$$H(i)\varphi_{\alpha_i}(i) = E_{\alpha_i}\varphi_{\alpha_i}(i) \quad , \quad (13.8)$$

wo α_i die Einteilchen-Zustände numeriert, bilden wir zunächst die Produktzustände

$$\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2)\dots\varphi_{\alpha_N}(N) \quad , \quad (13.9)$$

die Eigenzustände von H mit dem Energieeigenwert

$$E = E_{\alpha_1} + \dots + E_{\alpha_N} \quad (13.10)$$

sind. Die Zustände (13.9) sind i.a. weder symmetrisch noch antisymmetrisch. Diese wollen wir nun konstruieren.

Für Fermionen

Für zwei Teilchen ist der antisymmetrische Zustand

$$\psi_{\mathbf{a}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) - \varphi_{\alpha_2}(1)\varphi_{\alpha_1}(2)) \quad , \quad (13.11)$$

und allgemein für N Teilchen

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{a}}(1, \dots, N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \varphi_{\alpha_1}(1) \dots \varphi_{\alpha_N}(N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} . \end{aligned} \quad (13.12)$$

Man nennt diese Determinante von Einteilchenzuständen *Slater-Determinante*. Die Antisymmetrie von (13.12) ist unmittelbar ersichtlich, da die Vertauschung von zwei Spalten der Determinante -1 gibt. Der Normierungsfaktor ist $1/\sqrt{N!}$, weil (13.12) aus $N!$ zueinander orthogonalen Summanden besteht. $(-1)^P = \pm 1$ für gerade (ungerade) Permutationen. Es ist $\psi_{\mathbf{a}}(1, \dots, N) = 0$ für $\varphi_{\alpha_i} = \varphi_{\alpha_j}$. Kein Zustand darf mehrfach besetzt sein (Pauli-Verbot).

Für Bosonen

$$\psi_{\mathbf{s}}(1, \dots, N) = \sqrt{\frac{N_1!N_2!\dots}{N!}} \sum_{P'} P' \varphi_{\alpha_1}(1) \dots \varphi_{\alpha_N}(N) \quad (13.13)$$

N_1 ist die Vielfachheit von α_1 usw. Die Summe $\sum_{P'}$ erstreckt sich nur über Permutationen die zu unterschiedlichen Termen führen und enthält $N!/N_1!N_2!\dots$ verschiedene Terme.

Freie Teilchen in einem Volumen

N wechselwirkungsfreie Teilchen seien in ein Volumen $V = L^3$ eingeschlossen. Die 1-Teilchen-Wellenfunktionen für freie Teilchen sind ebene Wellen

$$\psi_{\mathbf{p}} \sim e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}/\hbar}$$

$$E_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad ; \quad E = \sum_1^N \frac{p_i^2}{2m} \quad . \quad (13.14)$$

Wählt man periodische Randbedingungen, so erhält man folgende diskrete Impulswerte

$$\mathbf{p} = \hbar \frac{2\pi}{L} (n_1, n_2, n_3) \quad ; \quad n_i \text{ ganz} \quad .$$

Der Grundzustand von N *Bosonen* ist gegeben durch

$$\mathbf{p}_i = 0 \quad (13.15)$$

für alle N Teilchen und die Gesamtenergie ist $E = 0$.

Fermionen unterliegen dem Pauli-Verbot. Demnach kann jeder Impulszustand nur zweifach besetzt werden ($s_z = \pm \hbar/2$). Den Grundzustand erhält man, wenn man die N Fermionen nacheinander auf die jeweils niedrigsten Zustände setzt. Die besetzten Zustände liegen wegen (13.14) innerhalb einer Kugel im Impulsraum

$$|\mathbf{p}_i| \leq p_F \quad , \quad (13.16)$$

der Fermi-Kugel (Abb. 13.1), deren Radius wir mit p_F bezeichnen.

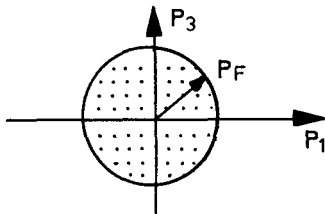


Abb.13.1. Fermi-Kugel – Die diskreten Impulswerte haben Abstand $2\pi\hbar/L$

Die Zahl der Zustände innerhalb der Fermi-Kugel ist gegeben durch

$$2 \cdot \frac{4\pi(p_F/\hbar)^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{(p_F/\hbar)^3}{3\pi^2} L^3 = N \quad .$$

Daraus folgt für die Teilchendichte $n = N/L^3$

$$n = \frac{(p_F/\hbar)^3}{3\pi^2} \quad . \quad (13.17)$$

Die Grundzustandsenergie erhält man durch Aufsummation der Einteilchenenergien

$$E = 2 \sum_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = 2 \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_0^{p_F} d^3p \frac{p^2}{2m} = N \cdot \frac{3}{5} \varepsilon_F \quad . \quad (13.18)$$

Man nennt $\varepsilon_F = p_F^2/2m$ Fermi-Energie und p_F Fermi-Impuls.

Der entscheidende Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen, der sich für freie (= nicht wechselwirkende) Teilchen in (13.15) und (13.16) äußert, führt zu charakteristischen Unterschieden im Tieftemperaturverhalten derartiger Teilchen. (Bose-Einstein-Kondensation – lineare spezifische Wärme etc.)

Anmerkungen: (i) Zunächst zu den Randbedingungen: In der Abzählung der Zustände haben wir periodische Randbedingungen $\psi_p(x+L) = \psi_p(x)$ verwendet. Wenn wir stattdessen unendlich hohe Wände annehmen, sind die Wellenfunktionen

$$\psi_{p'} = \sin \frac{p'}{\hbar} x \quad , \quad \frac{p'}{\hbar} = \frac{\pi}{L} k \quad , \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

Diese Impulswerte sind äquivalent zu

$$\frac{p'}{\hbar} = \begin{cases} \frac{2\pi}{L} n & \text{für positive } n \\ \frac{2\pi}{L} n - \frac{\pi}{L} & \text{für negative } n \end{cases}$$

Die Dichte der Impulswerte für diese beiden Randbedingungen ist also die gleiche.

(ii) Nun betrachten wir eindimensionale Bosonen in einem Ring mit Umfang L , so daß $0 \leq \varphi < L$. Ist der Zustand $\psi = 1/\sqrt{L}$ überhaupt mit den Unschärferelationen verträglich?

Für diesen Zustand ist

$$\langle \psi | p_\varphi | \psi \rangle = \langle \psi | p_\varphi^2 | \psi \rangle = 0 \quad ,$$

wobei $p_\varphi = (\hbar/i) \cdot \partial/\partial\varphi$, also $\Delta p_\varphi = 0$, während $\langle \varphi \rangle = L/2$, $\langle \varphi^2 \rangle = L^2/3$ somit

$$\Delta\varphi\Delta p_\varphi = 0 \quad .$$

Der scheinbare Widerspruch mit der Unschärferelation klärt sich wie folgt: $(\hbar/i) \cdot \partial/\partial\varphi$ ist im Raum der periodischen Funktionen $e^{i\varphi k}$, $k = 2\pi/L$ ein hermitescher Operator. Der Operator φ führt jedoch aus dem Raum dieser Funktionen hinaus

$$\varphi e^{i\varphi k} \Big|_0 \neq \varphi e^{i\varphi k} \Big|_L$$

und für derartige Funktionen ist $(\hbar/i) \cdot \partial/\partial\varphi$ nicht hermitesch. Deshalb gilt für φ und $(\hbar/i) \cdot \partial/\partial\varphi$ der Beweis der Unschärferelation nicht.

Zusammengesetzte Teilchen

Beispiel H-Atom: Ein H-Atom besteht aus 2 Fermionen, einem Proton p und einem Elektron e . Um zu sehen, ob das H-Atom ein Fermion oder ein Boson ist, untersuchen wir die Wellenfunktionen $\psi(p_1, e_1; p_2, e_2)$ zweier H-Atome unter Vertauschung. Da p und e Fermionen sind, gilt:

$$\psi(p_1, e_1; p_2, e_2) = -\psi(p_2, e_1; p_1, e_2) = \psi(p_2, e_2; p_1, e_1) \quad .$$

Demnach ist das H-Atom ein Boson.

Allgemein gilt: Wenn die Zahl der Fermionen in einem zusammengesetzten Teilchen ungerade ist, so ist dieses ein Fermion, andernfalls ein Boson. Z.B.: Baryonen bestehen aus 3 Quarks und sind deshalb Fermionen, Mesonen bestehen aus 2 Quarks und sind deshalb Bosonen. ${}^3\text{He}$ ist ein Fermion, ${}^4\text{He}$ ein Boson.

13.2 Helium

In diesem Abschnitt wird das einfachste Mehrelektronenatom behandelt, bestehend aus zwei Elektronen im Feld eines Kerns der Kernladung Z . Für Helium ist $Z = 2$ und für H^- ist $Z = 1$. Vernachlässigt man vorerst die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Bewegung des Kerns ($m_{\text{Kern}} \gg m_{\text{Elektron}}$), so lautet der Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}_1^2 + \frac{1}{2m} \mathbf{p}_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad (13.19)$$

Wir führen die folgenden Abkürzungen ein

$$H = H(1) + H(2) + V \quad , \quad (13.19a)$$

$$H(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \quad ; \quad i = 1, 2 \quad (13.19b)$$

$$V = \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad .$$

Dabei ist $H(i)$ der Wasserstoff-Hamilton-Operator, d.h. für einen Kern mit Kernladung Z und nur einem Elektron, während V die elektrostatische Abstoßung der beiden Elektronen angibt.

13.2.1 Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Vernachlässigt man zunächst die elektrostatische Abstoßung der Elektronen untereinander, so ist H die Summe zweier Einteilchen-Hamilton-Operatoren. Dann sind die Produktzustände

$$|\psi\rangle = |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle$$

Eigenzustände von H , wobei die Zustände $|n_i l_i m_i\rangle$ Eigenzustände von $H(i)$ sind, d.h. Wasserstoffzustände zu $Z = 2$ (für He). Daher gilt

$$[H(1) + H(2)]|\psi\rangle = (E_{n_1} + E_{n_2})|\psi\rangle \quad \text{mit}$$

$$E_n = -Z^2 \text{Ry} \frac{1}{n^2} \quad (13.20)$$

und der Energie

$$E_{n_1 n_2}^0 \equiv E_{n_1} + E_{n_2} \quad . \quad (13.21)$$

In der Tabelle 13.2 sind einige Werte der Gesamtenergie für verschiedene Hauptquantenzahlen n_1 und n_2 angegeben (für $Z = 2$).

Tabelle 13.2. Energiewerte des He-Atoms für verschiedene n_1 , und n_2 , (13.21)

n_1	n_2	$E^0(\text{Ry})$	$E^0(\text{eV})$
1	1	-8	-108.8
1	2	-5	- 68.0
1	3		- 60.4
⋮	⋮	⋮	⋮
1	∞	-4	- 54.4
2	2	-2	- 27,2

Die Ionisierungsenergie für ein Helium-Atom im Grundzustand beträgt

$$E_{\text{Ion}}^0 = (E_1 + E_\infty) - 2E_1 = 4 \text{ Ry} \quad .$$

Der $(n_1, n_2) = (2, 2)$ -Zustand liegt in der Energie höher als der einfach ionisierte $(1, \infty)$ -Zustand und ist wie alle weiteren kein Bindungszustand. In den gebundenen, angeregten Zuständen hat eines der Elektronen die Hauptquantenzahl 1. Den $(2, 2)$ -Zustand sieht man jedoch als Resonanz im He^+ -e-Streuquerschnitt. Es ergibt sich also das folgende Energiespektrum der Abb. 13.2.

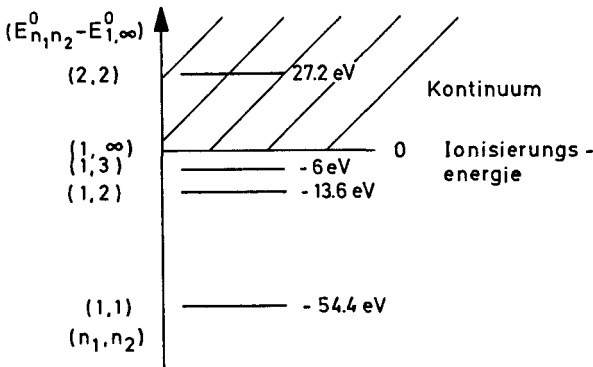


Abb.13.2. Energiespektrum von He unter Außerachtlassung der Wechselwirkung der Elektronen (schematisch)

Nun müssen wir das *Pauli-Prinzip* beachten, also die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion. Diese ist das Produkt der Ortsfunktion und des Spinzustandes $|S, m_s\rangle$. Die Spinzustände der beiden Elektronen sind die drei symmetrischen Triplettzustände und der antisymmetrische Singulettzustand. Entsprechend muß der Ortszustand eine antisymmetrische bzw. symmetrische Kombination der Ortseigenfunktionen $|n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle$ sein. Für diese beiden Klassen von Zuständen sind aus historischen Gründen die folgenden Bezeichnungen üblich:

Parahelium: Ortsfunktion symmetrisch, Spinsingulett (antisymmetrisch)

$$\begin{aligned}
 |0\rangle &= |100\rangle|100\rangle|0,0\rangle \\
 &\frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle|2lm\rangle + |2lm\rangle|100\rangle)|0,0\rangle \quad . \quad (13.22a) \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

Orthohelium: Ortsfunktion antisymmetrisch, Spintriplett (symmetrisch). Die Antisymmetrisierung von $|100\rangle|100\rangle$ ergibt Null, deshalb ist der niedrigste Spintriplettzustand

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle|2lm\rangle - |2lm\rangle|100\rangle)|1, m_s\rangle \quad . \quad (13.22b) \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

Anmerkung: Die beiden Slater-Determinanten

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle|2lm\rangle|\uparrow\uparrow\rangle - |2lm\rangle|100\rangle|\uparrow\uparrow\rangle) \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle|2lm\rangle|\uparrow\downarrow\rangle - |2lm\rangle|100\rangle|\uparrow\downarrow\rangle)$$

erfüllen ebenfalls das Pauli-Prinzip, sind aber nicht Eigenfunktionen des Gesamtspins. In diesen beiden entarteten Zuständen ist die Coulomb-Wechselwirkung V nicht diagonal. Hingegen verschwinden für entartete Eigenzustände des Gesamtspins (13.22a) und (13.22b) die nichtdiagonalen Matrixelemente von V . Deshalb sind (13.22a,b) als Ausgangszustände für die Störungstheorie geeignet.

13.2.2 Energieverschiebung durch die abstoßende Elektron-Elektron-Wechselwirkung

13.2.2.1 Grundzustand

Nun berücksichtigen wir die Coulomb-Abstoßung der Elektronen störungstheoretisch. Die Energieverschiebung ΔE im Grundzustand ergibt sich in 1. Ordnung Störungstheorie zu

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \langle 0|V|0\rangle = \langle 100|\langle 100|V|100\rangle|100\rangle \\
 &= e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{|\psi_{100}(\mathbf{x}_1)|^2 |\psi_{100}(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad . \quad (13.23)
 \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion ψ_{100} ist nach (6.43) gegeben durch

$$\psi_{100}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad .$$

Somit erhält man

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \left[\frac{(Z/a)^3}{\pi} \right]^2 e^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a} \\
 &\quad \times \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad . \quad (13.24)
 \end{aligned}$$

Unter Benutzung der Formel

$$\int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} = (4\pi)^2 \frac{1}{\max(r_1, r_2)}$$

erhält man das Endresultat

$$\Delta E = \frac{5}{4} \frac{Z e^2}{2a} = \frac{5}{4} Z \frac{m c^2 \alpha^2}{2} \quad (13.25)$$

$$\Delta E = 2.5 \text{ Ry} = 34 \text{ eV} \quad \text{für } Z = 2 \quad . \quad (13.26)$$

Die gesamte Grundzustandsenergie $E_{11} = E_{11}^0 + \Delta E$ ergibt sich zu

$$E_{11} = -74.8 \text{ eV} = -5.5 \text{ Ry} \quad , \quad (13.27a)$$

während der experimentelle Wert

$$(E_{11})_{\text{exp}} = -78.975 \text{ eV} = -5.807 \text{ Ry} \quad (13.27b)$$

ist.

13.2.2.2 Angeregte Zustände

Die Energieverschiebung $\Delta E_{nl}^{\text{s,t}}$ für angeregte Singulett- und Triplett-Zustände in 1. Ordnung Störungstheorie ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta E_{nl}^{\text{s,t}} &= \frac{1}{2} \int d^3 x_1 d^3 x_2 |\psi_{100}(\mathbf{x}_1) \psi_{nl0}(\mathbf{x}_2) \pm \psi_{nl0}(\mathbf{x}_1) \psi_{100}(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \\ &= e^2 \left[\int d^3 x_1 d^3 x_2 \frac{|\psi_{100}(\mathbf{x}_1)|^2 |\psi_{nl0}(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \right. \\ &\quad \left. \pm \int d^3 x_1 d^3 x_2 \frac{\psi_{100}^*(\mathbf{x}_1) \psi_{nl0}^*(\mathbf{x}_2) \psi_{100}(\mathbf{x}_2) \psi_{nl0}(\mathbf{x}_1)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \right] \\ &\equiv J_{nl} \pm K_{nl} \quad . \quad (13.28) \end{aligned}$$

Es genügt, $\Delta E_{nl}^{\text{s,t}}$ für $m = 0$ zu berechnen, da das Ergebnis wegen des verschwindenden Kommutators $[\mathbf{L}, 1/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|] = 0$ unabhängig von m ist, wo $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ der totale Bahndrehimpuls ist. Die beiden Terme in der Energieverschiebung J_{nl} und K_{nl} lassen sich folgendermaßen interpretieren: J_{nl} ist die elektrostatische Wechselwirkung der beiden Ladungsverteilungen $|\psi_{100}(\mathbf{x}_1)|^2$ und $|\psi_{nl0}(\mathbf{x}_2)|^2$ und natürlich positiv. K_{nl} ist der Austauschterm, der von der Antisymmetrisierung der Wellenfunktion herrührt.

Unter Verwendung von

$$2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 / \hbar^2 = S(S+1) - \frac{3}{2} = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{Triplett} \\ -\frac{3}{2} & \text{Singulett} \end{cases}$$

läßt sich die Energieverschiebung auch schreiben als

$$\Delta E_{nl}^{s,t} = J_{nl} - \frac{1}{2}(1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2)K_{nl} \quad (13.29)$$

Wegen des Pauli-Prinzips ist die Energieverschiebung vom Spin-Zustand abhängig. Diese effektive Spin-Spin-Wechselwirkung ist jedoch rein elektrostatischer Natur. Auch K_{nl} ist positiv, da die antisymmetrische Ortsfunktion wegen der kleineren Elektron-Elektron-Wechselwirkung niedrigere Energie haben muß. Dies muß man natürlich formal nachprüfen (siehe Anmerkung).

Anmerkung: Setzt man in (13.28)

$$|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^{-1} = \sum_{l'=0}^{\infty} P_{l'}(\cos \vartheta) \frac{\min(r_1, r_2)^{l'}}{\max(r_1, r_2)^{l'+1}} \quad \text{und}$$

$$P_{l'}(\cos \vartheta) = \frac{4\pi}{2l'+1} \sum_{m=-l'}^{l'} Y_{l'm}(\Omega_1) Y_{l'm}^*(\Omega_2)$$

ein, ergibt sich mit der Orthogonalitätsrelation für die Kugelflächenfunktionen

$$K_{nl} = \frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_2) R_{10}(r_2) R_{nl}(r_1) \frac{\min(r_1, r_2)^l}{\max(r_1, r_2)^{l+1}}$$

Da $R_{n,n-1}$ keinen Knoten besitzt, folgt unmittelbar $K_{n,n-1} > 0$, für andere Werte von l kommt man durch explizite Berechnung zum gleichen Ergebnis.

13.2.2.3 Vergleich der 1s2s- und 1s2p-Zustände und Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die 2s- und 2p-Elektronen spüren ein vom 1s-Elektron abgeschirmtes Coulomb-Potential. Da das 2s-Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern hat, ist $E_{1s2p} > E_{1s2s}$.

Durch die Spin-Bahn-Kopplung $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = (J^2 - L^2 - S^2)/2$ werden die Parahelium-Niveaus nicht aufgespaltet, die Orthohelium-Niveaus mit $L \geq 1$ dagegen dreifach, z.B.: $L = 1, J = 2, 1, 0$. In Abb. 13.3 sind die Verschiebung der

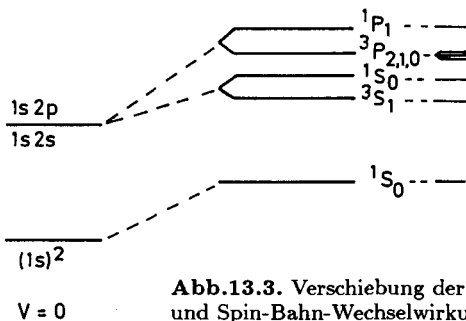


Abb.13.3. Verschiebung der He-Niveaus aufgrund der Coulomb-Abstoßung und Spin-Bahn-Wechselwirkung

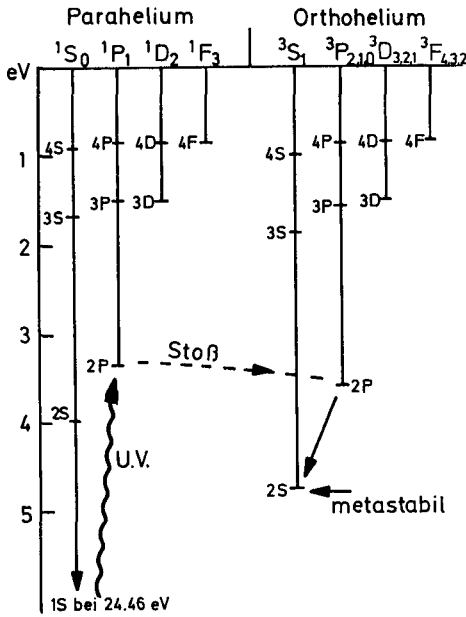


Abb.13.4. Energieniveaus von Helium, inklusive der Coulomb-Abstoßung der beiden Elektronen. Die Triplett 3P , 3D , 3F werden noch weiter in 3 Niveaus aufgespalten

Niveaus und in Abb.13.4 das Termschema bis zu den $4F$ Zuständen schematisch dargestellt. Wir verwenden die spektroskopische Notation ${}^{2S+1}L_J$, wo L der gesamte Bahndrehimpuls, S der gesamte Spin und J der Gesamtdrehimpuls sind. Für die Orthohelium-Niveaus ist durch die Spin-Bahn-Kopplung die Feinstruktur-Aufspaltung der Niveaus $2S+1 = 3$ -fach und für die Parahelium-Niveaus ist $2S+1 = 1$, also keine Aufspaltung.

Die Energieniveaus von Helium, insbesondere die Abwesenheit eines Triplett $1S$ -Zustandes waren im Rahmen der Bohrschen Theorie völlig unverständlich und konnten erst durch die Quantentheorie zusammen mit dem Pauli-Prinzip erklärt werden. In den Anfängen der Spektroskopie und Atomtheorie vermutete man, daß Helium ein Gemisch aus zwei Sorten von Heliumatomen wäre. Dies kam von der unterschiedlichen Aufspaltung (Singulett und Triplett) und der Tatsache, daß keine Strahlungsübergänge zwischen Para- und Orthohelium gefunden wurden. Die Triplettaufspaltung der Strahlungsübergänge innerhalb der Ortho-Zustände paßte besser in das Bild der Bohrschen Quantentheorie als die Singulettzustände, deshalb die Bezeichnung Ortho- und Para-. Im übernächsten Kapitel werden wir die Kopplung an das Strahlungsfeld $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ besprechen. Diese enthält den Spin nicht, daher gilt für elektrische Dipol- und Quadrupolübergänge ebenso wie magnetische Übergänge die Auswahlregel

$$\Delta S = 0 \quad ,$$

wo $\Delta S = S_i - S_f$ die Differenz der Spinquantenzahlen vor (S_i) und nach (S_f) dem Übergang ist. Derartige Übergänge von Ortho- in Parahelium sind

also nicht möglich, insbesondere ist der 3S_1 Zustand (meta-) stabil. Auch die magnetische Kopplung des Spins an das Strahlungsfeld

$$-\mu_B \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i, t) \quad ,$$

die eine Änderung von S zulassen würde, gibt in erster Ordnung keinen Beitrag, da Para- und Orthohelium-Zustände unterschiedliche räumliche Symmetrie haben und \mathbf{B} symmetrisch ist. Es wurde schon erwähnt, daß der $(1s2s) {}^3S_1$ -Zustand metastabil ist. Wir wollen noch andeuten, welche weiteren Prozesse und höheren Übergänge geringerer Übergangswahrscheinlichkeit möglich sind. Orthohelium kann aus Parahelium durch Beschuß mit Elektronen entstehen. In der Atmosphäre ist wichtig, daß die Bestrahlung von Parahelium mit UV-Licht den Zustand $(1s1s) {}^1S_0$ in $(1s2p) {}^1P_1$ überführt. (Siehe Abb. 13.4.) Stöße von $(1s2p) {}^1P_1$ -Atomen können den Orthohelium-Zustand $(1s2p) {}^3P$ geben. Dieser Zustand kann durch einen elektrischen Dipolübergang in das $(1s2s) {}^3S_1$ -Niveau übergehen, denn die elektrischen Dipolübergänge sind nur durch die Auswahlregeln

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad ,$$

$$\Delta m = m_f - m_i = \begin{cases} 1 & \text{rechts-zirkular polarisiert} \\ 0 & \text{linear polarisiert} \\ -1 & \text{links-zirkular polarisiert} \end{cases}$$

eingeschränkt.

Das niedrigste Orthoniveau $(1s2s) {}^3S_1$ ist metastabil mit der Lebensdauer $\tau = 10^4$ sec. Der Übergang in den Grundzustand erfolgt durch einen spinabhängigen, relativistischen magnetischen Dipolübergang⁴. Auch das $(1s2s) {}^1S_0$ -Niveau ist metastabil mit einer Lebensdauer $\tau = 19.7$ msec, da kein elektrischer Dipolübergang nach $(1s1s) {}^1S_0$ möglich ist. Der wichtigste Übergangsprozeß ist ein zweifacher elektrischer Dipolübergang⁵.

Anmerkung zur Illustration der Austauschwechselwirkung:

$$H = J - \frac{1}{2}K(1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2) = (J + K)|s\rangle\langle s| + (J - K)|t\rangle\langle t| \quad .$$

Unter Außerachtlassen der unterschiedlichen räumlichen Wellenfunktionen sind die stationären Zustände

$$|s\rangle = (|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle) \frac{e^{-i\omega_s t}}{\sqrt{2}} \quad , \quad \omega_s = (J + K)/\hbar \quad ,$$

$$|t\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \frac{e^{-i\omega_t t}}{\sqrt{2}} \quad , \quad \omega_t = (J - K)/\hbar \quad .$$

⁴ G. Feinberg, J. Sucher: Phys. Rev. Lett. 26, 681 (1971); G.W.F. Drake: Phys. Rev. A3, 908 (1971)

⁵ R.S. Van Dyck, Jr., C.E. Johnson, H.A. Shugart: Phys. Rev. A4, 1327 (1971)

Ein allgemeiner Zustand folgt durch Superposition

$$|\psi\rangle = a_s |s\rangle + a_t |t\rangle \quad .$$

Nehmen wir $a_s = a_t = 1/\sqrt{2}$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (e^{-i\omega_s t} + e^{-i\omega_t t}) \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\uparrow\rangle + (-e^{-i\omega_s t} + e^{-i\omega_t t}) \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\downarrow\rangle \right\} \\ &= e^{-i(\omega_s + \omega_t)t/2} \left(|\uparrow\uparrow\rangle \cos\left(\frac{\omega_t - \omega_s}{2}t\right) + i|\downarrow\downarrow\rangle \sin\left(\frac{\omega_t - \omega_s}{2}t\right) \right) \quad . \end{aligned}$$

Im Zeitverlauf erfolgt ein Austausch der beiden Teilchen zwischen den beiden Spinzuständen $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ mit der Frequenz K/\hbar .

13.2.3 Variationsmethode

Die Grundzustandsenergie kann mit der Ritzschen Variationsmethode aus Abschn. 11.2 wesentlich genauer als mit der Störungstheorie berechnet werden. Bei dem Ansatz für die Wellenfunktion wollen wir der Tatsache Rechnung tragen, daß jedes der beiden Elektronen wegen der Abschirmung durch das andere, effektiv eine geringere Ladungszahl Z^* sieht. Wir machen deshalb den Variationsansatz

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |100\rangle|100\rangle|0,0\rangle \\ \psi_{100}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z^*}{a}\right)^{3/2} e^{-Z^*r/a} \end{aligned} \quad (13.30)$$

mit dem Variationsparameter Z^* . Dieser ist so zu bestimmen, daß $\langle\psi|H|\psi\rangle$ minimal wird. Aus (13.19) folgt

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = 2E_0(Z^*) - 2\langle\psi|\frac{e^2(Z - Z^*)}{|\mathbf{x}_1|}|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}|\psi\rangle \quad . \quad (13.31)$$

Setzen wir

$$E_0(Z^*) = -\text{Ry } Z^{*2} \quad , \quad (13.32a)$$

$$\langle 100|\frac{e^2 Z^*}{|\mathbf{x}|} \frac{(Z - Z^*)}{Z^*}|100\rangle = 2 \text{Ry } Z^{*2} \frac{(Z - Z^*)}{Z^*} \quad , \quad (13.32b)$$

$$\langle\psi|\frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}|\psi\rangle = \text{Ry } \frac{5}{4} Z^* \quad (13.32c)$$

(siehe (13.25)) in (13.31) ein, so ergibt sich

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = -2 \text{Ry} (-Z^{*2} + 2Z^*Z - \frac{5}{8}Z^*) \quad . \quad (13.33)$$

Das Minimum von (13.33) ist bei

$$Z^* = Z - \frac{5}{16} \quad ,$$

was eingesetzt in (13.33) für die Grundzustandsenergie

$$E_0 = -2\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \text{Ry} = \left[-2Z^2 + \frac{5}{4}Z - 2\left(\frac{5}{16}\right)^2\right] \text{Ry} \quad (13.34)$$

ergibt. Die beiden ersten Terme fallen mit der Störungstheorie 1. Ordnung zusammen, der dritte Term gibt demgegenüber eine Absenkung.

Für $Z = 2$ (He) ist $E_0 = -5.7 \text{Ry} = -77.38 \text{eV}$, eine wesentliche Verbesserung gegenüber der ersten Ordnung Störungstheorie (13.27a,b). Für H^- ist das Resultat jedoch noch qualitativ falsch, denn $-0.945 \text{Ry} > -1 \text{Ry}$, d.h. H^- wäre instabil gegen den Zerfall $\text{H}^- \rightarrow \text{H} + e^-$; tatsächlich ist jedoch H^- gerade noch stabil. Übrigens läßt sich im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik exakt beweisen, daß H^{2-} instabil und H^- stabil ist.

Zur Verbesserung der Variationsrechnung muß man auch die Abhängigkeit der Wellenfunktion vom Abstand der beiden Teilchen berücksichtigen. Solche Rechnungen wurden mit einer großen Zahl von Variationsparametern (~ 200) mit phantastischer Genauigkeit durchgeführt⁶. Es ist dann auch notwendig, die Kernbewegung zu berücksichtigen. Nach Transformation in das Schwerpunktsystem wird die Elektronenmasse durch die reduzierte Masse ersetzt ($\mu = Mm/(M+m)$), und es tritt ein Term $(1/M)\mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2$ auf, in dem M die Kernmasse ist. Mit zunehmender Elektronenzahl würde die Anzahl der Variationsparameter immer größer werden, und es erweist sich als zweckmäßig, stattdessen Methoden zu verwenden, bei denen der Einfluß der übrigen Elektronen auf ein bestimmtes Elektron durch ein mittleres Feld (Potential) dargestellt wird.

13.3 Hartree- und Hartree-Fock-Näherung (Selbstkonsistente Felder)

Nun behandeln wir noch die Grundzüge der allgemeinen Theorie von eventuell ionisierten Atomen mit N Elektronen und der Kernladungszahl Z . Der Kern wird als fest angenommen, dann ist der Hamilton-Operator

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \quad , \quad (13.35)$$

und die zugehörige zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für die N -Elektron-Wellenfunktion $\psi(1, \dots, N)$

$$H\psi(1, \dots, N) = E\psi(1, \dots, N) \quad . \quad (13.36)$$

⁶ H.A. Bethe, R. Jackiw: *Intermediate Quantum Mechanics*, Lecture Notes in Physics (Benjamin, New York 1958)

Nach unserer Erfahrung mit dem Heliumatom ist eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für mehr als zwei Elektronen aussichtslos. Am einfachsten sind noch die Verhältnisse in den wasserstoffähnlichen Atomen, nämlich Anregungen von Li, Na, ... oder hochangeregte Zustände (Rydberg-Zustände). Ein derartiges Elektron bewegt sich wegen der Abschirmung durch die anderen Elektronen effektiv im Coulomb-Feld mit Ladungszahl 1. Die Korrekturen von der Ausdehnung der abschirmenden Elektronenwolke führen dazu, daß in (6.24') für die Wasserstoffniveaus n durch $n + \Delta_l$ ersetzt wird, wo Δ_l nur von l , aber nicht von n abhängt. Wir wollen auf diesen, in den Anfängen der Atomphysik wichtigen Spezialfall nicht weiter eingehen und nun die Methode des selbstkonsistenten Feldes also die Hartree- und Hartree-Fock-Näherung besprechen.

Hier geht man von der Vorstellung aus, daß ein beliebiges Elektron des Atoms neben dem Kernpotential effektiv ein zusätzliches Potential durch die übrigen Elektronen verspürt, so daß jedes der Elektronen durch eine Einteilchen Schrödinger-Gleichung beschrieben werden kann. Das Potential in diesen Schrödinger-Gleichungen hängt von den Wellenfunktionen der übrigen Elektronen ab und muß selbstkonsistent bestimmt werden. In der Hartree-Näherung wird die Wellenfunktion durch das Produkt von Einteilchenwellenfunktionen angesetzt. Die Wellenfunktion ist nicht antisymmetrisch. Dem Pauli-Verbot wird insoweit Rechnung getragen als alle Faktoren voneinander verschieden sind. In der Hartree-Fock-Näherung ist die Wellenfunktion eine Slater-Determinante.

13.3.1 Hartree-Näherung

Hier macht man für die Wellenfunktion den Produktansatz

$$\psi(1, \dots, N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N) \quad , \quad (13.37a)$$

wobei die Einteilchenwellenfunktionen

$$\varphi_i(i) = \varphi_i(\mathbf{x}_i)\chi_i(m_{s_i}) \quad (13.37b)$$

Produkt von Orts- und Spinzustand sind. Der Zustand (13.37a) ist nicht antisymmetrisch. Um das Pauli-Verbot wenigstens teilweise zu berücksichtigen, müssen die Einteilchenzustände verschieden und orthogonal sein. Nun bestimmen wir die Wellenfunktionen mittels des Ritzschen Variationsprinzips, wobei wir die Normierungen

$$\int d^3x |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 = 1 \quad (13.38)$$

als Nebenbedingungen mit Lagrange-Parameter ε_i berücksichtigen. Wir haben dann

$$\langle \tilde{H} \rangle = \langle H \rangle - \sum_i \varepsilon_i \left(\int d^3x |\varphi_i(x)|^2 - 1 \right) \quad (13.39)$$

zu minimalisieren, wobei der Mittelwert mit dem Hartree-Zustand (13.37a) gebildet wird. Wir suchen hier den stationären Zustand nicht nur unter Variation von Parametern, sondern der Einteilchenwellenfunktionen. Also müssen wir die Funktionalableitung $\delta/\delta\varphi_i(x)$ von (13.39) bilden.

Wir erinnern an die Definition der Funktionalableitung

$$\frac{\delta G[\varphi_i(x')]}{\delta\varphi_j(x)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{G[\varphi_i(x') + \varepsilon\delta_{ij}\delta(x' - x)] - G[\varphi_i(x')]}{\varepsilon} \quad (13.40)$$

mit dem wichtigen Spezialfall

$$\frac{\delta\varphi_i(x')}{\delta\varphi_j(x)} = \delta(x' - x)\delta_{ij} \quad (13.41)$$

In (13.40) bedeutet $G[\varphi_i(x')]$ ein Funktional der Funktionen φ_i $i = 1, \dots, N$; z.B. $\int dx' F(\varphi_1(x'), \dots, \varphi_N(x'))$.

Setzen wir den Hamilton-Operator und die Wellenfunktion aus (13.35) und (13.37a) in (13.39) ein, finden wir zunächst

$$\begin{aligned} \langle \tilde{H} \rangle = & \sum_i \left\{ \int d^3x \left[\varphi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|} - \varepsilon_i \right) \varphi_i(\mathbf{x}) \right] + \varepsilon_i \right\} \\ & + \sum_{i>j} \int d^3x \int d^3y \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j^*(\mathbf{y}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \varphi_i(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{y}) \quad (13.42) \end{aligned}$$

Nun können wir leicht die Funktionalableitung nach $\delta\varphi_i^*(\mathbf{x})$ bilden. Das ergibt die *Hartree-Gleichungen* für die Wellenfunktion φ_i :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(\mathbf{x}_i) \right) \varphi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) \quad , \quad \text{wo} \quad (13.43)$$

$$V_i(\mathbf{x}_i) = \sum_{j \neq i} \int d^3x_j \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} |\varphi_j(\mathbf{x}_j)|^2 \quad (13.44)$$

Gleichung (13.43) ist leicht interpretierbar und hätte auch ohne Variationsrechnung erraten werden können. Die beiden ersten Terme sind die kinetische Energie und das Kernpotential, und der dritte Term ist das elektrostatische Potential von der Ladungsverteilung der übrigen Elektronen. Die Hartree-Gleichung für φ_i enthält im Potential alle übrigen Wellenfunktionen. Diese nichtlinearen Gleichungen können für Atome nur numerisch selbstkonsistent gelöst werden, d.h., man geht von Funktionen $\varphi_1 \dots \varphi_N$ aus, bestimmt die V_i nach (13.44) und löst dann (13.43). Mit den neuen Wellenfunktionen berechnet man wieder die V_i und führt diese Iteration so lange fort, bis sich keine Änderung mehr ergibt. (Nur für translationsinvariante Probleme ist die Hartree-Näherung trivial.) Eine Vereinfachung der Lösung der Hartree-Gleichungen ergibt sich, wenn man $V_i(\mathbf{x})$ durch das kugelsymmetrische Potential

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega_i V_i(\mathbf{x}_i)$$

nähert mit dem sphärischen Winkelement $d\Omega_i$.

Die Konstanten ε_i traten als Lagrange-Parameter in (13.39) auf; in den Hartree-Gleichungen haben sie die Funktion von Einteilchenenergieeigenwerten. Was ist ihre physikalische Bedeutung?

Multiplizieren wir (13.43) mit φ_i^* und integrieren wir über x , so ergibt sich

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & \int d^3x \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla}\varphi_i(\mathbf{x})|^2 - \frac{Ze^2}{r} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 \right) \\ & + \sum_{j \neq i} \int d^3x \int d^3y |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{y})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} . \end{aligned} \quad (13.45)$$

Da ε_i gerade aus den Termen aus $\langle H \rangle$ (siehe (13.42)) besteht, die φ_i enthalten, bedeutet $-\varepsilon_i$ die Ionisierungsenergie unter der Näherungsannahme, daß sich bei Herausnahme des Elektrons in φ_i die übrigen Zustände nicht ändern. Unter Verwendung von (13.42), (13.43) und (13.44) findet man noch für die Gesamtenergie

$$E \equiv \langle H \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i < j} \int d^3x d^3y \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{y})|^2 . \quad (13.46)$$

13.3.2 Hartree-Fock-Näherung

Bei der Hartree-Fock-Näherung wird die Wellenfunktion inklusive des Spins als Slater-Determinante von Einteilchenwellenfunktionen – Orbitalen – angesetzt

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(1) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} , \quad (13.47)$$

wo die φ_i wieder von der Form (13.37b) und normiert sind. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators (13.35) im Zustand (13.47) lautet

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_i \int d^3x \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla}\varphi_i(\mathbf{x})|^2 - \frac{Ze^2}{r} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int d^3x d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{x}')|^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{ij} \delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \int d^3x d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}) . \end{aligned} \quad (13.48)$$

Anmerkung: Um (13.48) zu zeigen, betrachten wir zuerst den Erwartungswert der kinetischen Energie

$$\left(\psi, \left(- \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_k^2 \right) \psi \right) = - \sum_{i=1}^N (\varphi_i, \vec{\nabla}^2 \varphi_i) = \sum_{i=1}^N \int d^3x |\vec{\nabla} \varphi_i(\mathbf{x})|^2, \quad (13.49)$$

wobei wir benützen, daß (13.47) $N!$ aufeinander orthogonale Terme enthält und deshalb der Beitrag mit der Wellenfunktion φ_i $N!$ mal in (13.49) auftritt. Ebenso sehen wir

$$\left(\psi, \sum_{k=1}^N \frac{1}{|\mathbf{x}_k|} \psi \right) = \sum_{i=1}^N \int d^3x \frac{1}{|\mathbf{x}|} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2. \quad (13.50)$$

Nach den Erwartungswerten der Einteilchenoperatoren berechnen wir den Erwartungswert der Coulomb-Wechselwirkung, also eines Zweiteilchenoperators. Betrachten wir etwa einen Beitrag $1/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ und einen Term in (13.47), der von φ_1 und φ_2 mit Argument 1 oder 2 abhängt

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)) \dots \quad (13.51)$$

Die Punkte weisen auf die übrigen Faktoren hin. Der Beitrag von (13.51) zum Erwartungswert von $1/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ ist

$$\frac{1}{N!} \left(\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2), \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)) \right). \quad (13.52)$$

Nun kommt jedes Wellenfunktionspaar wie φ_1 und φ_2 genau $N!/2$ mal in (13.47) vor, so daß der Erwartungswert insgesamt durch

$$\begin{aligned} \left(\psi, \sum_{k>l} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \psi \right) &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3x d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \\ &\times \left(|\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{x}')|^2 - \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}) \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right) \end{aligned} \quad (13.53)$$

gegeben ist. Das Kronecker-Delta kommt vom Spin-Skalarprodukt der gemischten Terme in (13.52). Damit ist (13.48) gezeigt.

Verwenden wir wieder das Ritzsche Variationsverfahren mit den Nebenbedingungen (13.38), so ergibt sich als Stationaritätsbedingung durch Ableitung von (13.49) nach φ_i^*

$$\begin{aligned} \left(- \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_i(\mathbf{x}) + \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \\ \times \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{x}') \left[\varphi_j(\mathbf{x}') \varphi_i(\mathbf{x}) - \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right] = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (13.54)$$

Dies sind die *Hartree-Fock-Gleichungen*. Die Hartree-Fock-Gleichung für φ_i unterscheidet sich von der Hartree-Gleichung um den Term

$$\begin{aligned} \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \left(|\varphi_i(\mathbf{x}')|^2 \varphi_i(\mathbf{x}) - \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right) \\ = - \sum_{j \neq i} \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}}. \end{aligned} \quad (13.55)$$

Die ersten drei Terme in (13.54) exklusive $j = i$ können wie in der Hartree-Gleichung als Hamilton-Operator eines Elektrons in dem durch die Ladung der übrigen abgeschirmten Coulomb-Potential interpretiert werden. Der vierte Term ist der *Austauschterm*. Dies ist ein nichtlokaler Term, da hier φ_i mit Argument $\mathbf{x}' \neq \mathbf{x}$ auftritt. Der Austauschterm ist nur für $m_{s_i} = m_{s_j}$ von Null verschieden. Dann ist der Ausdruck in der eckigen Klammer von (13.54) die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß sich i und j an den Orten \mathbf{x} und \mathbf{x}' befinden.

Anmerkung: Man sieht leicht, daß die Hartree-Fock-Zustände orthogonal sind: Der Zustand $\varphi_i(\mathbf{x}_i)\chi_i(m_{s_i})$ ist orthogonal zu allen Zuständen mit $m_{s_j} \neq m_{s_i}$. Die Ortswellenfunktionen φ_j mit $m_{s_j} = m_{s_i}$ genügen alle einer Schrödinger-Gleichung mit ein und demselben Potential:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + u(\mathbf{x})\right)\varphi_i(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{x}' u(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\varphi_i(\mathbf{x}') = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{x}) \quad , \quad \text{wo}$$

$$u(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{x}') \frac{-e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_j(\mathbf{x}) = u(\mathbf{x}', \mathbf{x})^* \quad .$$

Bildet man $\int d\mathbf{x} \varphi_j^*(\mathbf{x})$, ergibt sich

$$\left(\varphi_j, \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + u(\mathbf{x})\right)\varphi_i\right) + \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' u(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\varphi_j(\mathbf{x})\varphi_i(\mathbf{x}') = \varepsilon_i(\varphi_j, \varphi_i) \quad .$$

Subtrahiert man davon die Gleichung, in der $i \leftrightarrow j$ vertauscht sind, und benützt die Hermitizität, dann folgt $(\varphi_i, \varphi_j) = 0$ für $\varepsilon_i \neq \varepsilon_j$. Für entartete Eigenwerte kann man orthogonalisieren, so daß schließlich folgt

$$(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij} \quad . \quad (13.56)$$

Wir zeigen noch, daß auch in der Hartree-Fock-Theorie $-\varepsilon_i$ die Ionisierungsenergie ist. Dazu bilden wir das Skalarprodukt von φ_i mit der rechten und linken Seite von (13.54)

$$\varepsilon_i = \int d^3x \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla}\varphi_i|^2 - \frac{Ze^2}{r} |\varphi_i|^2 \right) + \int d^3x d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_i^*(\mathbf{x})$$

$$\times \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{x}') \left[\varphi_j(\mathbf{x}')\varphi_i(\mathbf{x}) - \varphi_j(\mathbf{x})\varphi_i(\mathbf{x}')\delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \right] \quad . \quad (13.57)$$

Das sind gerade die Terme in $\langle H \rangle$ von (13.48), die die Wellenfunktion φ_i enthalten. Also ist $-\varepsilon_i$ die Energie, die nötig ist, um ein Teilchen im Zustand φ_i zu entfernen⁷, vorausgesetzt, daß sich dabei die übrigen Wellenfunktionen nicht ändern. Dies ist umso besser erfüllt, je größer die Teilchenzahl ist. Entsprechendes galt für das ε_i in der Hartree-Theorie. Die Hartree-Fock-Gleichungen ergeben gegenüber den Hartree-Gleichungen eine Verbesserung von 10 bis 20 %. Der Austauschterm senkt die Energie ab.

⁷ *Koopmans-Theorem*, T.H. Koopmans *Physica* **1**, 104 (1933)

13.4 Thomas-Fermi-Methode

Für Atome mit vielen Elektronen ist die Berechnung der Hartree- oder Hartree-Fock-Wellenfunktionen sehr aufwendig. Andererseits ergibt sich aus physikalischen Überlegungen eine Vereinfachung. Wegen der Vielzahl der Elektronen spürt jedes ein und dasselbe zeitlich konstante, effektive Potential durch die übrigen Elektronen und den Kern. Des weiteren sind die meisten Elektronen in hochenergetischen Zuständen, d.h. mit großer Hauptquantenzahl, so daß die Wellenlänge klein ist und sich das Potential über eine Wellenlänge nur wenig im Vergleich zu seinem Wert ändert. Wir können dann eine halbklassische Näherung verwenden und annehmen, daß innerhalb von Volumelementen, in denen das Potential nahezu konstant ist, viele Elektronen sind, deren Zustände lokal ebene Wellen sind und deren Verteilung aufgrund der Ergebnisse für freie Fermionen (13.17) bestimmt werden kann.

Wir gehen vom Hartree-Potential $V(\mathbf{x})$ aus und setzen wegen der großen Zahl von Elektronen darin alle ein.

$$\begin{aligned} V(\mathbf{x}) &= \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \sum_j \varrho_j(\mathbf{x}') - \frac{Ze^2}{r} \\ &= \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} n(\mathbf{x}') - \frac{Ze^2}{r} \quad ; \end{aligned} \quad (13.58)$$

dabei ist $\varrho_j(\mathbf{x}) = |\varphi_j(\mathbf{x})|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte des j -ten Elektrons und $n(\mathbf{x})$ die Teilchenzahldichte am Ort \mathbf{x} .

Der Zusammenhang zwischen Energie und lokalem Impuls ist

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2(\mathbf{x})}{2m} + V(\mathbf{x}) \quad . \quad (13.59)$$

An jeder Stelle \mathbf{x} werden die Zustände mit lokalem Impuls zwischen 0 und einem Maximalwert $|\mathbf{p}_F(\mathbf{x})|$ besetzt. Wenn wir die Energie des höchst besetzten Zustandes mit ε_F bezeichnen, so gilt für den lokalen Fermi-Impuls

$$|\mathbf{p}_F(\mathbf{x})| = (2m(\varepsilon_F - V(\mathbf{x})))^{1/2} \quad . \quad (13.60)$$

Daraus ergibt sich für die Teilchenzahldichte am Ort \mathbf{x} nach (13.17)

$$n(\mathbf{x}) = \frac{p_F^3(\mathbf{x})}{3\pi^2\hbar^3} \quad . \quad (13.61)$$

Als nächstes bestimmen wir ε_F . Der Atomradius R ergibt sich aus $V(R) = \varepsilon_F$. Nun schirmen in einem neutralen Atom die Elektronen die Kernladung ab und es muß $V(r) = 0$ für $r > R$ gelten (Abb. 13.5). Daraus folgt $\varepsilon_F = 0$. (Für ein Ion ist $V(r) = -(Z - N)e^2/r$ für $r > R$).

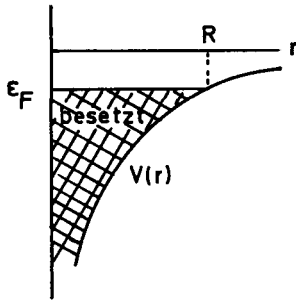


Abb.13.5. Effektives Potential, Fermi-Energie und besetzte Zustände

Im weiteren betrachten wir nur neutrale Atome. Setzen wir $\varepsilon_F = 0$ in (13.60) und (13.61) ein, ergibt sich

$$n(\mathbf{x}) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3}(-2mV(\mathbf{x}))^{3/2} \quad (13.62)$$

Die Dichte oder das Potential müssen nun selbstkonsistent bestimmt werden. Dazu könnte man die Integralgleichung (13.58) lösen oder die ihr äquivalente Poisson-Gleichung

$$\Delta V(\mathbf{x}) = -4\pi e^2 n(\mathbf{x}) + 4\pi Z e^2 \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \quad (13.63)$$

die zusammen mit (13.62) $n(\mathbf{x})$ bzw. $V(\mathbf{x})$ liefert. Wegen der Radialsymmetrie ergibt sich für endliche r

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} (-V(r)) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3} [-2mV(r)]^{3/2} \quad (13.63')$$

Da $V(r)$ bei kleinen Abständen in das Kernpotential übergehen muß, ergibt sich die Randbedingung

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (13.64)$$

Deshalb führen wir die Substitution

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi(x) \quad \text{mit} \quad (13.65)$$

$$r = \frac{bx}{Z^{1/3}} \quad , \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} a = 0.885a \quad (13.66)$$

und $a = \hbar^2/m\varepsilon^2$ dem Bohrschen Radius ein. Wir erhalten die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = x^{-1/2} \chi^{3/2}(x) \quad (13.67)$$

mit den Randbedingungen $\chi(0) = 1$, $\chi(\infty) = 0$. Die numerische Lösung von (13.67) ergibt (Abb. 13.6)

$$\chi(x) = \begin{cases} 1 - 1.59x & x \rightarrow 0 \\ \frac{144}{x^3} & x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (13.68)$$

Die Dichte $n(\mathbf{x})$ ergibt sich aus (13.62) und (13.66)

$$n(\mathbf{x}) = \frac{(2mZe^2)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \left(\frac{1}{r} \chi \left(\frac{r}{Z^{-1/3}b} \right) \right)^{3/2} \quad (13.69)$$

Für kleine Abstände ist das Potential

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + 1.8 Z^{4/3} \frac{e^2}{a} \quad (13.70)$$

Die Ausdehnung des Atoms ist unendlich, ein offensichtlich unphysikalischer Zug. Die Gestalt von $V(r)$ und $n(r)$ ist für alle Atome gleich, denn χ ist eine universelle Funktion. Die typische Längenskala ist $\sim Z^{-1/3}$. Die numerische Lösung zeigt, daß die Hälfte der Elektronen innerhalb des Radius $1.33 aZ^{-1/3}$ ist.

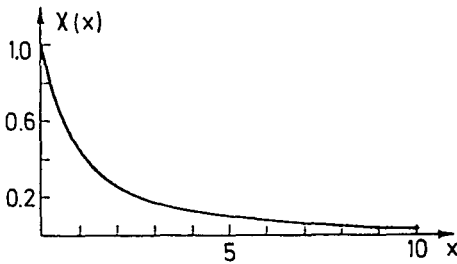


Abb.13.6. Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung für neutrale Atome

Wir können jetzt die Gültigkeit der Thomas-Fermi-Näherung abschätzen. Der Radius ist $\sim Z^{-1/3}$, das typische Potential $Z^{4/3}$ und deshalb die typische Wellenlänge $Z^{-2/3}$. Die charakteristische Länge, über die sich das Potential wesentlich ändert, ist $Z^{-1/3}$. Somit ist das Verhältnis der beiden letzten Größen $Z^{-1/3}$. Dieses Verhältnis wird umso kleiner, je größer Z ist. In diesem Grenzfall wird auch die statistische Behandlung als freies Elektronengas besser gerechtfertigt. Die Thomas-Fermi-Theorie wird exakt im Limes $Z \rightarrow \infty$ ⁸.

Die radiale Verteilungsfunktion für die Thomas-Fermi-Näherung $D(r) = 4r^2n(r)$ ist in Abb. 13.7 dargestellt und mit der Hartree-Näherung verglichen.

Die Gesamt-Energie des Thomas-Fermi-Atoms ist gegeben durch $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = 1/2E_{\text{pot}}$, wobei das Virialtheorem benutzt wurde. Die potentielle

⁸ E. Lieb, B. Simon: Adv. Math. 23, 22 (1977)

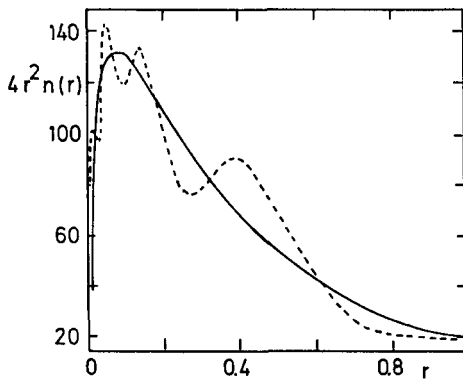


Abb.13.7. Radiale Verteilungsfunktion $4r^2 n(r)$ für Quecksilber Hg. (—): Thomas-Fermi, (---): Hartree

Energie setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

$$E_{\text{pot}} = -Ze^2 \int d^3x \frac{n(\mathbf{x})}{r} + \frac{1}{2}e^2 \iint d^3x d^3x' \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} ;$$

wegen $\int d^3x n(\mathbf{x}) = Z$ findet man die Proportionalität $E \sim E_{\text{pot}} \sim -Z^{7/3}$. Die numerische Rechnung liefert $E = -20.8 Z^{7/3} \text{ eV}$.

Die Thomas-Fermi-Theorie hat folgende Schwächen. Sie ist ungenau für kleine r , da dort die Variation des Potentials zu stark wird. Sie ist auch ungenau für große Abstände, da dort die Wellenlänge nicht mehr klein ist, weil der Abstand von Energie zu Potential gegen Null geht. Außerdem wird die Dichte klein, und die statistische Behandlung wird ungerechtfertigt. Dies ist der Ursprung des unphysikalischen unendlich großen Atomradius. Die meisten Elektronen liegen jedoch im Bereich $a/Z < r < a$ und in diesem Bereich ist die Thomas-Fermi-Theorie brauchbar.

Man kann auch Austausch-Effekte in die Thomas-Fermi-Theorie einbauen, dann ergibt sich die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung⁹

$$\chi'' = x \left(\sqrt{\frac{\chi}{x}} + \beta \right)^3 \quad \text{mit} \quad (13.71)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{b}{aZ^{4/3}}} \frac{1}{\pi\sqrt{2}} = 0.2118 Z^{-2/3} .$$

Für $Z \rightarrow \infty$ ist sie identisch mit der Thomas-Fermi-Gleichung. Die Lösungen von (13.71) sind nicht mehr universell, sondern hängen von Z ab. Wir erwähnen noch eine Berechnung der 1-Elektron-Zustände als Funktion von Z für das Thomas-Fermi-(Dirac)-Potential¹⁰. Die Energie der Orbitale für das Thomas-

⁹ H.A. Bethe, R. Jackiw: *Intermediate Quantum Mechanics*, Lecture Notes in Physics (Benjamin, New York 1958)

¹⁰ R. Latter: *Phys. Rev.* **99**, 510 (1955)

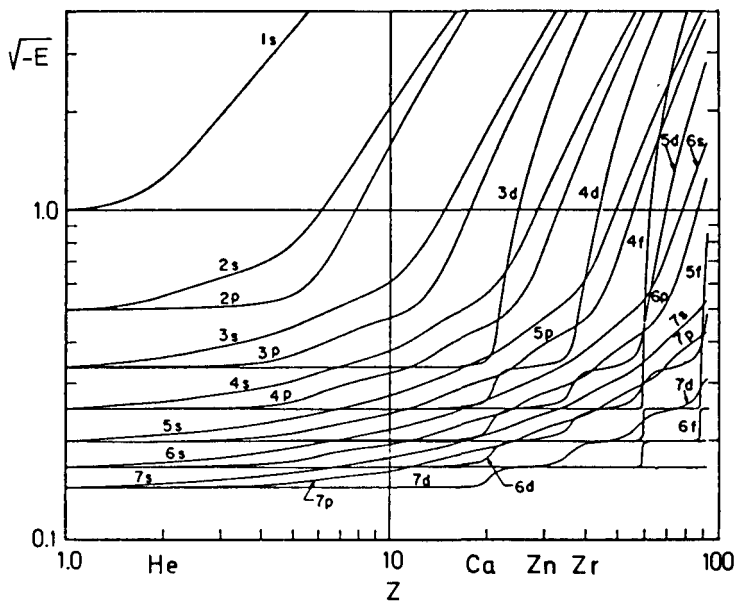


Abb.13.8. 1-Elektron-Energieniveaus im modifizierten Thomas-Fermi-Dirac-Potential¹⁰

Fermi-Dirac-Potential ist als Funktion von Z in Abb.13.8 dargestellt. Diese Theorie zeigt die Auffüllung der Energieniveaus mit wachsendem Z in der Reihenfolge $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d$. Man sieht auch die näherungsweise Entartung von $4s$ und $3d$ im Bereich von $20 < Z < 30$ (Eisenreihe). Die Besetzung geht zwischen $Z = 31$ (Ga) und $Z = 36$ (Kr) weiter mit der $4p$ -Schale. Dann folgt die $5s$ -Schale und die $4d$ -Schale. Hier würde für das Thomas-Fermi-Potential ab $Z = 39$ zuerst die $5p$ -Schale aufgefüllt werden.

13.5 Atomaufbau und Hundsche Regeln

Das effektive Potential der Hartree- und Hartree-Fock-Gleichungen ist kein $1/r$ -Potential. In guter erster Näherung kann das Potential jedoch als kugelsymmetrisch angenommen werden. Die Energieeigenwerte ε_{nl} hängen nun von l ab und die Eielektronwellenfunktionen sind

$$\varphi_i = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)\chi(m_s) \quad , \quad (13.72)$$

$$\chi(m_s) = \chi_{\pm} \quad ,$$

¹⁰ R. Latter: Phys. Rev. **99**, 510 (1955)

wobei R_{nl} aus den Hartree- bzw. Hartree-Fock-Gleichungen zu bestimmen ist. Die Eigenfunktionen mit Drehimpuls l werden mit ansteigender Energie durch n ($n = l + 1, l + 2, \dots$) numeriert (Abb 13.9).

Zu einem festen Paar von n und l gibt es $(2S + 1)(2l + 1) = 2(2l + 1)$ verschiedene Zustände (Orbitale) (Tabelle 13.3). Die Menge dieser $2(2l + 1)$ Einelektronenzustände nennt man eine Schale. (Bezeichnung: (n, l) , wobei man wie beim Wasserstoffatom für $l = 0, 1, 2, \dots$ die Symbole s, p, d, \dots benutzt). so hat z.B. die $1s$ -Schale 2 Zustände, die $2p$ -Schale 6 Zustände, usw.

n	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
3	—	—	—
2	—	—	
1	—		

Tabelle 13.3. Entartungsgrad der ersten Schalen

l	$s, 0$	$p, 1$	$d, 2$	$f, 3$
Entartung	2	6	10	14

Abb.13.9. Numerierung der Energieniveaus

Durch sukzessives Auffüllen der Orbitale in aufeinanderfolgenden Schalen erhält man alle Elemente des Periodensystems. Der Elektronenzustand eines Atoms wird durch Angabe der besetzten Orbitale, oder wie man auch sagt, durch die *Konfiguration* charakterisiert. Die Konfigurationen der leichtesten Elemente sind

H	$1s$
He	$(1s)^2$
Li	$(1s)^2 2s$
Be	$(1s)^2 (2s)^2$
B	$(1s)^2 (2s)^2 2p$

Für gegebenes n werden nacheinander s, p, \dots Orbitale aufgefüllt. Je kleiner l ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeitsdichte am Kern und umso weniger merkt das betreffende Elektron von der Abschirmung durch die anderen Elektronen. Im weiteren geben wir die Orbitale der inneren, gefüllten Schalen nicht mehr an. In Fortsetzung der oben begonnenen Konfigurationen des Periodensystems überspringen wir die Elemente Kohlenstoff C bis Fluor F, bei denen die $2p$ -Schale sukzessive aufgefüllt wird. Mit Neon wird die $2p$ -Schale abgeschlossen: Ne $(2p)^6$.

Von Natrium Na bis Argon Ar werden analog zu $2s$ und $2p$ die $3s$ - und $3p$ -Schalen aufgefüllt. Im weiteren Verlauf wird jedoch nicht mit der $3d$ -Schale begonnen, sondern bei Kalium K folgt zuerst ein $4s$ -Elektron und das Periodensystem setzt sich in folgender Weise fort ($E_{4s} \approx E_{3d}$):

K	$4s$
Ca	$(4s)^2$
Sc	$(4s)^2 3d$.

Mit den Übergangsmetallen der IV. Reihe wird von Scandium Sc bis Zink Zn die $3d$ -Schale besetzt. Nachdem nun alle Orbitale mit $n = 3$ verbraucht sind, geht es weiter mit der $4p$ -Schale. Die entsprechenden Elemente sind den im Periodensystem darüberstehenden $3p$ -Elementen chemisch ähnlich.

Die V. Reihe des Periodensystems wird analog aufgefüllt, d.h. die $4f$ -Zustände bleiben zunächst leer.

Die VI. Reihe beginnt mit Cs $6s$, Ba $6s^2$, La $6s^2 5d$, wird dann jedoch nicht mit der Ausbildung der $5d$ -Schale fortgeführt, sondern die $4f$ -Schale wird nun sukzessive aufgebaut. Das erste Element nach Lanthan ist Ce $6s^2 5d 4f$. Nachdem der Auffüllungsprozeß mit Lu $6s^2 5d 4f^{14}$ beendet ist, werden in der Folge ab Hf $6s^2 5d^2 4f^{14}$ die Übergangsmetalle der $5d$ -Schale gebildet.

Der Aufbau der VII. Reihe entspricht dem der VI. Nach Aktinium Ac $7s^2 6d$ wird ab Protactinium Pa $6d 5f^2$ die $5f$ -Schale konkurrierend mit $6d$ aufgefüllt.

Die Elemente bei denen d - oder f -Schalen besetzt werden, nennt man *Übergangselemente*. Die Elemente, bei denen die d -Schalen aufgefüllt werden, nennt man *Übergangsmetalle* ($3d$ -Eisengruppe, $4d$ -Platidiumgruppe und $5d$ -Platingruppe).

Die Elemente auf Lanthan folgend sind die Lanthanoide oder seltenen Erden, diejenigen auf Actinium folgend die Actinoide. Wir bemerken noch, daß bei den seltenen Erden Gd und Tb wieder ein $5d$ -Orbital besetzt wird. Wichtig ist, daß das chemische Verhalten der Übergangselemente durch die äußersten s -Elektronen bestimmt wird. Dies hat z.B. zur Folge, daß die seltenen Erden chemisch eng verwandt sind und in Kristallen leicht gegeneinander substituierbar sind. Generell wird das chemische Verhalten durch die äußeren Elektronen bestimmt und ist deshalb bei Elementen in derselben Spalte des Periodensystems ähnlich.

Wir besprechen noch das Ionisierungspotential, das ist die Bindungsenergie des am schwächsten gebundenen Elektrons.

Atome mit einem s -Elektron außerhalb geschlossener Schalen haben die niedrigste Bindungsenergie (H, Li, Na, ...). Das zweite s -Elektron wird stärker gebunden (He, Be, Mg, ...) wegen der höheren Kernladung. Das nächste Elektron besetzt die sonst leere p -Schale, was mit einem Abfall der Bindungsenergie (B, Al) einhergeht. Mit zunehmendem Ausbau der p -Schale wächst zunächst die Bindungsenergie wieder an, bis es beim vierten Elektron, das der halb gefüllten Schale hinzugefügt werden muß, erneut zu einem Rückgang kommt. Dieser Umstand erklärt sich aus der Tatsache, daß bis zum dritten Elektron alle Spins parallel ausgerichtet, und somit die drei verschiedenen Ortsfunktionen total antisymmetrisch werden können. Das vierte Elektron hat entgegengesetzten Spin, und die Ortsfunktion ist nicht mehr total antisymmetrisch. Von Ga an ergibt sich wieder ein ähnliches Bild (Abb. 13.10).

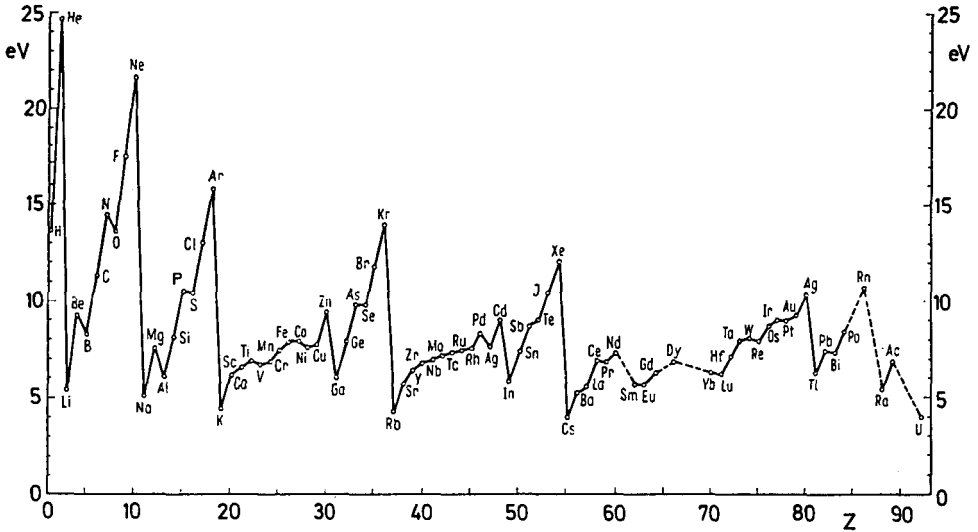


Abb.13.10. Ionisierungspotential als Funktion von Z (nach Landau-Lifschitz)¹¹

Nachdem wir nun die Elektronenkonfigurationen der Elemente kennen, müssen wir noch die Quantenzahl L des Gesamtdrehimpulses

$$L = \sum_{i=1}^N L_i$$

und die Quantenzahl S des Gesamtspins

$$S = \sum_{i=1}^N S_i$$

bestimmen. Wenn eine Schale nicht voll aufgefüllt ist, sind mehrere Werte für S und L möglich.

Zunächst lassen wir die Spin-Bahn-Kopplung außer acht, so daß der Hamilton-Operator durch (13.35) gegeben ist, der Drehimpuls mit diesem kommutiert, $[H, L] = 0$, und L somit eine gute Quantenzahl ist. Die Eigenzustände von H sind gleichzeitig Eigenzustände von L^2 und L_z , wegen der Rotationsinvarianz hängt die Energie nicht von L_z ab.

Obwohl $[H, S_i] = 0$ für jedes einzelne S_i , sind die Eigenfunktionen nach der Antisymmetrisierung nur Eigenfunktionen von S^2 und S_z . Die Energie hängt auch von S ab, denn je größer S ist, umso antisymmetrischer ist die Ortsfunktion und umso kleiner wird die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander.

¹¹ L.D. Landau, E.M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd. 3 (Akademie-Verlag, Berlin 1973)

Soweit wurde nur die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt. Mit *Spin-Bahn-Kopplung* sind die Quantenzahlen L, S, J , wo $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ der Gesamtdrehimpuls ist. Die Werte von J sind $L + S, \dots, |L - S|$. Dies sind $2S + 1$ Werte für $L > S$ bzw. $2L + 1$ für $L < S$. Für $L \geq S$ gibt $2S + 1$ die Multiplizität der Energieterme mit Bahndrehimpuls L an. Da die Energie von J abhängt, spalten die zu einem L und S gehörigen Niveaus in ein $2S + 1$ -Multiplett auf.

Welcher dieser Zustände hat die niedrigste Energie? Das Ergebnis ist wichtig für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften von Atomen und Ionen. Mit den semiempirischen, auf einfachen physikalischen Argumenten beruhenden *Hundschen Regeln* kann man den Grundzustand bestimmen.

Hundsche Regeln

Unter Beachtung des Pauli-Prinzips werden die Zustände so besetzt, daß

1. S maximal
2. L maximal
3. Für nicht mehr als halb gefüllte Schalen ${}^{2S+1}L_{J=|L-S|}$. Für mehr als halb gefüllte Schalen ${}^{2S+1}L_{J=L+S}$.

Wir deuten die Begründung der Hundschen Regeln an.

1. Je größer der Spin ist, umso antisymmetrischer ist die Ortswellenfunktion und umso kleiner die Coulomb-Wechselwirkung, da die Ortswellenfunktion für verschwindenden Teilchenabstand, also dort wo die Coulomb-Wechselwirkung am stärksten wäre, verschwindet.

2. Je größer der gesamte Bahndrehimpuls L ist, umso weiter sind die Elektronen vom Zentrum und deshalb auch voneinander entfernt. Da die Coulomb-Wechselwirkung mit $1/r$ abnimmt, wird die Coulomb-Abstoßung geringer, allerdings nicht so ausgeprägt wie bei 1.

3. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist von der Form

$$V_{SB} = \sum_i \alpha_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad \text{mit} \quad \alpha_i = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} \quad ,$$

wo $V(r_i)$ die potentielle Energie des selbstkonsistenten Feldes ist.

Berechnet man nun die erste Ordnung Störungstheorie, so folgt für einen Zustand mit den Quantenzahlen L und S

$$\langle \mathbf{L}_i \rangle \propto \langle \mathbf{L} \rangle \quad , \quad \langle \mathbf{S}_i \rangle \propto \langle \mathbf{S} \rangle \quad .$$

Der Hamilton-Operator ist also äquivalent zu $V_{SB} = A \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ mit einem Koeffizienten A . Aus

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2} [J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]$$

folgt, daß für $A > 0$ der günstigste Wert von J $|L - S|$ ist, während für $A < 0$ der günstigste Wert von J $L + S$ ist. Zur Berechnung von A bemerken wir, daß

die α_i positiv und unabhängig von m_l sind. Falls nur eine Schale unvollständig gefüllt ist, und diese höchstens bis zur Hälfte, sind nach der 1. Hund-Regel die Spins parallel, d.h. es ist $\mathbf{S}_i = \mathbf{S}/n$, wobei n die Zahl der Elektronen ist. Somit folgt für den Spin-Bahn-Hamilton-Operator

$$V_{\text{SB}} = \sum_i \alpha_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}/n \sim \frac{1}{n} \alpha \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad . \quad \text{Also ist} \quad A = \frac{\alpha}{n} = \frac{\alpha}{2S} > 0 \quad .$$

Für eine mehr als zur Hälfte gefüllte Schale, denken wir uns die freien Konfigurationen zunächst ergänzt und dann wieder abgezogen. Für die gefüllte Schale wäre $V_{\text{SB}} = 0$. Es bleibt $V_{\text{SB}} = -\sum_i \alpha_i \mathbf{L}_i \mathbf{S}_i$, wobei über die Löcher summiert wird. Der Gesamtspin und der Gesamtdrehimpuls sind $\mathbf{S} = -\sum_i \mathbf{S}_i$ und $\mathbf{L} = -\sum_i \mathbf{L}_i$. Es folgt mit der gleichen Argumentation wie vorhin nun $A = -\alpha/2S$. Für eine höchstens halb gefüllte Schale ist $A > 0$ und $J = |L - S|$, während für eine mehr als halb gefüllte Schale $A < 0$ und $J = L + S$ ist. Für eine halb gefüllte Schale aus Orbitalen mit Drehimpuls l ist nach den beiden ersten Hundschen Regeln $S = (2l + 1)/2$ und $L = 0$ und deshalb $L + S = |L - S| = S$.

Wir wollen die Hundschen Regeln noch an einigen Beispielen anwenden:

- He $(1s)^2$: Im Grundzustand ist wegen der Antisymmetrisierung $S = 0$ und nicht $S = 1$, also 1S_0 .
- B $(1s)^2(2s)^2 2p$: Die abgeschlossenen $1s$ und $2s$ Schalen haben $J = L = S = 0$. Also ist $S = 1/2$ und $L = 1$; es bleibt zu vergleichen $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$. Da die $2p$ -Schale weniger als halb voll ist, findet man nach der 3. Hundschen Regel $^2P_{1/2}$.
- C $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$: Die 1. Hundsche Regel verlangt $S = 1$. Wegen des Pauli-Verbots kann nun L nicht 2 sein, da die beiden Bahndrehimpulsquantenzahlen m_l voneinander verschieden sein müssen. Es ergibt $m_l = 0$ und 1 als maximales L den Wert $L = 1$. Da die Schale weniger als halb gefüllt ist, wählt die 3. Hundsche Regel aus $J = 0, 1, 2$ den kleinsten Wert, also 3P_0 .
- N $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$: Der maximale Wert des Spins ist $3/2$. Die möglichen Werte von L sind 3, 2, 1, 0. Da die Spinfunktion vollkommen symmetrisch ist, muß die Ortsfunktion vollkommen antisymmetrisch sein, dazu benötigt man alle 3 Wellenfunktionen mit $m_l = 1, 0, -1$. Also ist $L = 0$ und $J = 3/2$, also $^4S_{3/2}$.

Die Aufspaltung der Niveaus innerhalb einer Konfiguration kommt von der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Schematisch ist die Aufspaltung in Abb. 13.11 dargestellt.

Wir haben in der obigen Diskussion vorausgesetzt, daß die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen sehr viel größer als die Spin-Bahn-Kopplung ist. Dann sind L und S gute Quantenzahlen und man spricht von L - S Kopplung oder *Russel-Saunders-Kopplung*. Diese Verhältnisse sind in leichten Atomen realisiert. Falls die Spin-Bahn-Kopplung gegenüber L - und S -abhängigen Tei-

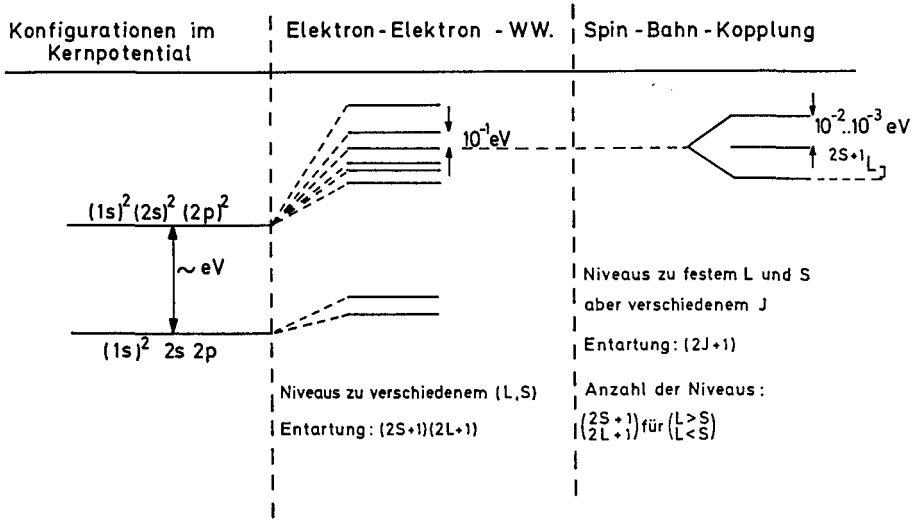


Abb.13.11. Aufspaltung der Energieniveaus, schematisch, Energieskala wächst nach rechts

len der Coulomb-Energie dominiert, wird jedes Elektron durch seinen Gesamtdrehimpuls j charakterisiert. Die j werden zu J des Atoms zusammengesetzt: man nennt dies j - j Kopplung. Die j - j Kopplung ist auch in schweren Atomen nie in reiner Form realisiert.

14. Zeeman-Effekt und Stark-Effekt

Nun wollen wir die Theorie der Atom-Niveaus in einem Magnetfeld wieder aufgreifen. In Abschn. 7.3 haben wir nur das magnetische Bahnmoment berücksichtigt. Die mangelnde Übereinstimmung des sog. normalen Zeeman-Effektes mit dem Experiment führte zur Entdeckung des Spins. Nun betrachten wir die komplette Theorie des Zeeman-Effektes, und zwar zunächst für das Wasserstoffatom und dann für Mehrelektronenatome. Außerdem wird in diesem Kapitel die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Energieniveaus von Atomen untersucht.

14.1 Wasserstoffatom im Magnetfeld

Der Hamilton-Operator

$$H = H_{\text{Coul}} + H_{\text{rel}} + H_Z \quad (14.1)$$

setzt sich aus dem Coulomb-Term H_{Coul} von (12.1), den relativistischen Korrekturen $H_{\text{rel}} = H_1 + H_2 + H_3$ aus Kap. 12 und dem Zeeman-Term

$$H_Z = -\frac{e}{2mc}(L_z + 2S_z)B = -\frac{e}{2mc}(J_z + S_z)B \quad (14.2)$$

zusammen, wobei wir das Magnetfeld längs der z -Richtung legen.

Je nach Stärke des Magnetfeldes werden wir in einem Basis-System arbeiten, in welchem zunächst der in H_{rel} enthaltene Spin-Bahn-Term $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ diagonalisiert und dann der Zeeman-Term störungstheoretisch behandelt wird, oder umgekehrt.

Wir erinnern daran, daß H_{rel} in erster Ordnung Störungstheorie zur Feinstruktur-Energieverschiebung

$$\Delta E_{n,j}^0 = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^4} \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right\} \quad (14.3)$$

führt. Die dabei auftretenden Zustände sind

$$|n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \quad (14.4)$$

14.1.1 Schwaches Feld

Falls das Magnetfeld schwächer als 10^5 G ist, kann der Zeeman-Term als Störung gegenüber den relativistischen Korrekturen betrachtet werden. Die geeigneten Ausgangszustände sind dann die Zustände (14.4). Die Feinstrukturverschiebung der Wasserstoffniveaus aufgrund des zweiten Terms von H ist in (14.3) angegeben.

Benützen wir (10.28), so finden wir

$$\begin{aligned} \langle n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l | S_z | n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l \rangle \\ = \frac{\hbar}{2} (\alpha_{\pm}^2 - \beta_{\pm}^2) = \pm \frac{\hbar m_j}{2l+1} \end{aligned} \quad (14.5)$$

Da J_z in den Zuständen (14.4) den Eigenwert $\hbar m_j$ besitzt, ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie die Zeeman-Aufspaltung

$$\langle H_Z \rangle_{l \pm \frac{1}{2}, m_j, l} = \mu_B B m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1} \right) \quad (14.6)$$

Durch das Magnetfeld werden alle entarteten Niveaus aufgespaltet. Im Unterschied zum „normalen“ Zeeman-Effekt hängt die Größe der Aufspaltung von l ab. Die Zeeman-Aufspaltung ist in Abb. 14.1 schematisch dargestellt.

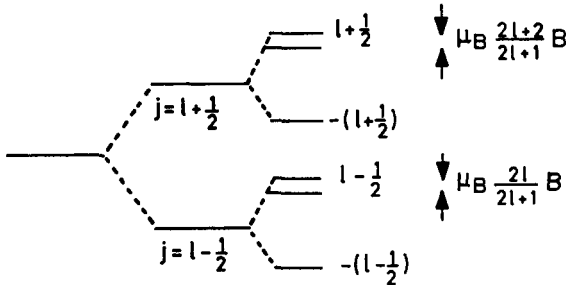


Abb. 14.1
„Anomaler“ Zeeman-Effekt. Die Niveaus $l \pm 1/2$ werden durch das Feld in $2l+2$ und $2l$ Niveaus aufgespaltet

Wir bemerken noch, daß es zulässig war, nicht-entartete Störungstheorie zu verwenden. Für entartete j , wie zum Beispiel das $2S_{1/2}$ - und $2P_{1/2}$ -Niveau haben die beiden räumlichen Wellenfunktionen (hier $l = 0$ und 1) unterschiedliche Parität und deren Matrixelement von H_Z verschwindet.

14.1.2 Starkes Feld, Paschen-Back-Effekt

Wenn das Feld so stark ist, daß die Zeeman-Energie groß gegen die relativistischen Korrekturterme ist, gehen wir aus von den Zuständen

$$|n, l, m_l\rangle |m_s\rangle \quad \text{mit} \quad |m_s\rangle = |\uparrow\rangle \quad \text{oder} \quad |\downarrow\rangle \quad ,$$

die H_{Coul} und auch H_Z diagonalisieren.

Die Energieaufspaltung der Wasserstoffniveaus ist dann

$$\Delta E_{n,l,m_l,m_s}^Z = \frac{e_0 \hbar}{2mc} (m_l + 2m_s) B = \mu_B (m_j + m_s) B \quad . \quad (14.7)$$

Die relativistischen Korrekturen können dann noch in 1. Ordnung Störungstheorie berücksichtigt werden:

$$\langle H_{\text{rel}} \rangle_{n,l,m_l,m_s} = -\frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^4} \left(\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} \right) + \zeta(n,l) m_l m_s$$

$$\zeta(n,l) = \frac{Ze_0^2}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,l} = \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad . \quad (14.8)$$

14.1.3 Zeeman-Effekt für beliebiges Magnetfeld

Nach diesen Grenzfällen behandeln wir nun das Wasserstoffatom für beliebiges Feld. Für Felder, die zwischen den beiden Extremfällen liegen, müssen wir die entartete Störungstheorie auf die Summe $H_{\text{rel}} + H_Z$ anwenden. D.h. wir müssen Linearkombinationen der Zustände

$$|n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle$$

finden, für die die Nichtdiagonalelemente von $H_{\text{rel}} + H_Z$ verschwinden. Wir gehen von

$$|n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle$$

aus, weil in diesem der komplizierte Teil H_{rel} diagonal ist (14.3). Wir müssen noch die Matrixelemente von H_Z berechnen. Diese verschwinden für unterschiedliche n und l ; z.B. folgt aus $[L^2, J_z + S_z] = 0$ die Relation

$$(l(l+1) - l'(l'+1)) \langle \dots l | (J_z + S_z) | \dots l' \rangle = 0 \quad ,$$

also kann das Matrixelement von $J_z + S_z$ nur für $l' = l$ von Null verschieden sein. Aus $[H_{\text{Coul}}, J_z + S_z] = 0$ folgt die Richtigkeit der Behauptung auch für n . Weiter folgt aus $[S_z, J_z] = 0$ die Relation

$$(m'_j - m_j) \langle \dots m_j \dots | S_z | \dots m'_j \dots \rangle = 0 \quad ,$$

so daß alle Matrixelemente mit verschiedenen m_j verschwinden. Die Struktur der Matrix $J_z + S_z$ ist in Abb. 14.2 für ($n \geq 2$) $S_{1/2}$, $P_{1/2}$, $P_{3/2}$ durch Punkte für die endlichen Matrixelemente charakterisiert.

Die nicht verschwindenden Matrixelemente sind also die Diagonalelemente

$$\langle n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l | (J_z + S_z) | n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l \rangle = \hbar m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1} \right) \quad (14.9)$$

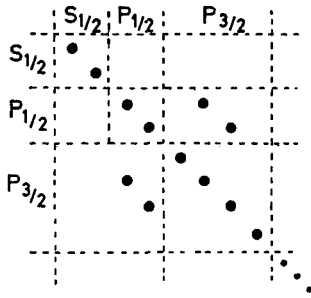


Abb. 14.2. Zur Struktur der Matrix $J_z + S_z$

und die Nichtdiagonalelemente

$$\begin{aligned} & \langle n, l + \frac{1}{2}, m_j, l | (J_z + S_z) | n, l - \frac{1}{2}, m_j, l \rangle \\ &= -\frac{\hbar}{2l+1} \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - m_j^2} . \end{aligned} \quad (14.10)$$

Die Zustände $S_{1/2}$, $m_j = \pm 1/2$ und $P_{3/2}$, $m_j = \pm 3/2$ treten nur in Diagonalelementen auf und erhalten deshalb durch H_Z keine Beimischung. Für diese Zustände und allgemein für

$$|n, j = l + \frac{1}{2}, m_j = \pm(l + \frac{1}{2}), l\rangle$$

ist folglich die Energieverschiebung durch (14.6) gegeben, die sich auf

$$(\Delta E^Z)_{n, j=l+1/2, m_j=\pm(l+1/2), l} = \pm \mu_B B(l+1) \quad (14.11)$$

reduziert.

Für die verbleibenden Zustände ($|m_j| < l + 1/2$) müssen wir diejenigen Linearkombinationen

$$|\pm\rangle = \sum_{(\pm)} a_{\pm} |n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \quad (14.12)$$

finden, die $H_{\text{rel}} + H_Z$ in den 2×2 Unterräumen diagonalisieren. Die Koeffizienten a_{\pm} und die Energieverschiebung ΔE aufgrund von $H_{\text{rel}} + H_Z$ ergeben sich mit (14.3), (14.9) und (14.10) aus der Energiewertgleichung

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \Delta E_{n, l+1/2}^0 + \mu_B B m_j \frac{2l+2}{2l+1} - \Delta E & -\mu_B B \sqrt{(l + \frac{1}{2})^2 - m_j^2} / (2l+1) \\ -\mu_B B \sqrt{(l + \frac{1}{2})^2 - m_j^2} / (2l+1) & \Delta E_{n, l-1/2}^0 + \mu_B B m_j \frac{2l}{2l+1} - \Delta E \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = 0 . \end{aligned} \quad (14.13)$$

Führen wir die Feinstrukturaufspaltung

$$\Delta = \Delta E_{n, l+1/2}^0 - \Delta E_{n, l-1/2}^0 = \frac{mc^2(\alpha Z)^4}{2n^3 l(l+1)} \quad (14.14)$$

ein, finden wir als Lösung der charakteristischen Gleichung von (14.13)

$$\Delta E_{\pm} = \Delta E_{n,l-1/2}^0 + \mu_B B m_j + \frac{\Delta}{2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \Delta \mu_B B \frac{m_j}{2l+1} + \frac{1}{4}(\mu_B B)^2} \quad (14.15)$$

Daraus können wir wieder die beiden Grenzfälle gewinnen:

i) $\Delta \gg \mu_B B$

$$\Delta E_{\pm} = \Delta E_{n,l \pm 1/2}^0 + \mu_B B m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right) \pm \frac{1}{4} \frac{\mu_B^2 B^2}{\Delta} \left(1 - \frac{4m_j^2}{(2l+1)^2}\right) \dots \quad (14.16)$$

in Übereinstimmung mit der Summe von (14.3) und (14.6).

ii) $\Delta \ll \mu_B B$

$$\Delta E_{\pm} = \Delta E_{n,l-1/2}^0 + \mu_B B \left(m_j \pm \frac{1}{2}\right) + \frac{\Delta}{2} \left(1 \pm \frac{2m_j}{2l+1}\right) \pm \frac{\Delta^2}{4\mu_B B} \left(1 - \frac{4m_j^2}{(2l+1)^2}\right) \quad (14.17)$$

Substituiert man $m_j = m_l \pm 1/2$, $m_s = \mp 1/2$ und verwendet man (14.3) und (14.14), ergibt sich Übereinstimmung mit (14.8).

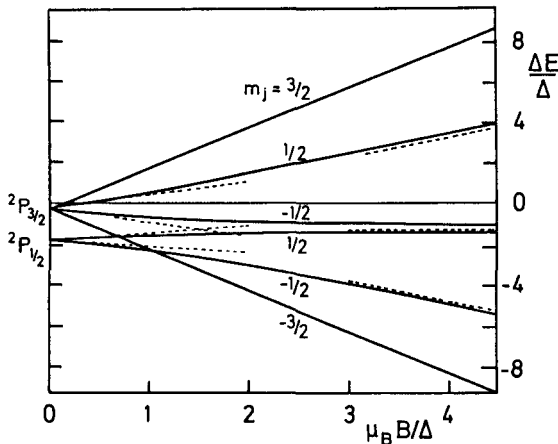


Abb. 14.3. Relative Energieverschiebung $\Delta E/\Delta$ als Funktion des reduzierten Magnetfeldes $\mu_B B/\Delta$ für $n = 2$ und $P_{1/2}, P_{3/2}$

Für $n = 2$, $l = 1$, $P_{3/2}$ und $P_{1/2}$ ist für $B \rightarrow 0$

$$\Delta = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{32} \quad , \quad \frac{\Delta E_{2,3/2}}{\Delta} = -\frac{1}{4} \quad , \quad \frac{\Delta E_{2,1/2}}{\Delta} = -\frac{5}{4} \quad .$$

Die Energieverschiebung für alle $P_{3/2}$ - und $P_{1/2}$ -Niveaus ist in Abb. 14.3 dargestellt.

14.2 Mehrelektronenatome

Für das Mehrelektronenatom gehen wir vom totalen Bahndrehimpuls \mathbf{L} und vom totalen Spin \mathbf{S} aller Elektronen und deren Summe $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ aus. Der Zeeman-Hamilton-Operator lautet

$$H_Z = \frac{e_0}{2mc}(L_z + 2S_z)B = \frac{e_0}{2mc}(J_z + S_z)B \quad . \quad (14.18)$$

14.2.1 Schwaches Magnetfeld

Für schwaches Magnetfeld sind die Ausgangszustände

$$|J, M_J, L, S\rangle \quad . \quad (14.19)$$

Diese sind Eigenzustände von \mathbf{J}^2 , J_z , \mathbf{L}^2 und \mathbf{S}^2 , nicht aber von S_z , und wir benötigen $\langle S_z \rangle$. Wir können hier nicht auf das Wigner-Eckhardt-Theorem zurückgreifen, das das Verhältnis von $\langle J_z \rangle / \langle S_z \rangle$ sofort liefert, sondern müssen uns einer kurzen elementaren Rechnung bedienen. Wir gehen aus von der Identität

$$\mathbf{S}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\mathbf{S} = -i\hbar \mathbf{S} \times \mathbf{L} \quad , \quad (14.20)$$

welche aus $[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k$ folgt, und bilden deren äußeres Produkt mit \mathbf{J} :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \times \mathbf{J}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\mathbf{S} \times \mathbf{J} &= -i\hbar(\mathbf{S} \times \mathbf{L}) \times \mathbf{J} \\ &= -i\hbar\{\mathbf{L}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - \mathbf{S}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})\} = i\hbar\{-\mathbf{J}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) + \mathbf{S}\mathbf{J}^2\} \quad . \end{aligned} \quad (14.21)$$

Bilden wir nun den Erwartungswert von (14.21) im Zustand $|J, M_J, L, S\rangle$ und benutzen, daß $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ diagonal ist, so verschwindet die linke Seite und wir finden

$$\langle \mathbf{S}\mathbf{J}^2 \rangle = \langle \mathbf{J}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) \rangle \quad . \quad (14.22)$$

Mit $\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = (\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)/2$ ergibt sich

$$\langle S_z \rangle = \langle J_z \rangle (J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)) / 2J(J+1) \quad (14.23)$$

und die Energieaufspaltung

$$\Delta E = \mu_B g_J M_J B \quad , \quad \text{wobei} \quad (14.24)$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad , \quad (14.25)$$

der zwischen 1 und 2 liegende *Landé-g-Faktor* ist.

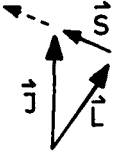


Abb. 14.4. Klassische Interpretation des Landé-g-Faktors

Anmerkung: Dieses Ergebnis entspricht dem klassischen Bild, daß J konstant längs B orientiert ist und S und L um J präzedieren (Abb. 14.4)

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{e}{2m} J(L \cdot J + 2S \cdot J) / J^2 \\ &= \frac{e}{2m} J \left(\frac{1}{2}(L^2 + J^2 - S^2) + S^2 + J^2 - L^2 \right) / J^2 \\ &= \frac{e}{2m} J \left\{ 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right\} \end{aligned}$$

Gleichung (14.25) führt im Spezialfall des Wasserstoffs $S = 1/2$, $L, J = L \pm 1/2$ auf das frühere Ergebnis (14.6).

14.2.2 Starkes Magnetfeld, Paschen-Back-Effekt

Wenn die Zeeman-Energie die relativistische Aufspaltung übersteigt, sind die geeigneten Basiszustände $|L, M_L, S, M_S\rangle$, in denen L^2, L_z, S^2 und S_z diagonal sind und auch H_Z . Dann ist die Energieaufspaltung

$$\Delta E = \mu_B B (M_L + 2M_S) + \zeta(n, L, S) M_L M_S \quad . \quad (14.26)$$

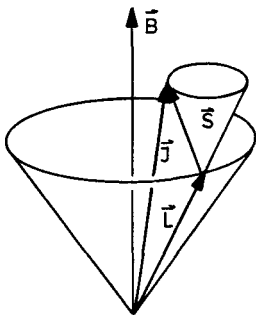


Abb. 14.5. Klassische Vektoraddition für starkes Magnetfeld

Dies entspricht dem klassischen Bild (Abb. 14.5), daß S und L unabhängig voneinander um B rotieren, so daß S , S_z , L , L_z und J_z , nicht aber J konstant bleiben. Der zweite Term kommt auch hier von der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

14.3 Stark-Effekt

Wir untersuchen nun den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Energieniveaus des Wasserstoffatoms. Der ungestörte Hamilton-Operator H_{Coul} ist in (12.1) angegeben und die Störung

$$H_1 = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{x} = -eEz \quad (14.27)$$

stellt die Wechselwirkung des Elektrons mit dem in z -Richtung angelegten elektrischen Feld E dar. Da das atomare elektrische Feld von der Größenordnung $E_0/ea \approx 10^{10} \text{ Vm}^{-1}$ ist, kann die Störungstheorie für im Labor realisierbare Felder auf jeden Fall angewendet werden.

Wir schicken einige allgemeine, aus der Symmetrie folgende Aussagen über die Matrixelemente $\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle$ von z in der Basis der Eigenzustände $|n, l, m\rangle$ des Coulomb-Potentials voraus. Aus $[L_z, z] = 0$ folgt

$$\langle n, l, m | [L_z, z] | n', l', m' \rangle = (m - m') \langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle = 0 \quad ,$$

und daraus die Auswahlregel

$$m' = m \quad . \quad (14.28a)$$

Betrachtet man eine Spiegelungsoperation, so sieht man, daß das Matrixelement $\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle$ nur für Zustände unterschiedlicher Parität endlich sein kann. Im Zusammenhang mit der elektrischen Dipolstrahlung wird gezeigt

$$l' = l \pm 1 \quad . \quad (14.28b)$$

Nur wenn die „Auswahlregeln“ (14.28a,b) erfüllt sind, kann das Matrixelement von z verschieden von Null sein.

14.3.1 Energieverschiebung des Grundzustandes

Wegen (14.28b) verschwindet für den Grundzustand des Wasserstoffatoms der Beitrag 1. Ordnung Störungstheorie. Die zweite Ordnung lautet

$$E_1^2 = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1 - E_n} \quad , \quad (14.29)$$

wobei schon die Auswahlregeln (14.28a,b) eingingen und die E_n die ungestörten Energieniveaus von H_{Coul} bezeichnen. Aufgrund der atomaren Größenverhält-

nisse liegen diese Energieverschiebungen in der Größenordnung von $E_1^2 \approx -a^3 E^2$, wo a für den Bohrschen Radius steht. Der exakte Wert beträgt

$$E_1^2 = -\frac{9}{4}a^3 E^2 \quad . \quad (14.30)$$

Durch Vergleich mit $(-1/2)\alpha_p E^2$ folgt für die Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms im Grundzustand unmittelbar

$$\alpha_p = \frac{9}{2}a^3 \quad . \quad (14.31)$$

Zusammenfassend stellen wir fest, daß es im Grundzustand keinen Stark-Effekt erster, sondern nur zweiter Ordnung gibt.

14.3.2 Angeregte Zustände

Die $n = 2$ Zustände des Wasserstoffatoms $|2, 0, 0\rangle$, $|2, 1, 0\rangle$, $|2, 1, 1\rangle$, $|2, 1, -1\rangle$ sind vierfach entartet. Wir müssen die entartete Störungstheorie verwenden und zu einer Basis übergehen, in der die Nichtdiagonalelemente von z verschwinden.

Die beiden Zustände $|2, 1, \pm 1\rangle$ haben wegen (14.28a) keine endlichen Nichtdiagonalelemente mit den drei übrigen Zuständen und bleiben in der neuen Basis ungeändert. Da außerdem wegen (14.28b)

$$\langle 2, 1, \pm 1 | z | 2, 1, \pm 1 \rangle = 0 \quad ,$$

werden sie in erster Ordnung in E nicht verschoben und ergeben nur einen quadratischen Stark-Effekt. Es bleibt noch die mit $|2, 0, 0\rangle$ und $|2, 1, 0\rangle$ gebildete Matrix zu diagonalisieren, was auf die Eigenwertgleichung

$$-eE \begin{pmatrix} \langle 2, 0, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle & \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle \\ \langle 2, 1, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle & \langle 2, 1, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E^1 \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (14.32)$$

führt. Die Diagonalelemente verschwinden aus Paritätsgründen (14.28b). Das verbleibende Matrixelement ist

$$\langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle = \frac{1}{8a^4} \int_0^\infty dr r^4 e^{-r/a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \int_{-1}^1 d\eta \eta^2 = -3a \quad . \quad (14.33)$$

Somit ergibt sich für die Eigenwertgleichung (14.32)

$$\begin{pmatrix} E^1 & -3eaE \\ -3eaE & E^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad .$$

Deren Eigenwerte sind

$$E^1 = \pm 3e_0 a E \quad , \quad (14.34)$$

wo $e = -e_0$ eingesetzt wurde, und die zugehörigen Eigenvektoren lauten

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad . \quad (14.35)$$

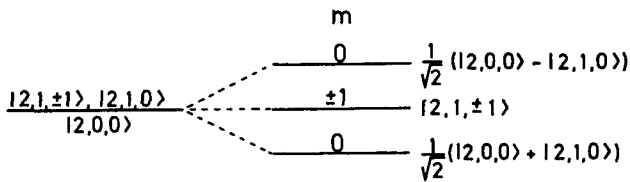


Abb. 14.6. Aufspaltung der $n = 2$ Zustände in erster Ordnung in E

Für diese Zustände existiert ein Stark-Effekt erster Ordnung. Die Aufspaltung in $O(E)$ ist schematisch in Abb. 14.6 dargestellt. Ein Wasserstoffatom im ersten angeregten Zustand verhält sich, als hätte es ein Dipolmoment der Größe $3ae_0$, das sich zum Feld parallel und antiparallel orientieren kann, und in zwei Zuständen keine Komponente längs des Feldes besitzt.

Wir schließen noch einige Bemerkungen an:

(i) Die Störung (14.27) bricht die Rotationsinvarianz. Es ist $[L^2, \mathbf{x}] \neq 0$, und deshalb werden Zustände mit verschiedenem l gemischt.

(ii) Die Feinstruktur braucht für Feldstärken größer als 10^3 V/cm nicht berücksichtigt zu werden, weil dann die Aufspaltung durch das elektrische Feld größer ist als die Feinstrukturaufspaltung. Für kleinere Felder müßte man von den Eigenzuständen von J ausgehen. In Linearkombinationen der Zustände $2S_{1/2}$ und $2P_{1/2}$ ergibt sich auch dann ein Stark-Effekt erster Ordnung.

(iii) Man könnte gegen die Verwendung der Störungstheorie beim Stark-Effekt grundsätzlich Bedenken haben. Wie aus Abb. 14.7 ersichtlich ist, sind die Bindungszustände genau genommen gar nicht stabil, sondern nur metastabil. Jedoch ist die Tunnelwahrscheinlichkeit so enorm klein, daß die Störungstheorie ausreicht, um die Lage dieser metastabilen Niveaus zu berechnen.

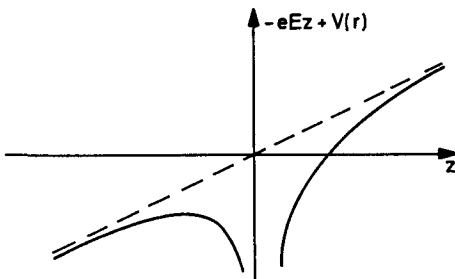


Abb. 14.7. Potential beim Stark-Effekt

(iv) Schließlich wollen wir noch einige allgemeine Schlüsse aus den Ergebnissen für das Wasserstoffatom ziehen. Für nichtentartete Niveaus gibt es kein permanentes Dipolmoment, sondern nur ein induziertes. Für entartete Zustände mit unterschiedlicher Parität können permanente Dipolmomente auftreten. Die exakte Entartung ist allerdings nur im Coulomb-Potential wegen der durch den Lenzschen Vektor erzeugten zusätzlichen Symmetrie vorhanden.

Andererseits ist physikalisch klar, daß im Falle nahe beisammenliegender Niveaus unterschiedlicher Parität effektiv ein permanentes Dipolmoment vorhanden ist. Diese Situation liegt in Molekülen wie HCl und NH₃ vor. Der Grundzustand dieser Moleküle ist symmetrisch. Der antisymmetrische Zustand liegt energetisch nur knapp höher. Aus diesen beiden lassen sich Linearkombinationen mit einem endlichen Dipolmoment d bilden, das tatsächlich realisiert ist, wenn die Energie Ed sehr viel größer als der vorhin erwähnte Energieunterschied ist.

15. Moleküle

15.1 Qualitative Überlegungen

Die Grundbausteine von Molekülen sind zwar Kerne und Elektronen; da sie bei Energiezufuhr aber in Atome dissoziieren, sind sie naheliegenderweise als Bindungszustände von Atomen anzusehen. Die Bestimmung der Energieniveaus und selbst des Grundzustandes von Molekülen ist erheblich komplizierter als bei Atomen. Die Elektronen bewegen sich in einem von mehreren Kernen erzeugten, anziehenden, nicht rotationssymmetrischen Potential. Man muß sich natürlich auch überlegen, inwieweit die Kernbewegung berücksichtigt werden muß. Hier ergibt sich nun eine wesentliche Vereinfachung für die Theorie von Molekülen durch das kleine Verhältnis von Elektronenmasse m zu Kernmasse M ¹:

$$\frac{m}{M} \approx 10^{-3} - 10^{-5} \quad (15.1)$$

Deshalb bewegen sich die Kerne langsamer, haben eine kleine Nullpunktenergie und sind somit gut lokalisiert. Die Elektronen „sehen“ zu jedem Zeitpunkt effektiv ein statisches Potential. Durch die Vibration der Kerne werden die elektronischen Wellenfunktionen adiabatisch deformiert.

Die Kerne eines Moleküls können folgende Bewegungen ausführen: Translation, Rotation und Vibration. Zur Abschätzung der typischen Energien dieser Bewegungen betrachten wir zuerst die typische elektronische Energie eines Valenzelektrons, d.h. eines Elektrons, dessen Wellenfunktion sich über das gesamte Molekül ausdehnt. Wenn die Ausdehnung des Moleküls a ist, so ergibt sich nach der Unschärferelation und dem Virialsatz

$$E_{\text{el}} \approx \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar/a)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad (15.2)$$

Zur Abschätzung der Vibrationsenergie bemerken wir, daß die potentielle Energie für jede Normalschwingung (Eigenschwingung des Moleküls) die Oszillatorform $M\omega^2 R^2/2$ hat, wo M etwa die Kernmasse ist und R die Auslenkung der Schwingung. Wenn $R \approx a$ ist, wird diese Energie ungefähr E_{el} sein, also

$$\frac{M\omega^2 a^2}{2} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

¹ $m_e = 0.911 \times 10^{-27}$ g, $m_p = 1.6725 \times 10^{-24}$ g.

Für die Schwingungsfrequenz folgt somit

$$\omega \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{\hbar}{ma^2} \quad ,$$

und die zugehörige Energie ist

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_{\text{el}} \quad . \quad (15.3)$$

Die Rotationsenergie des Moleküls ist

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2} = \frac{m}{M} E_{\text{el}} \quad , \quad (15.4)$$

wo für das Trägheitsmoment $I = Ma^2$ gesetzt wurde. Die elektronische Energie, die Vibrationsenergie und die Rotationsenergie stehen zueinander jeweils im Verhältnis $(m/M)^{1/2}$.

Die Frequenzen der Übergänge zwischen elektronischen Niveaus liegen im Sichtbaren und Ultravioletten, die der Vibrationen im Infraroten und die der Rotationen im fernen Infrarot. Aus der Vibrationsfrequenz können wir auch die typische Kerngeschwindigkeit und die Auslenkung der Vibrationen (das Schwankungsquadrat) abschätzen. Die Nullpunktenergie teilt sich zu gleichen Teilen auf in kinetische und potentielle Energie, d.h.

$$\frac{P^2}{2M} = \frac{M\omega^2 R^2}{2} = \frac{\hbar\omega}{2} \quad , \quad \text{oder} \quad P = \left(\frac{M}{m}\right)^{1/4} \frac{\hbar}{a} \quad .$$

Daraus folgt für die Kerngeschwindigkeit

$$v_{\text{K}} = \frac{P}{M} = \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} \frac{\hbar}{ma} = \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} v_{\text{el}} \quad (15.5)$$

und für die Vibrationsauslenkung

$$R = \left(\frac{\hbar}{M\omega}\right)^{1/2} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} a \quad , \quad (15.6)$$

d.h. $v_{\text{K}}/v_{\text{el}} \approx 10^{-3}$ und $R/a \approx 10^{-1}$. Die Geschwindigkeit der Kerne ist sehr viel kleiner als die Elektronengeschwindigkeit und ihre Auslenkung kleiner als der Molekülradius a .

15.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Der gesamte Hamilton-Operator für Elektronen und Kerne lautet

$$H = T_e + T_K + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad \text{mit} \quad (15.7)$$

$$T_e = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad , \quad T_K = \sum_K \frac{\mathbf{P}_K^2}{2M_K} \quad .$$

Die Terme in H stehen für die kinetische Energie der Elektronen und der Kerne, und die Wechselwirkung der Elektronen, der Elektronen mit den Kernen und der Kerne. Die Impulse und Koordinaten der Kerne sind \mathbf{P}_K und \mathbf{X}_K und der Elektronen \mathbf{p}_i und \mathbf{x}_i .

Bevor wir die gesamte Wellenfunktion der Elektronen und der Kerne betrachten, lassen wir zuerst die Kernbewegung gänzlich außer acht, d.h. wir halten die Koordinaten \mathbf{X} fest. Die Wellenfunktion der Elektronen $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})$ bei festen Kernlagen \mathbf{X} bestimmt sich dann aus

$$(T_e + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK})\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = \varepsilon(\mathbf{X})\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \quad . \quad (15.8)$$

In der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})$ und in $\varepsilon(\mathbf{X})$ treten die Kernlagen nur als Parameter auf. Hier ist

$$\varepsilon(\mathbf{X}) = V_{KK} + E^{\text{el}}(\mathbf{X})$$

die Summe aus der Wechselwirkungsenergie der Kerne und dem Energieeigenwert der wechselwirkenden Elektronen im Kernpotential.

Für die Wellenfunktion des gesamten Moleküls machen wir den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})\Phi(\mathbf{X}) \quad , \quad (15.9)$$

das ist das Produkt aus einer Wellenfunktion für die Kerne und der Wellenfunktion der Elektronen bei festen Kernen. Aus $H\Psi = E\Psi$ folgt

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})(T_K + \varepsilon(\mathbf{X}))\Phi(\mathbf{X}) &= \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})E\Phi(\mathbf{X}) \\ - \sum_K \frac{-\hbar^2}{2M_K} [\Phi(\mathbf{X})\vec{\nabla}_X^2 \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) + 2\vec{\nabla}_X \Phi(\mathbf{X})\vec{\nabla}_X \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})] & \quad . \end{aligned} \quad (15.10)$$

Wir multiplizieren (15.10) mit $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})^*$ und integrieren über \mathbf{x} . Unter Vernachlässigung der Terme, die von der zweiten Zeile folgen, ergibt sich die *Born-Oppenheimer-Gleichung*:

$$(T_K + \varepsilon(\mathbf{X}))\Phi(\mathbf{X}) = E\Phi(\mathbf{X}) \quad . \quad (15.11)$$

In die Born-Oppenheimer-Gleichung, die effektive Schrödinger-Gleichung für die Kerne, geht neben der Coulomb-Abstoßung die von den Kernorten abhängi-

ge Energie der Elektronen ein. Die Gleichgewichtskoordinaten der Kerne ergeben sich aus den Minima der $\varepsilon(\mathbf{X})$. Die Kerne arrangieren sich so, daß die Summe aus ihrer Coulomb-Abstoßung und der elektronischen Energie minimal ist. Die Schwingungsfrequenzen der Kerne ergeben sich aus den zweiten Ableitungen von $\varepsilon(\mathbf{X})$.

Nun müssen wir noch die vorhin vernachlässigten Terme abschätzen. Der 2. Term aus der zweiten Zeile von (15.10) ist

$$\int d^3x \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})^* \frac{\partial}{\partial X_i} \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \sim \frac{\partial}{\partial X_i} \int d^3x |\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})|^2 = 0 \quad ,$$

da die Norm unabhängig von \mathbf{X} ist. Der 1. Term wird für den ungünstigsten Fall starker Kopplung $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = \psi(\mathbf{x} - \mathbf{X})$ abgeschätzt:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \bar{\Phi}(\mathbf{X}) \int d^3x \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})^* \vec{\nabla}_X^2 \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \\ & = -\hbar^2 \frac{\bar{\Phi}(\mathbf{X})}{2M} \int d^3x \psi(\mathbf{x} - \mathbf{X})^* \vec{\nabla}_x^2 \psi(\mathbf{x} - \mathbf{X}) = \frac{m}{M} E_{\text{kin}}^{\text{el}} \bar{\Phi}(\mathbf{X}) \ll |E^{\text{el}}| \quad . \end{aligned}$$

In der obigen Herleitung der Born-Oppenheimer-Näherung wurde nur die elektronische Grundzustandswellenfunktion berücksichtigt. Man muß jedoch untersuchen, ob nicht Matrixelemente mit angeregten Zuständen wichtig sind. Der systematische Ausgangspunkt ist die Entwicklung

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{\alpha} \bar{\Phi}_{\alpha}(\mathbf{X}) \psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \quad , \quad (15.12)$$

wobei die angeregten Zustände $\psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X})$ die Schrödinger-Gleichung

$$(T_e + V_{Ke} + V_{ee})\psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = E_{\alpha}^{\text{el}}(\mathbf{X})\psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \quad (15.13)$$

erfüllen. Die Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion (15.12) ist

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha'} \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) [T_K + V_{KK} + E_{\alpha'}^{\text{el}}(\mathbf{X}) - E] \bar{\Phi}_{\alpha'}(\mathbf{X}) \\ & = - \sum_K \sum_{\alpha'} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \right) \left(2\vec{\nabla}_X \bar{\Phi}_{\alpha'} \vec{\nabla}_X \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) + \bar{\Phi}_{\alpha'} \vec{\nabla}_X^2 \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \right) \quad . \end{aligned} \quad (15.14)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit $\psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X})^*$ und integriert über die Koordinaten der Elektronen, ergibt sich

$$(T_K + V_{KK} + E_{\alpha}^{\text{el}}(\mathbf{X}) - E) \bar{\Phi}_{\alpha}(\mathbf{X}) = 0 \quad . \quad (15.15)$$

Dabei haben wir die Terme, die von der rechten Seite von (15.14) herrühren, vernachlässigt. Diese müssen wir noch abschätzen. Der zweite Term enthält

$$\frac{1}{M} \vec{\nabla}_X^2 \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = \frac{m}{M} \frac{1}{m} \vec{\nabla}_x^2 \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \quad ,$$

und ist deshalb um den Faktor m/M kleiner als die elektronische kinetische Energie. Zur Abschätzung des ersten Termes setzen wir für die Kernwellenfunktion die Oszillatorwellenfunktion $\exp\{- (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0)^2 M\omega/2\hbar\}$ ein:

$$\begin{aligned} & \vec{\nabla}_X \Phi_{\alpha'}(\mathbf{X}) \vec{\nabla}_X \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \\ & \sim (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) \frac{M\omega}{\hbar} \exp\left\{- \frac{(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0)^2 M\omega}{2\hbar}\right\} \vec{\nabla}_X \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \\ & \sim \phi_{\alpha'}(\mathbf{X})(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) \cdot \vec{\nabla}_X \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \quad . \end{aligned}$$

Es sei $\delta = \mathbf{X} - \mathbf{X}_0$ eine typische Kernausslenkung, dann folgt

$$\begin{aligned} (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) \vec{\nabla}_X \psi_{\alpha'} & \approx \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X} + \delta) - \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \\ & \approx \psi_{\alpha'}(\mathbf{x} - \delta|\mathbf{X}) - \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \quad . \end{aligned}$$

Diese Terme sind somit von der Größenordnung

$$\frac{M\omega}{\hbar} \cdot \frac{\hbar^2}{2M} \approx \hbar\omega \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_{el} \quad .$$

Die vernachlässigten Matrixelemente sind um m/M und $(m/M)^{1/2}$ kleiner als die elektronische Energie. Sie sind deshalb sehr viel kleiner als die Abstände der elektronischen Niveaus und führen nur zu einer vernachlässigbaren Korrektur.

Mit diesen Vernachlässigungen haben wir in (15.15) wieder die Born-Oppenheimer-Gleichung hergeleitet. Die Kerne bewegen sich in einem effektiven Potential, das sich aus der Kern-Wechselwirkung und der elektronischen Energie zusammensetzt.

Wir werden im weiteren die elektronische Energie für feste Kernpositionen berechnen. Aus den Minima ergeben sich die molekularen Bindungszustände.

15.3 Das H_2^+ -Molekül

Zuerst betrachten wir das ionisierte H_2 -Molekül; dort bewegt sich ein Elektron im anziehenden Potential zweier Protonen an den Stellen \mathbf{X}_A und \mathbf{X}_B (Abb. 15.1). Der Hamilton-Operator für das Elektron lautet

$$H = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_B|} \quad . \quad (15.16)$$

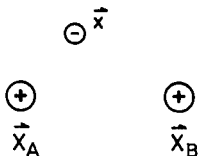


Abb. 15.1. Zum ionisierten Wasserstoffmolekül

Dieses Problem ist exakt lösbar; dennoch werden wir uns hier mit einer qualitativen Variationslösung begnügen. Als Variationsansatz nehmen wir die Superposition von $1s$ - Atom-Wellenfunktionen, die wegen der Spiegelungssymmetrie symmetrisch oder antisymmetrisch sind:

$$\psi_{\pm} = C_{\pm}[\psi_A(\mathbf{x}) \pm \psi_B(\mathbf{x})] \quad . \quad (15.17)$$

Die beiden um die Kerne A und B konzentrierten $1s$ -Wellenfunktionen sind

$$\psi_B(\mathbf{x}) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp\{-|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|/a\} \quad . \quad (15.18)$$

Die Normierungskonstanten ergeben sich aus der Überlappung der Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B :

$$\int d^3x |\psi_{\pm}(\mathbf{x})|^2 = C_{\pm}^2(2 \pm 2S(R)) \quad \text{mit}$$

$$S(R) = \int d^3x \psi_A(\mathbf{x})\psi_B(\mathbf{x}) = \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{R^2}{3a^2}\right) e^{-R/a} \quad , \quad (15.19)$$

wo $R = |\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_B|$ der Kernabstand ist und $S(R)$ das Überlappungsintegral darstellt. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators in den Zuständen (15.17) ist

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\pm} &= (2 \pm 2S)^{-1}(\langle A|H|A \rangle + \langle B|H|B \rangle \pm 2\langle A|H|B \rangle) \\ &= (1 \pm S)^{-1}(\langle A|H|A \rangle \pm \langle A|H|B \rangle) \quad , \quad \text{wobei} \end{aligned} \quad (15.20)$$

$$\begin{aligned} \langle A|H|A \rangle &= \int d^3x \psi_A(\mathbf{x})H\psi_A(\mathbf{x}) = E_1 + \frac{e^2}{R} - \int d^3x \psi_A^2(\mathbf{x}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} \\ &= E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a} \quad . \end{aligned} \quad (15.21)$$

Hier ist $E_1 = -1 \text{ Ry}$ die Grundzustandsenergie eines Wasserstoffatoms. Des weiteren ist

$$\begin{aligned} \langle A|H|B \rangle &= \int d^3x \psi_A(\mathbf{x})H\psi_B(\mathbf{x}) \\ &= \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) S - \int d^3x \psi_A(\mathbf{x})\psi_B(\mathbf{x}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} \quad , \end{aligned} \quad (15.22)$$

wobei das Austauschintegral durch

$$A = \int d^3x \psi_A(\mathbf{x})\psi_B(\mathbf{x}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} = \frac{e^2}{a} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-R/a} \quad (15.23)$$

definiert ist. Daraus ergibt sich für $\varepsilon_{\pm}(R) \equiv \langle H \rangle_{\pm}$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm}(R) = (1 \pm S)^{-1} & \left[E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a} \right) e^{-2R/a} \right. \\ & \left. \pm \left(E_1 + \frac{e^2}{R} \right) S \mp \frac{e^2}{a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) e^{-R/a} \right] \end{aligned} \quad (15.24)$$

In Abb. 15.2 ist $\epsilon_{\pm}(R)$ als Funktion des Abstandes R dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die symmetrische Wellenfunktion bindend und die antisymmetrische Wellenfunktion abstoßend ist, weil $\psi_+(\mathbf{x})$ im Gebiet zwischen den beiden Kernen größer ist als $\psi_-(\mathbf{x})$, welches in der Halbierungsebene verschwindet. Daß die potentielle Energie wegen der sich addierenden Kernpotentiale dort relativ stark attraktiv ist, erklärt den Unterschied der elektronischen Energie. Zur weiteren Erläuterung ist in Abb. 15.3 $\epsilon_{\pm}(R) - e^2/R$, also die reine elektronische Energie ohne der Coulomb-Abstoßung der Kerne dargestellt.

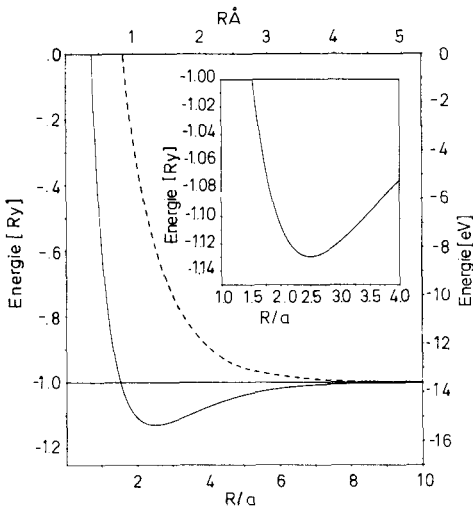


Abb. 15.2. $\epsilon_+(R)$ (—) und $\epsilon_-(R)$ (---) als Funktionen von R

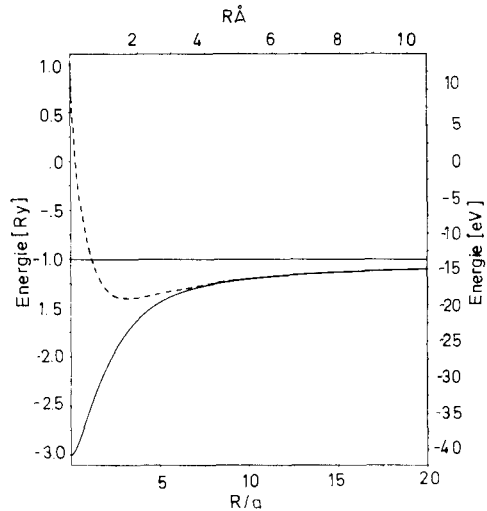


Abb. 15.3. $\epsilon_{\pm}(R) - e^2/R$. Bezeichnung wie in Abb. 15.2

Die exakte Grundzustandsenergie ist niedriger als $\epsilon_+(R)$. Die Werte der Bindungsenergie und des Kernabstandes von H_2^+ sind 2.8 eV und 1.06 \AA gegenüber den Variationsergebnissen von 1.76 eV und 1.3 \AA .

15.4 Das Wasserstoffmolekül H_2

Der Hamilton-Operator für die beiden Elektronen des Wasserstoffmoleküls lautet (Abb. 15.4)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_B|} \quad (15.25)$$

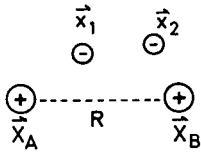


Abb. 15.4. Zum Wasserstoffmolekül

Aus der Sicht eines der beiden Elektronen ergibt sich folgendes Bild: Zusätzlich zum Potential der Kerne kommt noch das abstoßende Potential des anderen Elektrons. Ist das andere Elektron in einem symmetrischen Zustand, so ergibt sich insgesamt ein schwächeres symmetrisches Potential. Die Wellenfunktion des betrachteten Elektrons ist entweder symmetrisch oder antisymmetrisch. Auch hier gibt es antisymmetrische (abstoßende) und symmetrische (anziehende) Wellenfunktionen (Orbitale). Falls ein und derselbe molekulare, symmetrische Einelektronzustand durch zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spinorientierungen besetzt ist, wird sich für die Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls E_{H_2}

$$E_{H_2} < 2E_{H_2^+}$$

ergeben, wo $E_{H_2^+}$ die des ionisierten Wasserstoffmoleküls ist.

Es gibt zwei prinzipielle Näherungsverfahren, um das H_2 -Problem zu behandeln: Die eine Methode besteht in der Konstruktion von Molekülbahnen, also Einteilchenwellenfunktionen für das Molekül, die mit Elektronen besetzt sind. Der andere Zugang ist die Heitler-London-Methode, die im Aufbau der Zweiteilchen-Wellenfunktionen aus den Einelektronen-Wellenfunktionen (isolierter) Wasserstoffatome besteht.

Methode der Molekülbahnen (molecular orbits)

Hier ist der Ansatz für die Wellenfunktion der beiden Elektronen

$$\psi_s(1, 2) = [\psi_A(\mathbf{x}_1) + \psi_B(\mathbf{x}_1)][\psi_A(\mathbf{x}_2) + \psi_B(\mathbf{x}_2)] \times \chi_{\text{sing}}/2[1 + S(R)] \quad (15.26)$$

Der räumliche Teil ist das Produkt der H_2^+ -Molekül-Wellenfunktion $\psi_+(\mathbf{x}_1)$ und $\psi_+(\mathbf{x}_2)$. Die Spins sind wegen des Pauli-Prinzips im Singulettzustand. Einen Triplettzustand kann man nur durch

$$[\psi_+(\mathbf{x}_1)\psi_-(\mathbf{x}_2) - \psi_-(\mathbf{x}_2)\psi_+(\mathbf{x}_1)]\chi_{\text{trip}}/2[1 + S(R)]$$

bilden. Er enthält einen nichtbindenden Faktor und hat höhere Energie.

Der Ansatz (15.26) hat folgende Schwächen: Bei kleinen Abständen ist die Wellenfunktion ein Produkt von $1s$ -Wasserstoff-Wellenfunktionen statt Helium-Wellenfunktionen. Bei großen Abständen zeigt sich eine weitere Schwäche. Dazu betrachten wir den ausmultiplizierten Ausdruck

$$\begin{aligned} \psi_s(1, 2) \propto & [\psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_A(\mathbf{x}_2) + \psi_B(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2)] \\ & + [\psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) + \psi_A(\mathbf{x}_2)\psi_B(\mathbf{x}_1)] \quad . \end{aligned}$$

In den Termen der ersten Klammer sind beide Elektronen um das gleiche Atom konzentriert. Für große Abstände sollte jedoch nur die zweite Klammer vorhanden sein, denn $H + H$ ist energetisch günstiger als $p + H^-$. Dennoch gibt diese Wellenfunktion eine brauchbare obere Schranke für die Bindungsenergie, da dafür der molekulare Abstand der Kerne maßgeblich ist.

Heitler–London–Methode

Hier ist der Ansatz für den Singulett- und Triplett-Zustand

$$\psi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) + \psi_B(\mathbf{x}_1)\psi_A(\mathbf{x}_2)] \chi_{\text{sing}} \quad (15.27a)$$

$$\psi_t(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) - \psi_B(\mathbf{x}_1)\psi_A(\mathbf{x}_2)] \chi_{\text{trip}} \quad (15.27b)$$

durch die symmetrische und antisymmetrische Überlagerung von Einzelatomzuständen gegeben. Für große Abstände $|\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_B|$ beschreiben diese Zustände separierte Wasserstoffatome, was eine Verbesserung gegenüber der Methode der Molekülbahnen darstellt. Für kleine Abstände trifft die gleiche Kritik wie bei der Methode der Molekülbahnen zu. Der quantitative Unterschied in den Bindungsenergien der beiden Zustände (15.26) und (15.27a) ist relativ gering.

Der Erwartungswert des Hamilton-Operators H in den Heitler-London-Zuständen (15.27a,b) liefert folgende obere Schranken der tatsächlichen Energie:

$$\varepsilon_s = \langle H \rangle_s = (\langle AB|H|AB \rangle \pm \langle AB|H|BA \rangle) / (1 \pm S^2) \quad . \quad (15.28)$$

Hier bedeutet

$$\begin{aligned} \langle AB|H|AB \rangle &= \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) H \psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) \\ &= \langle BA|H|BA \rangle \end{aligned} \quad (15.29a)$$

$$\begin{aligned} \langle AB|H|BA \rangle &= \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) H \psi_B(\mathbf{x}_1)\psi_A(\mathbf{x}_2) \\ &= \langle BA|H|AB \rangle \quad . \end{aligned} \quad (15.29b)$$

Mit der Schrödinger-Gleichung für die 1s-Wellenfunktionen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_A|} \right) \psi_B^A(\mathbf{x}_1) = E_1 \psi_B^A(\mathbf{x}_1) \quad (15.30)$$

kann man (15.29a) in der Form

$$\langle AB|H|AB \rangle = 2E_1 + Q \quad (15.31)$$

darstellen, wobei wir die Coulomb-Energie Q

$$\begin{aligned} Q &= \int d^3x_1 \int d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1)^2 \psi_B(\mathbf{x}_2)^2 \\ &\quad \times \left[\frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}_A|} \right] + \frac{e^2}{R} \\ &= -2 \int d^3x_1 \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} \psi_A(\mathbf{x}_1)^2 \\ &\quad + \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1)^2 \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_B(\mathbf{x}_2)^2 + \frac{e^2}{R} \end{aligned} \quad (15.32)$$

eingeführt haben. Die Terme in der zweiten Zeile sind der Reihe nach: Zweimal die Coulomb-Wechselwirkung des um A konzentrierten Elektrons mit dem Kern B , die gleich der Coulomb-Wechselwirkung des um den Kern B konzentrierten Elektrons mit A ist, die Coulomb-Abstoßung der Elektronen und die Coulomb-Abstoßung der Kerne.

Für (15.29b) ergibt sich mit (15.25) und (15.30)

$$\langle AB|H|BA \rangle = S^2 2E_1 + A \quad (15.33)$$

Die Austauschenergie A ist durch

$$\begin{aligned} A &= S^2 \frac{e^2}{R} + \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1) \psi_B(\mathbf{x}_2) \psi_A(\mathbf{x}_2) \psi_B(\mathbf{x}_1) \\ &\quad \times \left[\frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}_A|} \right] \\ &= S^2 \frac{e^2}{R} + \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1) \psi_B(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_B(\mathbf{x}_1) \psi_A(\mathbf{x}_2) \\ &\quad - 2S \int d^3x_1 \frac{e^2 \psi_A(\mathbf{x}_1) \psi_B(\mathbf{x}_1)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_A|} \end{aligned} \quad (15.34)$$

definiert. Sie ist ein Maß für das Quadrat der Überlappung der Wellenfunktionen, gewichtet mit den potentiellen Energien. Die Austauschenergie ist ein Effekt des Zusammenspiels von Quantenmechanik (Pauli-Prinzip) und Coulomb-Wechselwirkung.

Nun setzen wir (15.29)–(15.34) in (15.28) ein und erhalten für die Energien im Singulett- und Triplettzustand

$$\varepsilon_i^s = 2E_1 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2} \quad (15.35)$$

Die Coulomb- und Austauschenergie sind Funktionen des Kernabstands. Die Coulomb-Energie Q ist positiv und überall klein. Abgesehen von ganz kleinen Abständen ist die Austauschenergie negativ und überwiegt die Coulomb-Energie, deshalb ist der Singulettzustand bindend, der Triplettzustand nicht. Physikalisch rührt das daher, daß für die Singulettfunktion die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Kernen groß ist, während sie im Triplettzustand in der Ebene senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne einen Knoten hat. Zwar ist die Coulomb-Abstoßung der Elektronen im Singulettzustand größer, dies wird aber überwogen durch die Anziehung der Ladungsverteilung im Zwischenbereich durch die Kerne links und rechts davon. Quantitativ ist diese Rechnung unbefriedigend; es ergibt sich für den Kernabstand $R_0 = 0.8 \times 10^{-8}$ cm statt des experimentellen Wertes 0.7395×10^{-8} cm. Dennoch zeigt sie den Ursprung der homöopolaren Bindung des Wasserstoffmoleküls.

Anmerkung: Die expliziten Ausdrücke für Q und A lauten²

$$Q = \frac{e^2}{a\varrho} e^{-2\varrho} \left(1 + \frac{5}{8}\varrho - \frac{3}{4}\varrho^2 - \frac{1}{6}\varrho^3 \right) \quad (15.36)$$

$$A = \frac{e^2}{a} \left\{ S^2 \left[1 + \frac{6}{5}(C + \ln \varrho) \right] + e^{-2\varrho} \left(\frac{11}{8} + \frac{103}{20}\varrho + \frac{49}{15}\varrho^2 + \frac{11}{15}\varrho^3 \right) + \frac{6M}{5\varrho} [MEi(-4\varrho) - 2SEi(-2\varrho)] \right\}$$

$$C = 0.57722$$

$$Ei(x) = - \int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi$$

$$M = (1 - \varrho + \frac{1}{3}\varrho^2)e^\varrho$$

$$S = \left(1 + \varrho + \frac{\varrho^2}{3} \right) e^{-\varrho}$$

An dieser Stelle würde sich natürlich eine weitere Diskussion der kovalenten (homöopolaren) Bindung anbieten. Da diese notgedrungen nur qualitativ sein könnte, wollen wir darauf verzichten. Zum Abschluß dieses Abschnitts ge-

² Y. Sugiura: Z. Phys. 45, 484 (1927)

ben wir noch eine Aufstellung der Größenordnungen der Bindungsenergien, wie sie in Festkörpern für die verschiedenen Bindungstypen auftreten:

Homöopolare = Kovalente Bindung	10 eV
Ionische Bindung	10 eV
Van-der-Waals-Bindung	0.1 eV
Metallische Bindung	1–5 eV
Wasserstoff-Bindung	0.1 eV

15.5 Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls: Schwingungs- und Rotationsniveaus

In den beiden vorhergehenden Abschnitten haben wir die effektive potentielle Energie der Kerne und deren Minimum bestimmt. Natürlich kann man aus der Born-Oppenheimer-Gleichung auch die angeregten Zustände der Kerne berechnen. Wir wollen im folgenden die Schwingungs- und Rotationszustände von zweiatomigen Molekülen wie z.B. HCl bestimmen. In diesem Fall ist die Born-Oppenheimer-Gleichung (15.11) eine Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung, die wie in Abschn. 6.4 durch die Einführung von Schwerpunkts- und Relativkoordinaten und Abseparation des Schwerpunktsanteiles auf eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung reduziert werden kann. Mit $\mathbf{x} = \mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2$ bezeichnen wir die Relativkoordinate der beiden Kerne 1 und 2. Dann ergibt sich aus der Born-Oppenheimer-Gleichung (15.11)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \varepsilon(r) \right] \psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad . \quad (15.37)$$

Hier haben wir die reduzierte Masse $m = M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)$ eingeführt und erinnern daran, daß die effektive potentielle Energie nur vom Abstand der beiden Kerne $r = |\mathbf{x}|$ abhängt. Wir haben in (15.37) wieder ein rotationssymmetrisches Problem vorliegen.

Mit dem Ansatz $\psi(\mathbf{x}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ erhält man

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \varepsilon(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R_{nl}(r) = ER_{nl}(r) \quad . \quad (15.38)$$

Hier tritt als neues effektives Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = \varepsilon(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (15.39)$$

auf. Wie in früheren Kapiteln führt die Substitution

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r} \quad \text{auf} \quad (15.40)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u_{nl}(r) = E u_{nl}(r) \quad (15.41)$$

Für kleine l hat V_{eff} ein von der Drehimpulsquantenzahl l abhängiges Minimum, welches wir mit r_l bezeichnen. In dessen Umgebung können wir V_{eff} in eine Taylor-Reihe entwickeln

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{eff}}(r_l) + \frac{1}{2} m \omega_l^2 (r - r_l)^2 + \dots \quad (15.42)$$

wo $m \omega_l^2 = (d^2 V_{\text{eff}} / dr^2)|_{r_l}$. Für kleine Auslenkungen können wir in (15.42) nach dem harmonischen Term abbrechen und erhalten nach Einführung von $x = r - r_l$ aus (15.41)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \varepsilon(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_l^2} + \frac{m \omega_l^2}{2} x^2 \right] u = E u \quad (15.43)$$

die Schrödinger-Gleichung eines harmonischen Oszillators. Deren Energieeigenwerte sind

$$E = \varepsilon(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l} + \hbar \omega_l \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (15.44)$$

worin das effektive Trägheitsmoment $I_l = m r_l^2$ eingeht. Die zugehörigen stationären Zustände sind

$$u_{nl} = A_n H_n \left(\frac{x}{x_{0l}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_{0l}} \right)^2 \right\} \quad (15.45)$$

mit $x_{0l} = (\hbar / m \omega_l)^{1/2}$. Die Wellenfunktionen u_{nl} erfüllen zwar nicht die Bedingung $u(r=0) = 0$, aber dies tut der Genauigkeit der Energieeigenwerte keinen Abbruch, da $u(0) \propto \exp \{ -(r_l/x_{0l})^2 / 2 \}$ im Exponenten das Quadrat des Verhältnisses von Kernabstand zu Schwingungsamplitude enthält (siehe auch (15.6)) und deshalb exponentiell klein ist.

Die Energieeigenwerte (15.44) setzen sich aus der effektiven elektronischen Energie, der Rotationsenergie und der Vibrationsenergie zusammen.

Die Rotationsniveaus entsprechen einer Wellenlänge von $\lambda = 0.1\text{--}1$ cm und liegen im fernen Infrarot- und Mikrowellenbereich, während die Vibrationsniveaus bei einer Wellenlänge von $\lambda = 2 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3}$ cm im Infraroten liegen. Die Quantennatur dieser Anregungen äußert sich in einer makroskopischen Eigenschaft von Gasen, der spezifischen Wärme. Die klassische spezifische Wärme ist $7k_B/2$ (drei Freiheitsgrade der Translation, zwei der Rotation, zwei der Vibration). Diesen Wert findet man nur bei hohen Temperaturen. Im Experiment und aufgrund der Quantenstatistik zeigt sich, daß bei Erniedrigung

der Temperatur zuerst die Vibrationen bei 10^3 K und dann die Rotationen einfrieren.

15.6 Van-der-Waals-Kraft

Diese ist wichtig bei Edelgasen (He, Ne, Ar, Kr, Xe) und bei Verbindungen von großen Molekülen. Die Ladungsverteilung der Edelgase ist sphärisch symmetrisch, aber nicht statisch; deshalb kommt es zu einer Wechselwirkung von fluktuierenden Dipolmomenten.

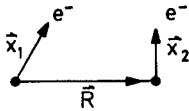


Abb. 15.5. Zur Van-der-Waals-Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome

Qualitativ können wir uns das Zustandekommen der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Atomen folgendermaßen vorstellen. Das fluktuierende Dipolmoment des ersten Atoms induziert ein Dipolmoment am zweiten Atom (Abb. 15.5). Das Potential des ersten Atoms ist $\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{x}/r^3$, und das elektrische Feld des ersten Atoms

$$\frac{1}{R^3} \left[-\mathbf{p}_1 + 3 \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})\mathbf{R}}{R^2} \right] .$$

Dieses bewirkt ein induziertes Dipolmoment am zweiten Atom

$$\mathbf{p}_2 = \frac{\alpha_2}{R^3} \left[-\mathbf{p}_1 + 3 \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})\mathbf{R}}{R^2} \right] ,$$

(α_2 , Polarisierbarkeit). Die Wechselwirkungsenergie der beiden Dipolmomente ist

$$\begin{aligned} W &= \frac{\alpha_2}{R^6} \left[\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_1 - 3 \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})}{R^2} \right] \\ &= -\frac{\alpha_2}{R^6} p_{1i} (-\delta_{ij} + 3\delta_{i1}\delta_{j1}) p_{1j} < 0 . \end{aligned}$$

Dies ergibt eine anziehende Wechselwirkung $\sim -e^2 r_0^5 / R^6$.

Wir kommen nun zur quantenmechanischen Theorie der van-der-Waals-Wechselwirkung. Wir wollen diese für zwei Wasserstoffatome aufstellen und bezeichnen die Koordinaten und Impulse der beiden Elektronen mit \mathbf{x}_1 (\mathbf{x}_2) und \mathbf{p}_1 (\mathbf{p}_2) und den Abstandsvektor der beiden Kerne mit \mathbf{R} . Der Hamiltonoperator der beiden Elektronen lautet

$$H = H_1(\mathbf{x}_1) + H_2(\mathbf{x}_2) + W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, R) , \quad \text{wo} \quad (15.46)$$

$$H_1 = \frac{1}{2m} \mathbf{p}_1^2 - \frac{e_0^2}{|\mathbf{x}_1|} \quad \text{und} \quad (15.47a)$$

$$W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{R}) = \frac{e_0^2}{R} + \frac{e_0^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|} - \frac{e_0^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{x}_2|} - \frac{e_0^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{x}_1|} \quad (15.47b)$$

Die Entwicklung

$$(1+x)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 + \dots$$

ergibt für große Distanzen die Dipolwechselwirkung

$$W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{R}) = \frac{e_0^2}{R^3} \left(\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_2 - 3 \frac{(\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{x}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^2} \right) \quad (15.47b')$$

Der Einfluß von W wird nun störungstheoretisch bestimmt. Die Wasserstoffeigenzustände $|n_1\rangle$ und $|n_2\rangle$ genügen

$$H_1|n_1\rangle = E_{n_1}|n_1\rangle \quad , \quad H_2|n_2\rangle = E_{n_2}|n_2\rangle \quad (15.48)$$

Die Änderung der Grundzustandsenergie ist

$$\Delta E(R) = \langle 00|W|00\rangle + \sum'_{n_1 n_2} \frac{|\langle 00|W|n_1 n_2\rangle|^2}{E_{00} - E_{n_1 n_2}} \quad (15.49)$$

Hier bedeutet $E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}$, und der Strich am Summenzeichen besagt, daß über $n_1 = n_2 = 0$ nicht summiert wird. Für Atome ohne Dipolmoment, wie zum Beispiel Wasserstoffatome im Grundzustand oder Edelgase, ist der erste Term Null. Der zweite Term ist immer negativ, wir schätzen ihn für Wasserstoffatome ab. Wir legen \mathbf{R} in die x -Richtung, dann können wir den zweiten Term in der Form $-e_0^4 A/R^6$ mit

$$A = \sum'_{n_1 n_2} \frac{|\langle 0, 0|w|n_1 n_2\rangle|^2}{E_{n_1 n_2} - E_{00}} \quad (15.50)$$

und $w = (-2x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2)$ schreiben.

Die Grundzustandswellenfunktion des Wasserstoffatoms ist sphärisch symmetrisch, ebenso wie bei den Edelgasen. Also ist

$$\langle 00|w|0n_2\rangle = \langle 00|w|n_1 0\rangle = 0 \quad .$$

Im Zwischenzustand müssen beide Elektronen in einen angeregten Zustand gehen. Der Energienenner

$$E_{n_1 n_2} - E_{00} = \left(\frac{1}{2} - 2\right) \text{Ry} \dots (0 - 2) \text{Ry}$$

variiert deshalb zwischen $-3/2$ und -2Ry . Näherungsweise folgt deshalb

$$\Delta E(R) \approx -\frac{a}{\epsilon_0^2} \sum_{n_1 n_2}' |\langle 0, 0 | w | n_1 n_2 \rangle|^2 = -\frac{a}{\epsilon_0^2} \langle 00 | w^2 | 00 \rangle$$

mit dem Bohrschen Radius a . Benützt man

$$\langle 0 | x^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | r^2 | 0 \rangle = \frac{4\pi}{3} \int dr r^4 \frac{e^{-2r/a}}{4\pi a^3} = a^2$$

$$\langle 00 | w^2 | 00 \rangle = 6a^2 \quad ,$$

dann folgt

$$V(R) = -\frac{6\epsilon_0^2 a^5}{R^6} \quad \text{Van-der-Waals-Wechselwirkung}$$

$$\sim -\frac{\epsilon_0^2}{a} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad , \quad \alpha_i \sim a^3 \text{ Polarisierbarkeit} \quad . \quad (15.51)$$

Die genaue Auswertung der Summe (15.50) durch London und Eisenschitz ergab anstelle des Faktors 6 in (15.51) den Wert 6.47.

Die hier vorgeführte Rechnung basierte auf dem statischen Coulomb-Potential. Tatsächlich beruht die elektrische Wechselwirkung auf dem Austausch von Photonen, ist also nicht instantan, sondern pflanzt sich mit Lichtgeschwindigkeit c fort. Die Ausbreitungszeit des Lichts ist $\tau_{\text{Licht}} = 2R/c$, die charakteristische „Umlaufzeit“ der Elektronen im Atom $\tau = 1/m\epsilon^4$. Für kleine Abstände ist

$$\tau_{\text{Licht}} \ll \tau \quad , \quad R \ll \lambda \left(\approx \frac{e^2 a}{\hbar c} \sim 10^{-6} \text{ cm} \right) \quad ,$$

und es ergibt sich $V(R) \sim -1/R^6$ wie oben.

Für große Abstände ($R \gg \lambda$) werden Retardierungseffekte wesentlich, und es ergibt sich statt (15.51)

$$V(R) = -\frac{23}{4\pi} \hbar c \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^7} \quad , \quad (15.52)$$

d.h. R^7 ersetzt R^6 . [Anders ausgedrückt, ist die atomare Energie in (15.51) ϵ_0^2/a ersetzt durch $\hbar c/R$, der Energie von Photonen mit der Wellenlänge R .]³

³ H.B.G. Casimir, D. Polder: Phys. Rev. **73**, 360 (1948); E.A. Power: *Advances in Chemical Physics XII*, ed. by Hirschfelder (Interscience, London 1967)

16. Zeitabhängige Phänomene

16.1 Heisenberg-Darstellung für einen zeitabhängigen Hamilton-Operator

Bislang studierten wir Probleme, die durch einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator dargestellt werden konnten. Mit Auffindung der stationären Zustände war das quantenmechanische Anfangswertproblem durch

$$|\psi, t\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi, 0\rangle = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} \langle n|\psi, 0\rangle |n\rangle \quad (16.1)$$

gelöst.

Falls der Hamilton-Operator neben einem zeitunabhängigen H_0 auch einen zeitabhängigen Teil $V(t)$ enthält,

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad , \quad (16.2)$$

können wir entweder die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H(t) |\psi, t\rangle \quad (16.3)$$

zu lösen versuchen oder die sogleich zu besprechenden Heisenberg-Gleichungen. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (16.3) kann formal durch

$$|\psi, t\rangle = U(t, t_0) |\psi, t_0\rangle \quad (16.4)$$

dargestellt werden. $U(t, t_0)$ gibt an, wie sich ein beliebiger Anfangszustand $|\psi, t_0\rangle$ im Laufe der Zeit entwickelt. Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt folgende Bestimmungsgleichung für $U(t, t_0)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0) \quad , \quad (16.5)$$

die unter der Anfangsbedingung

$$U(t_0, t_0) = 1 \quad (16.6)$$

zu lösen ist. Für zeitunabhängiges H finden wir unmittelbar

$$U(t, t_0) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} H(t - t_0)\right\} \quad ,$$

ein Resultat, das bereits aus Abschn. 8.5 bekannt und gleichbedeutend mit (16.1) ist. Für infinitesimale Zeitdifferenzen folgt aus der Schrödinger-Gleichung

$$|\psi, t + dt\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} H(t) dt\right) |\psi, t\rangle \quad \text{und somit allgemein} \quad (16.7)$$

$$U(t + dt, t) = 1 - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \quad . \quad (16.8)$$

Nun können wir $U(t, t_0)$ als Produkt von infinitesimalen Zeitentwicklungsoperatoren (16.8) darstellen

$$U(t, t_0) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} H(t_0 + \Delta(n-1)) \Delta \right\} \dots \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} H(t_0) \Delta \right\}, \quad (16.9)$$

wobei das Zeitintervall $(t - t_0)$ in n infinitesimale Teilintervalle $\Delta = (t - t_0)/n$, $n \rightarrow \infty$, zerlegt wurde. Aus (16.9) sieht man sofort, daß $U(t, t_0)$ unitär ist:

$$U(t, t_0)^\dagger U(t, t_0) = U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) = 1 \quad . \quad (16.10)$$

Wir definieren nun den Heisenberg-Operator $O_H(t)$ zum Schrödinger-Operator O durch

$$O_H(t) = U(t, t_0)^\dagger O U(t, t_0) \quad . \quad (16.11)$$

Da $U(t, t_0)$ der gleichen Differentialgleichung genügt wie $\exp \{ -iHt/\hbar \}$ im zeitunabhängigen Fall, folgt genauso wie in Abschn. 8.5 die Bewegungsgleichung (Heisenberg-Gleichung)

$$\frac{d}{dt} O_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H_H(t), O_H(t)] + \frac{\partial}{\partial t} O_H(t) \quad . \quad (16.12)$$

Der letzte Term in (16.12) tritt nur für Operatoren

$$O_H(t) = O(\mathbf{x}_H(t), \mathbf{p}_H(t), \mathbf{S}_H(t), \dots; t) \quad (16.13)$$

auf, die explizit von der Zeit abhängen (letztes Argument in (16.13)). Der Heisenberg-Zustand ist durch

$$|\psi\rangle_H = U(t, t_0)^\dagger |\psi, t\rangle \quad (16.14)$$

definiert. Also ist $|\psi\rangle_H = |\psi, t_0\rangle$ und deshalb unabhängig von der Zeit:

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle_H = 0 \quad . \quad (16.15)$$

Genauso wie in (8.59) gilt für die Matrixelemente von Operatoren

$$\langle \psi, t | O | \varphi, t \rangle = \langle \psi |_H O_H(t) | \varphi \rangle_H \quad . \quad (16.16)$$

Anmerkung: Wir bemerken noch, daß (16.9) auch kompakt in der Form

$$U(t, t_0) = T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right\} \quad (16.9')$$

geschrieben werden kann, wo T der Zeitordnungsoperator ist, der die danach auftretenden Faktoren in aufeinanderfolgender Zeit von rechts nach links ordnet.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung oder der Heisenberg-Gleichungen ist für zeitabhängiges $H(t)$ nur in Einzelfällen möglich: etwa für harmonische Oszillatoren oder niedrigdimensionale Systeme wie z.B. die Bewegung eines Spins der Größe $1/2$ im Magnetfeld. In aller Regel muß man jedoch Näherungsmethoden verwenden.

16.2 Sudden Approximation (Plötzliche Parameteränderung)

Zur Illustration des Anwendungsbereiches dieser Näherungsmethode geben wir folgendes Beispiel an: Ein Atomkern emittiert ein α -Teilchen. Die Elektronen müssen sich der neuen, um 2 Einheiten verminderten Kernladung anpassen. Dabei ist die für die Umstrukturierung der Elektronenhülle charakteristische Zeit wesentlich größer als die Dauer des α -Zerfalls. Also befinden sich die Elektronen unmittelbar nach dem Zerfall noch im selben Zustand wie vorher. Die Frage ist z.B., mit welcher Wahrscheinlichkeit die Elektronen nachher im Grundzustand sind. Die allgemeine Problemstellung ist folgende: Der Hamilton-Operator (16.2) sei für $t \leq 0$ zeitunabhängig, $H = H_0$, gehe dann innerhalb der „Schaltzeit“ τ_s in $H = H_0 + V$ über und bleibe danach zeitunabhängig (Abb. 16.1). Dabei setzen wir voraus, daß τ_s wesentlich kürzer sei als die für die Umstrukturierung des Systems charakteristische Zeit τ_{ch} , d.h. $\tau_s \ll \tau_{ch}$. In diesem Sinne erfolge die Änderung „plötzlich“. Wie groß ist z.B. die Wahrscheinlichkeit, daß das betrachtete System nachher in einem angeregten Zustand ist, wenn es vorher im Grundzustand war?

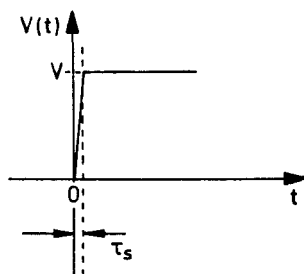


Abb. 16.1. Zeitverlauf des zeitabhängigen Teils des Hamilton-Operators (16.2)

Die stationären Zustände von H_0 (vorher) seien

$$|n^0, t\rangle = e^{-iE_n^0 t/\hbar} |n^0\rangle \quad ,$$

und die stationären Zustände von $H_0 + V$ (nachher)

$$|\bar{n}, t\rangle = e^{-i\bar{E}_{\bar{n}} t/\hbar} |\bar{n}\rangle \quad .$$

Wenn das System vor der Änderung im Zustand $|\psi, t\rangle$ war, dann ist es aufgrund der Voraussetzung $\tau_s \ll \tau_{ch}$ auch unmittelbar danach in diesem. Die weitere Zeitentwicklung erfolgt gemäß

$$|\bar{\psi}, t\rangle = \sum_{\bar{n}} e^{-i\bar{E}_{\bar{n}} t/\hbar} |\bar{n}\rangle \langle \bar{n} | \psi, 0 \rangle \quad . \quad (16.17)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Übergang von $|\psi\rangle$ nach $|\bar{n}\rangle$ stattfindet, ist

$$P_{\psi \rightarrow \bar{n}} = |\langle \bar{n} | \psi, 0 \rangle|^2 \quad . \quad (16.18)$$

Die „sudden approximation“ ist nur für Übergänge zwischen diskreten Zuständen brauchbar. Bei Übergängen ins Kontinuum ist die Bedingung $\tau_s \ll \tau_{ch}$ nicht erfüllt.

16.3 Zeitabhängige Störungstheorie

16.3.1 Störungsentwicklung

Wir setzen nun voraus, daß der zeitabhängige Teil $V(t)$ im Hamilton-Operator (16.2) klein gegenüber H_0 sei und als Störung betrachtet werden kann. Außerdem sei $V(t) = 0$ für Zeiten $t \leq t_0$.

Für $t \leq t_0$ befinde sich das System im Zustand $|\psi^0, t\rangle$, welcher der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^0, t\rangle = H_0 |\psi^0, t\rangle \quad (16.19)$$

genügt. Mit Einschalten der Störung entwickelt sich daraus ein Zustand $|\psi, t\rangle$, der die neue Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = [H_0 + V(t)] |\psi, t\rangle \quad (16.20)$$

und die Anfangsbedingung

$$|\psi, t\rangle = |\psi^0, t\rangle \quad \text{für } t \leq t_0 \quad (16.21)$$

erfüllen muß.

Für die systematische Entwicklung der Störungstheorie ist es zweckmäßig, den Teil der Zeitentwicklung, der aufgrund von H_0 erfolgt und grundsätzlich als bekannt vorausgesetzt wird, abzuseparieren. Dazu gehen wir zur *Wechselwirkungsdarstellung* (auch Dirac-Darstellung genannt) über. Die Zustände in der Wechselwirkungsdarstellung $|\psi, t\rangle_I$ sind durch (Abschn. 8.5.3)

$$|\psi, t\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} |\psi, t\rangle \quad (16.22)$$

definiert. Die Bewegungsgleichung in der Wechselwirkungsdarstellung erhalten wir, indem wir (16.22) nach der Zeit ableiten und die Schrödinger-Gleichung (16.20) verwenden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I = -H_0 |\psi, t\rangle_I + e^{iH_0 t/\hbar} [H_0 + V(t)] |\psi, t\rangle \quad ,$$

also

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I = V_I(t) |\psi, t\rangle_I \quad (16.23)$$

Hier wurde der Störoperator in der Wechselwirkungsdarstellung

$$V_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (16.24)$$

definiert.

Anstatt (16.20) können wir die Schrödinger-Gleichung in der Wechselwirkungsdarstellung (16.23) lösen. Die Zeitintegration ergibt

$$|\psi, t\rangle_I = |\psi, t_0\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi, t'\rangle_I \quad , \quad (16.25)$$

eine Integralgleichung, die durch iteratives Einsetzen folgende Reihenentwicklung in $V_I(t)$ ergibt:

$$\begin{aligned} |\psi, t\rangle_I &= |\psi, t_0\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi, t_0\rangle_I \\ &+ \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') |\psi, t_0\rangle_I + \dots \quad (16.26) \end{aligned}$$

Diese Entwicklung bezeichnet man als Neumann-Reihe. Sie erlaubt prinzipiell, bei Zutreffen der Voraussetzungen der Störungstheorie, den Zustand in beliebiger Ordnung im Störoperator zu berechnen. Wir werden uns hier auf Anwendungen beschränken, in denen die Reihe bereits nach dem ersten Term abgebrochen werden kann.

16.3.2 Übergänge 1. Ordnung

Das System sei anfangs im Eigenzustand

$$|m, t\rangle = e^{-iH_0 t/\hbar} |m\rangle = e^{-iE_m t/\hbar} |m\rangle$$

des ungestörten Hamilton-Operators H_0 . Gesucht wird die Wahrscheinlichkeit, nach der Wirkung von $V(t)$ das System zur Zeit t im Zustand

$$|n, t\rangle = e^{-iH_0 t/\hbar} |n\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

zu finden. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für diesen Übergang ist

$$\langle n, t | \psi, t \rangle = \langle n | e^{iH_0 t/\hbar} | \psi, t \rangle = \langle n | \psi, t \rangle_I \quad (16.27)$$

Setzen wir den Anfangszustand

$$|\psi^0, t\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} |m, t\rangle = |m\rangle$$

in (16.26) ein, finden wir in 1. Ordnung in $V_I(t)$

$$|\psi, t\rangle_I = |m\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |m\rangle \quad (16.28)$$

Damit ergibt sich für die Übergangsamplitude

$$\begin{aligned} \langle n, t | \psi, t \rangle &= \delta_{n,m} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle n | V_I(t') | m \rangle \\ &= \delta_{n,m} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(E_n - E_m)t'/\hbar} \langle n | V(t') | m \rangle \quad (16.29) \end{aligned}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{mn}(t)$ von $|m\rangle$ in einen anderen orthogonalen Zustand $|n\rangle$ ist das Betragsquadrat dieses Ausdrucks:

$$P_{mn}(t) = |\langle n, t | \psi, t \rangle|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(E_n - E_m)t'/\hbar} \langle n | V(t') | m \rangle \right|^2 \quad (16.30)$$

16.3.3 Übergänge in ein kontinuierliches Spektrum, Goldene Regel

Wir wenden nun (16.30) auf Übergänge in ein kontinuierliches Spektrum von Endzuständen an. Beispiele dafür sind:

- a) die Streuung: Hier geht der Impuls \mathbf{k} eines Teilchens in \mathbf{k}' über. Die Störungstheorie erster Ordnung führt auf die Bornsche Näherung der Streutheorie;

- b) α -Zerfall: Auch hier liegen die Endzustände, die Impulse der α -Teilchen in einem Kontinuum;
- c) optische Übergänge: Ein angeregter Zustand geht in einen niedrigeren unter Emission eines Photons über, dessen Impuls kontinuierlich variiert.

Wir werden später diese konkreten Beispiele wieder aufgreifen, jedoch zunächst die allgemeine Theorie derartiger Übergänge aufstellen.

Wir betrachten zuerst eine Störung, die zur Zeit $t = 0$ eingeschaltet wird und sich dann nicht mehr ändert,

$$V(t) = V \cdot \Theta(t) \quad . \quad (16.31)$$

Wir können hier nicht die „sudden approximation“ verwenden, da Übergänge innerhalb eines Kontinuums von Zuständen in beliebig kurzer Zeit erfolgen.

Setzen wir (16.31) in (16.30) ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i(E_n - E_m)t'/\hbar} \langle n|V|m\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{nm}t} - 1}{\omega_{nm}} \langle n|V|m\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{\sin(\omega_{nm}t/2)}{\omega_{nm}/2} \right]^2 |\langle n|V|m\rangle|^2 \quad \text{mit} \end{aligned} \quad (16.32)$$

$$\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar \quad . \quad (16.33)$$

Zur weiteren Auswertung von (16.32) betrachten wir die Funktionenfolge

$$\delta_t(\alpha) = \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi \alpha^2 t} \quad , \quad (16.34a)$$

die als Funktion von α in Abb. 16.2 dargestellt ist. Sie hat die Eigenschaften

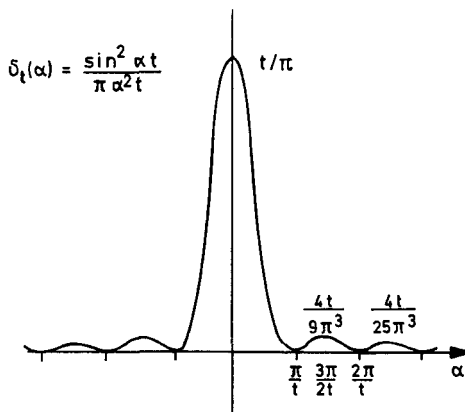


Abb. 16.2. Die Funktion $\delta_t(\alpha)$

$$\delta_t(\alpha) \begin{cases} = t/\pi & \text{für } \alpha = 0 \\ \leq 1/\pi\alpha^2 t & \text{für } \alpha \neq 0 \end{cases} . \quad (16.34b)$$

Für eine Testfunktion $F(\alpha)$ gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \delta_t(\alpha) F(\alpha) = F(0) \quad , \quad (16.34c)$$

also ist die Funktionenfolge $\delta_t(\alpha)$ eine Darstellung der δ -Funktion:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta_t(\alpha) = \delta(\alpha) \quad . \quad (16.34d)$$

Für lange Zeiten erhalten wir also

$$P_{mn}(t) = t \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n|V|m\rangle|^2 \quad . \quad (16.35)$$

Daraus ergibt sich die Übergangsrate, also die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$\Gamma_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n|V|m\rangle|^2 \quad . \quad (16.36)$$

Da wir hier Übergänge in Zustände eines kontinuierlichen Spektrums behandeln, ist die Übergangsrate in eine Gruppe von Zuständen von Interesse; zum Beispiel bei der Streuung in alle Zustände mit der Wellenzahl in einem bestimmten Winkelbereich. Wir setzen voraus, daß das Matrixelement für alle diese Endzustände gleich ist und führen die Zustandsdichte $\varrho(E_n)$ der Endzustände ein: $\varrho(E_n)dE_n$ gibt die Zahl der Zustände im Intervall dE_n an. Dann ist die Übergangsrate in diese Menge von Zuständen

$$\sum_n \Gamma_{mn} = \int dE_n \varrho(E_n) \Gamma_{mn} = \varrho(E_m) \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V|m\rangle|^2 \quad . \quad (16.37)$$

Die Energie des in das Matrixelement von (16.37) eingehenden Endzustandes $|n\rangle$ muß gleich E_m sein.

Die Formeln (16.36), (16.37) und deren Analoga für periodisch variierende Potentiale $V(t)$ wurden von Pauli 1928 hergeleitet und werden wegen ihrer vielfältigen Anwendungen nach Fermi als „Goldene Regel“ bezeichnet¹.

Wir wollen hier noch einige Bemerkungen zur Gültigkeit der Goldenen Regel einschieben. Hierfür müssen wir wieder zu unserer ursprünglichen Darstellung der δ -Funktion $\delta_t[(E_n - E_m)/2]$ in (16.34a) zurückkehren. Für jedes

¹ W. Pauli: „Über das H -Theorem vom Anwachsen der Entropie vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik“. In: *Probleme der modernen Physik, Arnold Sommerfeld zum 60. Geburtstag* (Hirzel, Leipzig 1928);
E. Fermi: *Nuclear Physics* (Univ. Chicago Press, Chicago 1950) p. 148.

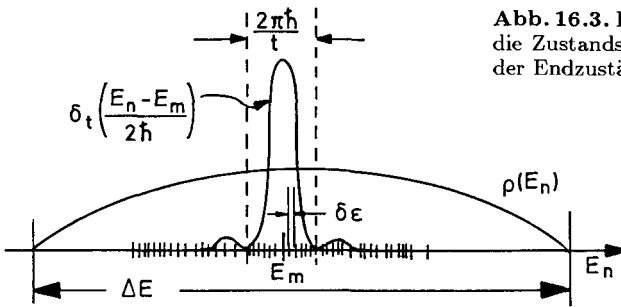


Abb. 16.3. Die Funktion $\delta_t((E_n - E_m)/2\hbar)$, die Zustandsdichte $\rho(E_n)$ und der Abstand der Endzustände

endliche t ist die Breite dieser Funktion $2\pi\hbar/t$. Damit sie durch eine δ -Funktion ersetzt werden darf, muß die Breite der Energieverteilung der Endzustände ΔE sehr viel größer sein als $2\pi\hbar/t$ (Abb. 16.3). Als zweite Bedingung haben wir, daß viele Endzustände innerhalb dieser δ -artigen Funktion liegen, nur dann können wir diese Menge von Zuständen durch eine Zustandsdichte charakterisieren. Nennen wir den Abstand der Energieniveaus $\delta\epsilon$, haben wir somit die Bedingungen

$$\Delta E \gg \frac{2\pi\hbar}{t} \gg \delta\epsilon \quad \text{oder} \quad \frac{2\pi\hbar}{\Delta E} \ll t \ll \frac{2\pi\hbar}{\delta\epsilon} .$$

16.3.4 Periodische Störung

Nun erweitern wir die Goldene Regel noch auf den Fall, daß die zur Zeit $t = 0$ eingeschaltete Störung periodisch mit der Zeit variiert. Dies liegt etwa bei einem periodischen äußeren elektrischen Feld vor. Allgemein ist

$$V(t) = \Theta(t)(F e^{-i\omega t} + F^\dagger e^{i\omega t}) \quad , \quad (16.38)$$

wobei F ein Operator ist. Für die später noch zu behandelnde Kopplung an das elektromagnetische Feld ist V in (16.43) angegeben.

Dann ist das Übergangsmatrixelement (Abb. 16.4)

$$\langle n, t | \psi, t \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \left[e^{i(\omega_{nm} - \omega)t'} \langle n | F | m \rangle + e^{i(\omega_{nm} + \omega)t'} \langle n | F^\dagger | m \rangle \right] . \quad (16.39)$$

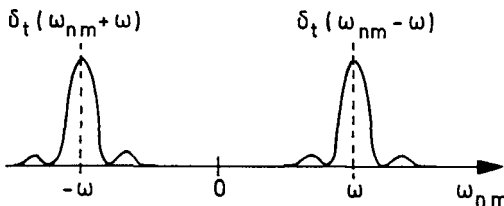


Abb. 16.4. Frequenzabhängigkeit des Übergangsmatrixelementes

Wegen der Nichtüberlappung der beiden δ -artigen Funktionen tragen die gemischten Terme im Absolutbetragsquadrat von (16.39) nichts bei:

$$|\langle n, t | \psi, t \rangle|^2 = t \frac{2\pi}{\hbar^2} [\delta(\omega_{nm} - \omega) |\langle n | F | m \rangle|^2 + \delta(\omega_{nm} + \omega) |\langle n | F^\dagger | m \rangle|^2] \quad .$$

Daraus ergibt sich für die Übergangsrate

$$\Gamma_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} [\delta(E_n - E_m - \hbar\omega) |\langle n | F | m \rangle|^2 + \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) |\langle n | F^\dagger | m \rangle|^2] \quad . \quad (16.40)$$

16.4 Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld

16.4.1 Hamilton-Operator

Eine wichtige Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie, insbesondere der Goldenen Regel, ist die Theorie der Emissions- und Absorptionsvorgänge von Photonen. Der uns bekannte Hamilton-Operator eines Elektrons im elektromagnetischen Feld ist

$$H = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right]^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}) \quad . \quad (16.41)$$

Daraus folgt für Atome mit mehreren Elektronen der ungestörte Hamilton-Operator

$$H_0 = \sum_i \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{x}_i) \right) \quad (16.42)$$

und der zeitabhängige Wechselwirkungsterm

$$V(t) = \sum_i \left(-\frac{e}{2mc} \{ \mathbf{p}_i, \mathbf{A}(\mathbf{x}_i, t) \} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{x}_i, t) + e\Phi(\mathbf{x}_i, t) \right) \quad , \quad (16.43)$$

wobei wir über die Elektronen summieren. Mit der Teilchendichte und Teilchenstromdichte^{2,3}

$$\varrho(\mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad \text{und} \quad (16.44)$$

² Elektrische Stromdichte

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) = -c \frac{\delta H}{\delta \mathbf{A}} = \frac{e}{2m} \sum_i \left\{ \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_i, t) \right], \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\}$$

³ Der Index i numeriert die Elektronen.

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\} \quad (16.45)$$

können wir $V(t)$ auch in der Form

$$V(t) = \int d^3x \left[-\frac{e}{c} \mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) + \frac{e^2}{2mc^2} \varrho(\mathbf{x}) \mathbf{A}^2(\mathbf{x}, t) + e\varrho(\mathbf{x}) \Phi(\mathbf{x}, t) \right] \quad (16.46)$$

schreiben.

Elektromagnetische Wellen sind Oszillationsvorgänge des elektromagnetischen Feldes. Diese wollen wir in Analogie zum eindimensionalen harmonischen Oszillator quantisieren. Für einen eindimensionalen Oszillator q wissen wir aus Abschn. 3.1, daß der Hamilton-Operator

$$H = \frac{m\dot{q}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2} q^2 \quad (16.46a)$$

durch die Transformation

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (ae^{-i\omega t} + a^\dagger e^{i\omega t}) \quad , \quad (16.46b)$$

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad , \quad (16.46c)$$

in die Form

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (16.46d)$$

gebracht werden kann.

Für das freie Strahlungsfeld verwenden wir die transversale Eichung, $\text{div } \mathbf{A} = 0$. Dann gilt wegen der Abwesenheit von Quellen $\Phi = 0$ und

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} \quad , \quad \mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A} \quad . \quad (16.47)$$

\mathbf{A} genügt wegen der Abwesenheit äußerer Ströme der freien Wellengleichung.

Nun können wir das Strahlungsfeld in eine Fourier-Reihe

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (16.48)$$

entwickeln. Die einzelnen Schwingungsamplituden $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t)$ werden wir ebenso wie in (16.46b) in Summen von Vernichtungs- und Erzeugungoperatoren zerlegen. Dazu müssen wir nur noch finden, was wir für m und ω einzusetzen haben. Dies können wir aus der Energie des Strahlungsfeldes ablesen, welche durch

$$H_{\text{Str}} = \frac{1}{8\pi} \int d^3x (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \frac{1}{8\pi} \sum \left(\frac{1}{c^2} |\dot{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}|^2 + |\mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}}|^2 \right) \quad (16.49)$$

gegeben ist. Vergleich von (16.49) mit (16.46a) zeigt, daß ck für ω und $1/4\pi c^2$ für m einzusetzen ist. Wenn wir schließlich noch das Vektorfeld $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$ durch die beiden auf \mathbf{k} senkrecht stehenden Polarisationsvektoren $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}$ ($\lambda = 1, 2$) darstellen, erhalten wir

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar 2\pi c}{kV}} \left(a_{\mathbf{k}, \lambda} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t} + a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + i\omega t} \right) . \quad (16.50)$$

Hier haben wir die Frequenz $\omega = ck$ und das Volumen V eingeführt, an dessen Begrenzung wir periodische Randbedingungen annehmen und dadurch die Werte von \mathbf{k} festlegen.

In Analogie zum Oszillator verlangen wir

$$[a_{\mathbf{k}, \lambda}, a_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\lambda, \lambda'} . \quad (16.51)$$

Dann erzeugt (vernichtet) $a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger (a_{\mathbf{k}, \lambda})$ ein Quant mit der Wellenzahl \mathbf{k} und der Polarisation λ . Setzt man die Entwicklung von $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ in (16.49) ein, so erhält man als Hamilton-Operator des freien Strahlungsfeldes

$$H_{\text{Str}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar ck (a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2}) . \quad (16.49)$$

16.4.2 Spontane Emission

Wir betrachten nun die spontane Emission eines Photons durch ein Atom. Dabei geht ein atomares Elektron von seinem Anfangszustand $|m\rangle$ in den Zustand $|n\rangle$ über und emittiert ein Photon mit Wellenzahl \mathbf{k} und Polarisation λ . Das Strahlungsfeld befinde sich anfangs im Grundzustand – auch Vakuumzustand genannt – den wir mit $|0\rangle$ bezeichnen. Dann ist der Anfangszustand des Gesamtsystems $|0\rangle|m\rangle$ und sein Endzustand $a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger |0\rangle|n\rangle$. Der Störoperator, der den Übergang induziert, ist durch den ersten Term in (16.46) gegeben, wobei wir (16.50) einsetzen. Er ist von der Form (16.38). Wegen $a_{\mathbf{k}', \lambda'} |0\rangle = 0$ und der Oszillator-(Bose-)Vertauschungsrelation trägt in der Goldenen Regel für die Übergangsrate (16.40) nur der zweite Term bei,

$$\Gamma_{m \rightarrow n, \mathbf{k}, \lambda} = \frac{(2\pi)^2 e^2}{kc} \delta(E_m - E_n - \hbar ck) \times \left| \langle n | \int d^3x \mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}^* \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}}{\sqrt{V}} | m \rangle \right|^2 . \quad (16.52)$$

Daraus können wir nun die Leistung dP_λ , die in den Raumwinkel $d\Omega$ abgestrahlt wird, bestimmen. Dazu erinnern wir uns, daß in einem Volumenelement d^3k des \mathbf{k} -Raumes $d^3k \cdot V / (2\pi)^3$ Zustände liegen und schreiben $d^3k = k^2 dk d\Omega$. Führen wir noch die Fourier-Transformation der Stromdichte ein

$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}} = \int d^3x \mathbf{j}(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad , \quad (16.53)$$

so finden wir schließlich

$$\begin{aligned} dP_{\lambda} &= \sum_{\mathbf{k} \in d\Omega} \hbar c k \Gamma_{m \rightarrow n, \mathbf{k}, \lambda} \\ &= d\Omega \cdot \int \frac{dk k^3 \hbar}{(2\pi)^3} \frac{(2\pi)^2}{k} e^2 |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}^* | m \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar c k) \quad , \end{aligned} \quad (16.54)$$

$$\frac{dP_{\lambda}}{d\Omega} = \frac{\omega^2 e^2}{2\pi c^3} |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}^* | m \rangle|^2 \quad . \quad (16.55)$$

Wegen des in der δ -Funktion von (16.54) enthaltenen Energiesatzes ist $\omega = (E_m - E_n)/\hbar$ und die Wellenzahl \mathbf{k} im Matrixelement ist auf $|\mathbf{k}| = \omega/c$ eingeschränkt.

Anmerkung: Bevor wir diese quantenmechanische Formel auswerten, wollen wir uns einen Überblick über die auftretenden Größenordnungen verschaffen. Die Energie eines bei atomaren Übergängen emittierten Photons ist $\hbar\omega \sim mc^2 (Z\alpha)^2 \sim (Ze)^2/a$, deshalb ist die Wellenlänge $\lambda = \lambda/(2\pi) = c/\omega \approx a/(Z^2 \cdot \alpha)$, wobei a der Bohrsche Radius und α die Feinstrukturkonstante ist (siehe Abschn. 6.3) und die klassische Umlaufzeit $\tau \approx 2\pi a/v \approx 2\pi a/(\alpha \cdot c) \approx 2\pi/\omega$. Zur Bestimmung der Lebensdauer ΔT oder Dauer des optischen Übergangs übernehmen wir aus der klassischen Elektrodynamik die Leistung, die von einer beschleunigten Ladung e in alle Raumrichtungen emittiert wird:

$$P = \int dP = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{x}}^2 \quad .$$

Für atomare Dimensionen können wir dies so abschätzen:

$$P \sim \frac{\omega^4 e^2}{c^3} a^2 \sim \omega \frac{1}{\lambda^3} \frac{e^2}{a} a^3 \sim \hbar \omega^2 \alpha^3 Z^4 \quad .$$

Größenordnungsmäßig muß die Leistung auch gleich dem Verhältnis von $\hbar\omega$ zu ΔT sein, d.h. $P \approx \hbar\omega/\Delta T$, und deshalb

$$\Delta T \approx \frac{1}{Z^4} \omega^{-1} \alpha^{-3} \sim \omega^{-1} \alpha^{-3} \quad . \quad (16.56)$$

Damit können wir auch die Kohärenzlänge der emittierten Lichtwelle $\Delta L = c \cdot \Delta T$ abschätzen. Für sichtbares Licht ist $1/\lambda = 1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, d.h. $\omega = 10^{15} \text{ Hz}$, und deshalb $\Delta T = 10^{-9} \text{ sec}$. Dem entspricht ein kohärenter Wellenzug der Länge $\Delta L \approx 10\text{--}20 \text{ cm}$.

Nun kehren wir zu (16.55) für die pro Raumwinkeleinheit in Richtung von \mathbf{k} abgestrahlte Leistung zurück. Weil für Atome

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \approx ka = a/\lambda \approx \alpha \ll 1 \quad (16.57)$$

ist, können wir im Matrixelement die Exponentialfunktion von (16.53) entwickeln:

$$\begin{aligned}
\langle n|\mathbf{j}_{\mathbf{k}}|m\rangle &= \langle n|\int d^3x(1 - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} + \frac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x})^2 + \dots)\mathbf{j}(\mathbf{x})|m\rangle \\
&= \langle n|\mathbf{j}_0|m\rangle - i\langle n|\int d^3x(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x})\mathbf{j}(\mathbf{x})|m\rangle + \dots \quad (16.58)
\end{aligned}$$

Die Terme in (16.58) geben der Reihe nach elektrische Dipolübergänge, magnetische Dipolübergänge, elektrische Quadrupolübergänge etc.

16.4.3 Elektrische Dipolübergänge (E1)

Diese rühren vom Term nullter Ordnung in (16.58) her. Die Fourier-transformierte Stromdichte bei $\mathbf{k} = 0$ ist nach (16.53) und (16.45)

$$\mathbf{j}_0 = \frac{1}{m}\mathbf{P} \quad , \quad \text{wobei} \quad (16.59)$$

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i \quad (16.60)$$

der Gesamtimpuls ist. Die Bewegungsgleichung für den Schwerpunkt

$$\mathbf{X} = \sum_i \mathbf{x}_i \quad (16.61)$$

ist gerade

$$\frac{1}{m}\mathbf{P} = \frac{i}{\hbar}[H_0, \mathbf{X}] \quad , \quad (16.62)$$

mittels derer sich das in (16.58) benötigte Matrixelement zu

$$\begin{aligned}
\langle n|\mathbf{j}_0|m\rangle &= \frac{i}{\hbar}\langle n|[H_0, \mathbf{X}]|m\rangle \\
&= \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\langle n|\mathbf{X}|m\rangle
\end{aligned} \quad (16.63)$$

ergibt. Wir definieren das Dipolmatrixelement

$$\mathbf{d}_{nm} = \langle n|\mathbf{X}|m\rangle \quad (16.64)$$

und erhalten schließlich für die abgestrahlte Leistung von Photonen mit Polarisation λ

$$\frac{dP_\lambda}{d\Omega} = \frac{\omega^4 e^2}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{nm} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*|^2 \quad (16.65)$$

Die Leistung ist proportional zur vierten Potenz der Frequenz $\omega = (E_n - E_m)/\hbar$ des abgestrahlten Lichts. Die Amplitude des emittierten Lichts ist proportional zur Projektion von \mathbf{d}_{nm} auf $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*$ und die Intensität zu deren Quadrat. Das Matrixelement $e\mathbf{d}_{nm}$ des Dipoloperators $e\mathbf{X}$ bestimmt, welche elektrischen Dipolübergänge möglich sind.

16.4.4 Auswahlregeln für Dipol-(E1)-Übergänge

Aussagen über das Verschwinden oder mögliche Nichtverschwinden des Matrixelementes d_{nm} bezeichnet man als Auswahlregeln. Zu deren Herleitung gehen wir von

$$[L_z, Z] = 0 \quad , \quad [L_z, X \pm iY] = \pm(X \pm iY)\hbar \quad (16.66a,b)$$

aus, wobei

$$\mathbf{L} = \sum_i (\mathbf{x}_i \times \mathbf{p}_i) \quad (16.67)$$

der Gesamtdrehimpuls und X, Y, Z die Komponenten des vorhin definierten Schwerpunkts sind. Wir nehmen an, daß Anfangs-(End-)zustand Eigenzustände von L^2 und L_z sind mit Quantenzahlen $l(l')$ und $m(m')$. Dann folgt aus (16.66a,b)

$$\langle l', m' | Z | l, m \rangle (m' - m) = 0 \quad , \quad (16.68a)$$

$$\langle l', m' | (X + iY) | l, m \rangle (m' - m - 1) = 0 \quad \text{und} \quad (16.68b)$$

$$\langle l', m' | (X - iY) | l, m \rangle (m' - m + 1) = 0 \quad . \quad (16.68c)$$

Elektrische Dipolübergänge sind nur dann möglich, wenn eines der Dipolmatrixelemente endlich ist, d.h. nach (16.68a-c), wenn eine der Auswahlregeln

$$m' = \begin{cases} m \\ m \pm 1 \end{cases} \quad (16.69)$$

erfüllt ist.

Mittels des Kommutators

$$[L^2, [L^2, \mathbf{X}]] = 2\hbar^2 \{\mathbf{X}, L^2\}$$

zeigt man ganz analog, daß

$$\langle l', m' | \mathbf{X} | l, m \rangle (l + l')(l + l' + 2)[(l - l')^2 - 1] = 0 \quad .$$

Aus dem letzten Faktor folgt die Auswahlregel

$$l' = l \pm 1 \quad . \quad (16.70)$$

Da l' und l beide nicht negativ sind, kann der dritte Faktor nicht verschwinden, und der zweite nur für $l' = l = 0$. Dies ist aber keine mögliche Auswahlregel, da die Zustände mit $l' = l = 0$ richtungsunabhängig sind und deshalb diese Matrixelemente von \mathbf{X} verschwinden. Formal zeigt man dies leicht mittels des Paritätsoperators P (siehe (5.35)),

$$\langle 0 | \mathbf{X} | 0 \rangle = \langle 0 | P \mathbf{X} P | 0 \rangle = -\langle 0 | \mathbf{X} P^2 | 0 \rangle = -\langle 0 | \mathbf{X} | 0 \rangle \quad ,$$

also $\langle 0 | \mathbf{X} | 0 \rangle = 0 \quad .$

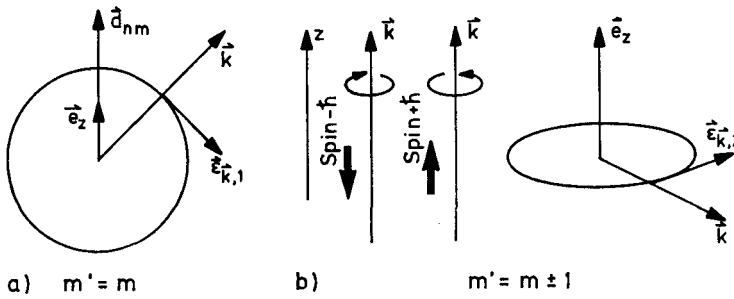


Abb. 16.5a,b. Polarisation für elektrische Dipolübergänge

Wir wollen nun noch die Polarisation des emittierten Lichts besprechen. Für Übergänge, bei denen sich m nicht ändert, $m' = m$, ist nach (16.68b) $d_{mn} \sim e_z$. Das emittierte Licht ist nach (16.65) für derartige Übergänge in der $\mathbf{k} - e_z$ -Ebene linear polarisiert (siehe Abb. 16.5a). In der z -Richtung gibt es keine Abstrahlung.

Für elektrische Dipolübergänge mit $m' = m \pm 1$ sind die Matrixelemente von $X \pm iY$ endlich und wegen (16.68b,c)

$$\langle l', m' | (X \mp iY) | l, m \rangle = 0 \quad , \quad \text{d.h.} \quad \langle l', m' | Y | l, m \rangle = \mp i \langle l', m' | X | l, m \rangle \quad .$$

Da außerdem die Z -Komponente wegen (16.68a) Null sein muß, finden wir

$$\mathbf{d} \sim \begin{pmatrix} 1 \\ \mp i \\ 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (16.71)$$

Zeigt der Wellenvektor \mathbf{k} des emittierten Photons in die z -Richtung, so ist es wegen $\boldsymbol{\varepsilon}_r(l) = \boldsymbol{\varepsilon}_1 \mp i\boldsymbol{\varepsilon}_2$ rechts-(links-)zirkular polarisiert, und seine Helizität negativ (positiv), entsprechend einem Spin $-\hbar$ ($+\hbar$) in Richtung von \mathbf{k} , den es aufgrund der Erhaltung der z -Komponente des Drehimpulses hier mitnehmen muß. In der „äquatorialen“ xy -Ebene emittiertes Licht ist dagegen linear polarisiert. Für alle übrigen \mathbf{k} -Richtungen ist es elliptisch polarisiert (siehe Abb. 16.5b).

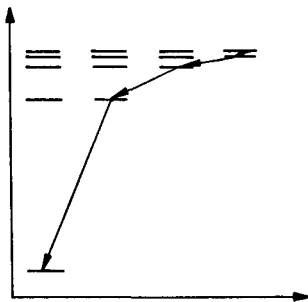


Abb. 16.6. Übergänge von $n, n - 1$ Zuständen

Die Auswahlregeln schränken die optischen Übergänge erheblich ein. So kann ein H-Atom von einem der Rydberg-Zustände mit großer Hauptquantenzahl n aus, wenn darüberhinaus auch noch $l = n - 1$ ist, nicht direkt in den Grundzustand, sondern über Dipolübergänge nur Schritt für Schritt von einem Niveau zum nächsten übergehen. Das gleiche findet man beim Einfang von μ -Mesonen, die zunächst in einen hochangeregten exzentrischen Zustand, d.h. $l \approx n$, gehen (siehe Abb. 16.6).

16.4.5 Quadrupolübergänge und magnetische Dipolübergänge

Die elektrischen Quadrupolübergänge ($E2$) und die magnetischen Dipolübergänge ($M1$) ergeben sich aus dem zweiten Term in (16.58) für die Entwicklung der Stromdichte. Zuerst symmetrisieren wir bezüglich Wellenzahl und Polarisation

$$\begin{aligned} & -i \int d^3x (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*] \\ &= -i \int d^3x \left[\frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*] - (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{k}] \} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*] + (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{k}] \} \right] . \end{aligned} \quad (16.72)$$

Der erste Term kann auch in die Form

$$-i \frac{1}{2} \int d^3x (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*) [\mathbf{x} \times \mathbf{j}(\mathbf{x})] = -\frac{i}{2m} (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*) \cdot \mathbf{L} \quad (16.73)$$

gebracht werden. Wegen der Proportionalität zum Bahndrehimpuls und damit zum Bahnanteil des Operators des magnetischen Moments, nennt man die daraus resultierenden Übergänge *magnetische Dipolübergänge* ($M1$). Das Matrixelement

$$\frac{1}{2m} \langle l', m' | (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*) \cdot \mathbf{L} | l, m \rangle$$

ist nur dann verschieden von Null, wenn die Auswahlregeln

$$m' - m = \begin{cases} 0 \\ \pm 1 \end{cases} \quad \text{und} \quad l' - l = 0 \quad (16.74)$$

für magnetische Dipolübergänge erfüllt sind. Erstere folgt aus den bekannten Eigenschaften des Drehimpulses und letztere aus $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}] = 0$. Für den zweiten Term in (16.72) ergibt sich mit (16.45)³

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* k_j \int d^3x (j_l(\mathbf{x}) x_j + x_l j_j(\mathbf{x})) \\ &= \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* k_j \frac{1}{2m} \sum_i (\{p_{il}, x_{ij}\} + \{x_{il}, p_{ij}\}) . \end{aligned} \quad (16.75)$$

Mit

$$[x_j x_l, H_0] = \frac{i\hbar}{m} (x_j p_l + p_j x_l) \quad (16.76)$$

ergibt sich deshalb als Matrixelement für *Quadrupolübergänge*

$$\frac{1}{2} \frac{E_m - E_n}{\hbar} \langle n | \sum_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i) (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \mathbf{x}_i) | m \rangle .$$

$x_l x_j$ ist der Operator des Quadrupolmoments. Es ist schon aus (16.58) wegen des zusätzlichen Faktors $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$ ersichtlich, daß die $M1$ - und $E2$ -Übergänge im Vergleich zu den $E1$ -Übergängen eine um $ka \approx \alpha = 1/137$ kleinere Amplitude haben. Dies kann man natürlich auch sofort den Matrixelementen ansehen. Die höheren Multipolübergänge, entsprechend den Termen höherer Ordnung von $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \sim \alpha$ in (16.58), sind noch viel schwächer und daher nur bemerkbar, wenn durch Auswahlregeln die niedrigeren Übergänge verboten sind.

Da der Stör-Hamilton-Operator in der Form (16.46) den Spin der Elektronen nicht enthält, gilt für alle bisher besprochenen Übergänge, daß der Spin erhalten bleibt, d.h. die zusätzliche Auswahlregel

$$\Delta S = S' - S = 0 \quad . \quad (16.77)$$

Nach unseren Ausführungen aus Kap. 5 gibt es jedoch auch eine Ankopplung des Strahlungsfeldes an den Spin. Gemäß (9.28) und (9.25) haben wir hierfür den zusätzlichen Störoperator

$$\begin{aligned} & -\frac{ge}{2mc} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i, t) \\ &= \frac{ge}{2mc} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \vec{\nabla} \times \left\{ \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \cdot \left[a_{\mathbf{k},\lambda} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \frac{e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i - \omega_k t)}}{\sqrt{V}} + \text{h.c.} \right] \right\} \\ &= -\frac{ge}{2mc} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \cdot i\mathbf{k} \times \left\{ \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \cdot \left[a_{\mathbf{k},\lambda} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \frac{e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i - \omega_k t)}}{\sqrt{V}} - \text{h.c.} \right] \right\} , \end{aligned} \quad (16.78)$$

wobei wir $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ in der Darstellung (16.50) verwenden. Wie man sieht, führt dies ebenfalls zu einem um den Faktor $\hbar k/P \approx k \cdot a \approx \alpha$ kleineren Matrixelement gegenüber dem Matrixelement des elektrischen Dipolübergangs.

Für die spinabhängigen magnetischen Dipolübergänge gilt die Auswahlregel (16.77) nicht mehr. Man könnte meinen, daß (16.78) für He einen Übergang vom Triplettzustand $1s2s \ ^3S$ in den Singulettzustand $1s^2 \ ^1S$ ergeben könnte. Das Matrixelement der Ortsfunktion ist aber Null, da $|100\rangle|100\rangle$ und $\sum_i \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i\}$ symmetrisch und $|100\rangle|2lm\rangle - |2lm\rangle|100\rangle$ antisymmetrisch sind.

17. Zentralpotential II

17.1 Schrödinger-Gleichung für sphärisch symmetrisches Kastenpotential

Wir studieren in diesem Kapitel das sphärisch symmetrische Kastenpotential (Abb. 17.1):

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a \\ 0 & r > a \end{cases} . \quad (17.1)$$

Es dient uns zum einen als einfaches Modell eines kurzreichweitigen Potentials, wie es in der Kernphysik benötigt wird, und zum anderen werden wir im Verlauf der Diskussion einige der mathematischen Vorbereitungen für die Streutheorie des nächsten Kapitels treffen.

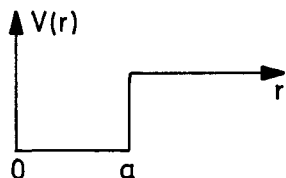


Abb. 17.1. Sphärisches Kastenpotential

Die Schrödinger-Gleichung für die Radialkomponente der Wellenfunktion lautet

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R(r) = ER(r) . \quad (17.2)$$

Das Potential ist stückweise konstant. Wir suchen zuerst die Lösung in einem Intervall konstanten Potentials mit $E > V$ und definieren

$$k = \sqrt{2m(E - V)}/\hbar . \quad (17.3)$$

Damit wird (17.2)

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] R(r) = 0 , \quad (17.4)$$

und nach Substitution von $\varrho = kr$

$$\left[\frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} + 1 \right] R(\varrho) = 0 \quad . \quad (17.4')$$

17.2 Sphärische Bessel-Funktionen

Die Differentialgleichung (17.4') kann elementar gelöst werden und führt auf die sphärischen Bessel-Funktionen. Wir betrachten zuerst den Fall $l = 0$

$$\frac{d^2}{d\varrho^2}(\varrho R_0) + \varrho R_0 = 0 \quad , \quad (17.5)$$

und erhalten zwei linear unabhängige Lösungen, eine bei $\varrho = 0$ reguläre Lösung

$$R_0 = \frac{\sin \varrho}{\varrho} \quad (17.6a)$$

und eine bei $\varrho = 0$ singuläre Lösung

$$R_0 = -\frac{\cos \varrho}{\varrho} \quad . \quad (17.6b)$$

Für $l \neq 0$ führen wir entsprechend dem in (17.6a) gefundenen Verhalten bei kleinen Abständen die Substitution

$$R_l = \varrho^l \chi_l \quad (17.7)$$

ein und erhalten aus (17.4') die Differentialgleichung

$$\chi_l'' + \frac{2(l+1)}{\varrho} \chi_l' + \chi_l = 0 \quad . \quad (17.8)$$

Wir versuchen nun, eine Rekursionsrelation für die Lösungen zu finden. Wenn χ_l Lösung der Differentialgleichung (17.8) ist, welcher Differentialgleichung genügt $\chi = (1/\varrho)\chi_l'$?

Dazu differenzieren wir die Differentialgleichung (17.8) einmal

$$(\varrho\chi)'' + \frac{2(l+1)}{\varrho}(\varrho\chi)' + \left[1 - \frac{2(l+1)}{\varrho^2} \right] \varrho\chi = 0 \quad , \quad \text{woraus sich}$$

$$\chi'' + \frac{2(l+2)}{\varrho} \chi' + \chi = 0$$

ergibt. Das ist die Differentialgleichung für $l+1$! Somit folgt

$$\chi_{l+1} = \frac{1}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} \chi_l \quad \text{und} \quad (17.9)$$

$$\chi_l = \left(\frac{1}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} \right)^l \chi_0 \quad , \quad (17.10)$$

wobei χ_0 in (17.6a) und (17.6b) gegeben ist.

Wir fassen die Lösungen in folgenden Definitionen zusammen. Ausgehend von (17.6a) definieren wir die *sphärischen Bessel-Funktionen*

$$j_l(\varrho) = (-\varrho)^l \left(\frac{1}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} \right)^l \frac{\sin \varrho}{\varrho} \quad (17.11a)$$

und ausgehend von (17.6b) die *sphärischen Neumann-Funktionen*

$$n_l(\varrho) = -(-\varrho)^l \left(\frac{1}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} \right)^l \frac{\cos \varrho}{\varrho} \quad . \quad (17.11b)$$

Der Faktor $(-1)^l$ ist Konvention. Die niedrigsten sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen sind

$$\begin{aligned} j_0(\varrho) &= \frac{\sin \varrho}{\varrho} \quad , \quad n_0(\varrho) = -\frac{\cos \varrho}{\varrho} \\ j_1(\varrho) &= \frac{\sin \varrho}{\varrho^2} - \frac{\cos \varrho}{\varrho} \quad , \quad n_1(\varrho) = -\frac{\cos \varrho}{\varrho^2} - \frac{\sin \varrho}{\varrho} \\ j_2(\varrho) &= \left(\frac{3}{\varrho^3} - \frac{1}{\varrho} \right) \sin \varrho - \frac{3}{\varrho^2} \cos \varrho \quad , \\ n_2(\varrho) &= -\left(\frac{3}{\varrho^3} - \frac{1}{\varrho} \right) \cos \varrho - \frac{3}{\varrho^2} \sin \varrho \quad . \end{aligned} \quad (17.12)$$

Für $\varrho \rightarrow 0$ verhalten sich diese Funktionen wie

$$j_l(\varrho) = \frac{\varrho^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l+1)} \quad , \quad n_l(\varrho) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l-1)}{\varrho^{l+1}} \quad , \quad (17.13)$$

während das asymptotische Verhalten für $\varrho \gg 1$, $\varrho \gg l$ durch

$$j_l(\varrho) \simeq \frac{1}{\varrho} \sin \left(\varrho - \frac{l\pi}{2} \right) \quad , \quad n_l(\varrho) \simeq -\frac{1}{\varrho} \cos \left(\varrho - \frac{l\pi}{2} \right) \quad (17.14)$$

gegeben ist.

Die *sphärischen Hankel-Funktionen* sind Linearkombinationen der sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen. Die erste Hankel-Funktion ist definiert durch

$$h_l^{(1)}(\varrho) = j_l(\varrho) + in_l(\varrho) \quad (17.15a)$$

und die zweite durch

$$h_l^{(2)}(\varrho) = h_l^{(1)}(\varrho)^* \quad . \quad (17.15b)$$

Die Umkehrung ergibt

$$j_l(\varrho) = \frac{1}{2}(h_l^{(1)} + h_l^{(2)}) = \operatorname{Re} h_l^{(1)} \quad , \quad (17.16a)$$

$$n_l(\varrho) = \frac{1}{2i}(h_l^{(1)} - h_l^{(2)}) = \operatorname{Im} h_l^{(1)} \quad . \quad (17.16b)$$

Im Vergleich zu ebenen Wellen korrespondieren j_l , n_l und $h_l^{(1)}$ mit $\sin kx$, $\cos kx$ und $\exp\{ikx\}$.

Die niedrigsten Hankel-Funktionen sind

$$\begin{aligned} h_0^{(1)}(\varrho) &= \frac{e^{i\varrho}}{i\varrho} \\ h_1^{(1)}(\varrho) &= -\frac{e^{i\varrho}}{\varrho} \left(1 + \frac{i}{\varrho}\right) \\ h_2^{(1)}(\varrho) &= \frac{ie^{i\varrho}}{\varrho} \left(1 + \frac{3i}{\varrho} - \frac{3}{\varrho^2}\right) \quad . \end{aligned} \quad (17.17)$$

Das asymptotische Verhalten ist durch

$$h_l^{(1)}(\varrho) \simeq -\frac{i}{\varrho} e^{i(\varrho - l\pi/2)} \quad (17.18)$$

gegeben. Im nächsten Kapitel werden wir die verkürzte Notation $h_l \equiv h_l^{(1)}$ zusammen mit (17.15b) verwenden.

17.3 Bindungszustände des sphärischen Potentialtopfes

Wenn die Energie im Intervall $-V_0 < E < 0$ liegt, lautet die radiale Schrödinger-Gleichung

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \left(\frac{q^2}{-\kappa^2} \right) \right] R = 0 \quad , \quad \text{wobei} \quad (17.19)$$

$$q = \sqrt{2m(V_0 + E)}/\hbar \quad , \quad \kappa = \sqrt{2m(-E)}/\hbar \quad (17.20)$$

innerhalb und außerhalb des Topfes eingeführt wurden. Die am Ursprung reguläre Lösung ist

$$R(r) = A j_l(qr) \quad , \quad 0 \leq r \leq a \quad . \quad (17.21a)$$

Wegen der Normierbarkeit der Wellenfunktion kommt außerhalb des Topfes nur die für $r \rightarrow \infty$ exponentiell abfallende Lösung in Frage

$$R(r) = B h_l^{(1)}(i\kappa r) \quad , \quad a < r \quad . \quad (17.21b)$$

Die Stetigkeitsbedingungen ergeben

$$A j_l(qa) = B h_l^{(1)}(i\kappa a) \quad , \quad (17.22a)$$

$$A j_l'(qa)q = B h_l^{(1)'}(i\kappa a)i\kappa \quad . \quad (17.22b)$$

Nach Division von (17.22b) und (17.22a) erhalten wir für die logarithmischen Ableitungen

$$q \frac{d \log j_l}{d \varrho} \Big|_{qa} = i\kappa \frac{d \log h_l^{(1)}}{d \varrho} \Big|_{i\kappa a} \quad . \quad (17.23)$$

Für $l = 0$ lautet die Lösung

$$u(r) = rR(r) = \begin{cases} A \sin qr & \text{für } r < a \\ B e^{-\kappa r} & \text{für } r > a \end{cases} \quad . \quad (17.24)$$

Die Stetigkeit von $R(r)$ und $R'(r)$ bedingt, daß auch $u(r)$ und $u'(r)$ stetig sind; damit findet man sofort die Stetigkeitsbedingung

$$\text{ctg } qa = - \frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar q} \quad . \quad (17.25)$$

Im Einklang mit unseren allgemeinen Überlegungen in Abschn. 6.2 fallen die aus (17.25) folgenden Energieeigenwerte mit denen der ungeraden Zustände des eindimensionalen Potentialtopfes zusammen. Damit ein gebundener Zustand existiert, muß das Potential mindestens die Stärke

$$V_0 \text{ min} = \frac{\pi^2}{8} \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (17.26)$$

besitzen (Abb. 17.2).

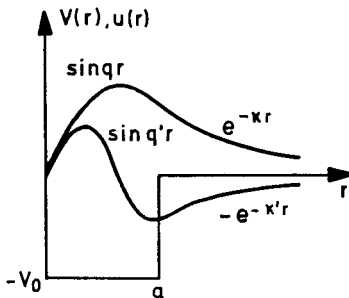


Abb. 17.2

Kastenpotential $V(r)$ (dünn), das zwei S -Bindungszustände $u(r)$ (dick) besitzt: ein Bindungszustand existiert für $\pi/2 = 1.57 < \sqrt{(2mV_0a^2)}/\hbar^2 < 3\pi/2$, zwei Bindungszustände existieren für $3\pi/2 = 4.71 < \sqrt{(2mV_0a^2)}/\hbar^2 < 5\pi/2 = 7.85$

17.4 Grenzfall eines tiefen Potentialtopfes

Wir setzen nun $qa \gg l$ voraus. Dann kann man auf der linken Seite der transzendenten Gleichung (17.23) die asymptotische Formel (17.14) verwenden und erhält mit

$$\frac{d}{d\rho} \frac{\sin(\rho - l\pi/2)}{\rho} = -\frac{1}{\rho^2} \sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) + \frac{\cos(\rho - l\pi/2)}{\rho}$$

die Bedingung

$$-\frac{1}{a} + q \operatorname{ctg}\left(qa - \frac{l\pi}{2}\right) = i\kappa \left. \frac{d \log h_l^{(1)}(\rho)}{d\rho} \right|_{i\kappa a}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung hängt nicht von V_0 ab. Deshalb muß für $V_0 \gg |E|$ der Faktor $\operatorname{ctg}(qa - l\pi/2) \approx 0$ sein, damit im Limes $V_0 \rightarrow \infty$ der Term $q \operatorname{ctg}(qa - l\pi/2)$ endlich bleibt. Somit folgt für diesen Grenzfall

$$qa - \frac{l\pi}{2} \approx (n + \frac{1}{2})\pi \quad (17.27)$$

Für große q , d.h. auch $|E| \ll V_0$, können wir q nach E entwickeln. Brechen wir nach dem linearen Glied ab,

$$q \approx \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{E}{2V_0}\right),$$

erhalten wir aus (17.27)

$$\frac{E}{2V_0} = -1 + \pi \left(\frac{\hbar^2}{2mV_0 a^2}\right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} + \frac{l}{2}\right) \quad (17.28)$$

Man sieht sofort, daß in diesem Grenzfall die Zustände mit gleichem $n + l/2$ entartet sind. Die Formel (17.28) gilt nur für große n , da nur dann die Voraussetzung $qa \gg l$ erfüllt ist. Um einen groben Überblick zu gewinnen, stellen wir dennoch (17.28) auch für kleine n in Tabelle 17.1 zusammen. Daraus würde sich folgende Anordnung der Energieniveaus ergeben: $1S; 1P; 1D, 2S; 1F, 2P; 1G, 2D, 3S; \dots$. Entartete Eigenwerte sind nur durch ein Komma getrennt.

Tabelle 17.1. Werte von $(n + l/2)$

l	0	1	2	3
n				
1	1	3/2	2	5/2
2	2	5/2	3	7/2
3	3	7/2	4	9/2

Für den *unendlich tiefen* Potentialtopf

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \quad (17.29)$$

vereinfachen sich die stationären Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu

$$R(r) = \begin{cases} A j_l(qr) & \text{für } r < a \\ 0 & \text{für } r > a \end{cases}, \quad \text{wobei} \quad (17.30)$$

$$q = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (17.31)$$

gilt. Die Stetigkeitsbedingung ist durch die transzendente Gleichung

$$j_l(qa) = 0 \quad (17.32)$$

gegeben, d.h. die Wellenfunktion verschwindet an der unendlich hohen Barriere. Die zulässigen Werte von qa und damit die Energieeigenwerte $(\hbar q)^2/2m$ ergeben sich aus den Nullstellen der Bessel-Funktionen. Diese sind bekannt, wir stellen die niedrigsten in Tabelle 17.2 zusammen. Die Zahl N numeriert die Folge der Nullstellen durch; sie gibt auch die Zahl der Knoten für diese Wellenzahl an und entspricht der radialen Quantenzahl der Coulomb-Wellenfunktionen.

Tabelle 17.2. Nullstellen der Besselfunktionen, qa

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
2	6.28	7.73	9.10	10.42		
3	9.42					

Wir numerieren die Eigenwerte für jedes l der Reihe nach mit der radialen Quantenzahl $N = 1, 2, \dots$ durch. Es ergibt sich dann folgende Reihenfolge in der Energie:

$$1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P, 1G, 2D, 1H, 3S, 2F \quad .$$

Die Atomkerne bestehen aus Nucleonen, das sind Protonen und Neutronen. Im Schalenmodell für den Kernaufbau nimmt man an, daß sich jedes einzelne Nucleon in einem kurzreichweitigen, durch die anderen Nucleonen erzeugten, rotations-symmetrischen Potential bewegt. Nehmen wir als einfachstes Modell ein spin-unabhängiges tiefes Kastenpotential an. Da die Nucleonen Fermionen sind, ist jedes Energie-Niveau $2 \times (2l + 1)$ fach besetzbar. Eine Schale für Protonen (Neutronen) ist aufgrund der nach Tabelle 17.1 gefundenen Folge der Energieniveaus besetzt für Protonen-(Neutronen-) Zahl 2, 8 ($= 2 + 2 \times 3$),

18 ($= 2 + 2 \times 3 + 2 \times 5$), 20 ($= 18 + 2$), 34 ($= 20 + 2 \times 7$), 40, 58, 68, 90, 106. Diese Zahlen heißen „magische Zahlen“. Kerne mit magischer Protonenzahl und Neutronenzahl N heißen doppelt magische Kerne. Diese sind besonders stabil. Im Vergleich zu den ihnen benachbarten Kernen haben sie eine anomal kleine Tendenz, ein weiteres Nukleon anzulagern und ihre angeregten Niveaus liegen anomal hoch.

Die Natur ist allerdings komplizierter durch die effektive Spin-Bahn-Wechselwirkung der Nukleonen. Dadurch verschieben sich die Niveaus und die wirklich magischen Zahlen sind¹

$$2, 8, 20, 28, 50, 82 \text{ und } 126 \quad .$$

Unter Verwendung der Nomenklatur $\frac{A}{Z}El_N$, $A = Z + N$, sind ${}^4_2\text{He}_2$, ${}^{16}_8\text{O}_8$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}_{126}$, doppelt magisch. Der ${}^4\text{He}$ -Kern (identisch mit den α -Teilchen) kann kein weiteres Nukleon binden. Stabil sind erst wieder ${}^6_3\text{Li}_3$, ${}^7_3\text{Li}_4$.

17.5 Kontinuumslösungen für den Potentialtopf

Als Vorbereitung für die Streutheorie des nächsten Kapitels wollen wir auch die Kontinuumszustände des sphärischen Potentialtopfes studieren. Für $E > 0$ folgt aus (17.3) und (17.4) die Wellenfunktion

$$R_l(r) = \begin{cases} A j_l(qr) & r < a \\ B j_l(kr) + C n_l(kr) & r > a \end{cases}, \quad \text{wobei} \quad (17.33)$$

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar \quad \text{und} \quad q = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar \quad (17.34)$$

ist. Die Anschlußbedingung bei a lautet

$$q \left. \frac{dj_l/d\rho}{j_l} \right|_{\rho=qa} = k \left[\frac{B dj_l/d\rho + C dn_l/d\rho}{B j_l + C n_l} \right]_{\rho=ka} \quad . \quad (17.35)$$

Daraus findet man das Verhältnis C/B . Asymptotisch gilt

$$R_l(r) = \frac{B}{kr} \left[\sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) - \frac{C}{B} \cos \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right] \quad .$$

Wir führen für das Amplitudenverhältnis die Notation $C/B = -\text{tg } \delta_l(k)$ ein; dann ergibt sich für die asymptotische Form von $R_l(r)$

$$R_l(r) = \frac{B}{\cos \delta_l(k)} \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) \right) \quad . \quad (17.36)$$

¹ E. Segrè: *Nuclei and Particles*, 2nd ed. (Benjamin, New York/Amsterdam 1977) p. 281

Gegenüber der freien Kugelwelle ohne Potential ist dies eine phasenverschobene Kugelwelle.

Für $l = 0$ kann man die Phasenverschiebung δ_0 leicht berechnen. Aus (17.35) folgt

$$q \operatorname{ctg} qa = k \frac{B \cos ka + C \sin ka}{B \sin ka - C \cos ka} = k \frac{\cos ka \cos \delta_0 - \sin ka \sin \delta_0}{\sin ka \cos \delta_0 + \cos ka \sin \delta_0}$$

$$= k \operatorname{ctg}(ka + \delta_0) \quad , \quad \text{und daraus}$$

$$\delta_0 = \operatorname{arctg}\left(\frac{k}{q} \operatorname{tg} qa\right) - ka \quad . \quad (17.37)$$

Aus (17.37) ergibt sich die Phasenverschiebung als Funktion der Energie und der Stärke des Potentials. Das Vorzeichen der Phasenverschiebung können wir auch ohne Rechnung aus physikalischen Erwägungen verstehen. Für negatives Potential ist die Wellenzahl im Potential erhöht, die Wellenfunktion im Außengebiet wird hereingezogen, d.h. $\delta > 0$. Für abstoßendes Potential ist die Wellenzahl im Inneren verringert und die Wellenfunktion wird „hinausgedrückt“. Dies zeigt Abb. 17.3 für s-Wellen.

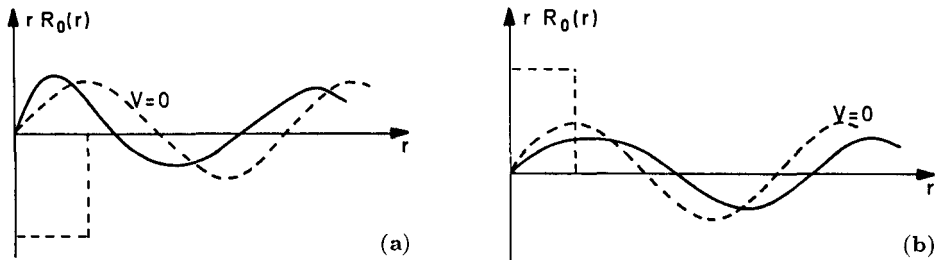


Abb. 17.3. Wellenfunktionen $u(r) = rR_0$ (a) für anziehendes Potential $V_0 < 0$; es ist $\delta_0 > 0$, die Wellenfunktion wird hineingezogen. (b) Für abstoßendes Potential; es ist $\delta_0 < 0$, die Wellenfunktion wird hinausgedrückt. (---): jeweils Lösung für $V = 0$

17.6 Entwicklung von ebenen Wellen nach Kugelfunktionen

Wir leiten nun die für die Theorie der Streuung und Beugung wichtige Entwicklung der ebenen Wellen nach Kugelfunktionen her. Natürlich können die ebenen Wellen nach den sphärischen Lösungen der freien Schrödinger-Gleichung entwickelt werden:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(\mathbf{k}) j_l(kr) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (17.38)$$

mit noch zu bestimmenden Entwicklungskoeffizienten $c_{lm}(\mathbf{k})$. Zuerst spezialisieren wir auf $\mathbf{k} \parallel \mathbf{e}_z$: da die linke Seite dann φ nicht mehr enthält, kommt rechts nur Y_{l0} vor:

$$\begin{aligned} e^{ikr \cos \vartheta} &= \sum_{l=0}^{\infty} A_l j_l(kr) Y_{l0}(\vartheta, \varphi) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} A_l j_l(kr) P_l(\cos \vartheta) \quad . \end{aligned} \quad (17.39)$$

Wir benützen die Orthogonalitätsrelation für Legendre-Polynome,

$$\int_{-1}^1 d \cos \vartheta P_l(\cos \vartheta) P_{l'}(\cos \vartheta) = \frac{2\delta_{ll'}}{2l+1} \quad , \quad (17.40)$$

und erhalten, indem wir (17.39) mit $P_l(\cos \vartheta)$ multiplizieren und über ϑ integrieren

$$A_l j_l(kr) = \frac{1}{2} [4\pi(2l+1)]^{1/2} \int_{-1}^1 dz P_l(z) e^{ikrz} \quad . \quad (17.41)$$

Da A_l unabhängig von r ist, können wir zum Grenzfalle kleiner r übergehen und den für $kr \rightarrow 0$ führenden Term berechnen. Die rechte Seite wird unter mehrfacher Verwendung von (17.40) und (17.13) zu

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dz P_l(z) e^{ikrz} &= \int_{-1}^1 dz P_l(z) \left[\dots + \frac{(ikrz)^l}{l!} + \frac{(ikrz)^{l+1}}{(l+1)!} + \dots \right] \\ &= (ikr)^l \frac{2^l l!}{(2l)!} \int_{-1}^1 dz P_l(z) P_l(z) = \frac{(ikr)^l 2^{l+1} l!}{(2l+1)!} \quad . \end{aligned}$$

Die linke Seite ist mit (17.13)

$$A_l \frac{2^l l!}{(2l+1)!} (kr)^l \quad ,$$

somit ergibt sich für A_l

$$A_l = i^l [4\pi(2l+1)]^{1/2} \quad . \quad (17.42)$$

Daraus folgt die Entwicklung

$$e^{ikr \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \vartheta) \quad . \quad (17.43)$$

Als Nebenresultat erhalten wir die Integraldarstellung für $j_l(x)$

$$j_l(x) = (-i)^l \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dz P_l(z) e^{ixz} \quad (17.44)$$

Für eine allgemeine Richtung setzt man das Additionstheorem für die Kugelfunktionen

$$P_l(\cos \vartheta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}})^* Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{x}})$$

in (17.43) ein und findet für eine *allgemeine ebene Welle*

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}})^* Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{x}}) \quad (17.45)$$

Zusammenhang mit den Bessel-Funktionen

Wir behaupten, daß

$$j_l(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\varrho}} J_{l+1/2}(\varrho) \quad (17.46)$$

ist, wobei $J_{l+1/2}$ die *Bessel-Funktion* mit Index $l+1/2$ ist.

Setzen wir dies und die Ableitungen

$$j_l' = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(-\frac{1}{2} \varrho^{-3/2} J_{l+1/2} + \varrho^{-1/2} J_{l+1/2}' \right) \quad ,$$

$$j_l'' = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{3}{4} \varrho^{-5/2} J_{l+1/2} - \varrho^{-3/2} J_{l+1/2}' + \varrho^{-1/2} J_{l+1/2}'' \right)$$

in die Differentialgleichung (17.4') für j_l ein, ergibt sich

$$J_{l+1/2}'' + \frac{1}{\varrho} J_{l+1/2}' + \left[1 - \frac{(l+1/2)^2}{\varrho^2} \right] J_{l+1/2} = 0 \quad (17.47)$$

Dies ist die Differentialgleichung für die Bessel-Funktionen. Die Bessel-Funktionen treten bei zylindersymmetrischen Problemen auf. Es gelten die folgenden *Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelationen*

$$\int dr r^2 j_l(kr) j_l(k'r) = \frac{2\pi}{(2k)^2} \delta(k - k') \quad (17.48)$$

$$\int dr r^2 d\Omega j_l(kr) Y_{lm}^*(\Omega) j_{l'}(k'r) Y_{l'm'}(\Omega) = \frac{2\pi}{(2k)^2} \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (17.49)$$

$$\begin{aligned}
& \int dk k^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \psi_{lm}(r, \Omega; k) \psi_{lm}(r', \Omega'; k)^* \\
& = \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \delta(r - r') \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi') \quad \text{wobei} \quad (17.50)
\end{aligned}$$

$$\psi_{lm}(r, \Omega; k) = \frac{2k}{\sqrt{2\pi}} j_l(kr) Y_{lm}(\Omega) \quad . \quad (17.51)$$

18. Streutheorie

Um Aufschluß über den Aufbau der Materie, von Elementarteilchen bis zu Festkörpern, zu erhalten, studiert man die Streuung von Teilchen (Photonen, Elektronen, Neutronen, He-Atomen) an diesen (Abb. 18.1).

Das auf den Streuer einfallende Wellenpaket muß räumlich ausgedehnt sein, so daß die Verbreiterung während des Experiments vernachlässigbar ist. Es muß groß sein gegen die Dimensionen des Streuers, aber klein gegen die sonstigen räumlichen Dimensionen, so daß es nicht gleichzeitig mit Streuer und Detektor überlappt. Nach der Wechselwirkung besteht die Wellenfunktion aus einem in Vorwärtsrichtung laufenden ungestreuten Anteil und einem gestreuten Anteil. Der Streuer wird im weiteren durch das Potential $V(\mathbf{x})$ beschrieben, der im Koordinatenursprung lokalisiert sei.

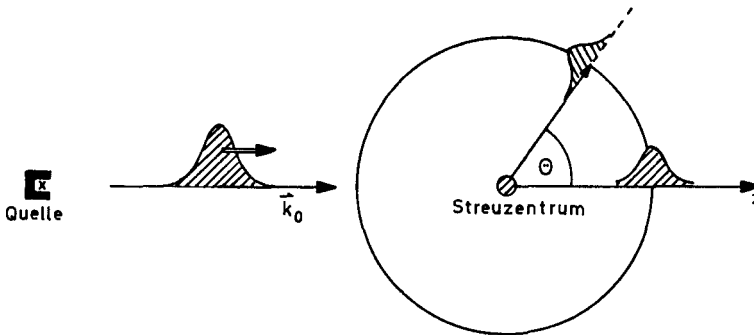


Abb. 18.1. Streuung eines Wellenpaketes

18.1 Streuung eines Wellenpaketes und stationäre Zustände

18.1.1 Wellenpaket

Das einfallende Wellenpaket verlässt die Quelle zur Zeit t_0 und werde dabei dargestellt durch

$$\psi_0(\mathbf{x}, t_0) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} a_{\mathbf{k}} \quad . \quad (18.1)$$

Das Maximum von $a_{\mathbf{k}}$ liege bei \mathbf{k}_0 , so daß sich das Wellenpaket mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}_0 / m$ bewegt. Gesucht ist die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ nach der Wechselwirkung mit dem Streuer.

Es seien $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ die exakten Eigenzustände des Hamilton-Operators zum Potential $V(\mathbf{x})$ mit der Energie

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq 0 \quad , \quad (18.2a)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad . \quad (18.2b)$$

Wir können $\psi(\mathbf{x}, t_0)$ auch nach diesen Eigenzuständen entwickeln:

$$\psi_0(\mathbf{x}, t_0) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) A_{\mathbf{k}} \quad . \quad (18.3)$$

Hier haben wir neue Entwicklungskoeffizienten $A_{\mathbf{k}}$ eingeführt, die wir später bestimmen werden. In der Entwicklung (18.3) kommen nur Zustände vor, die einer von links einfallenden Welle und einer auslaufenden Streuwelle entsprechen. Es kommen keine Bindungszustände vor, da diese exponentiell abfallen.

Ausgehend von (18.3) finden wir sofort die Zeitentwicklung

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) A_{\mathbf{k}} e^{-iE_{\mathbf{k}}(t-t_0)/\hbar} \quad . \quad (18.4)$$

18.1.2 Formale Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

Nun müssen wir die allgemeine Struktur der stationären Zustände $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ bestimmen. Dazu vertauschen wir in (18.2b) den zweiten Term der linken Seite mit dem auf der rechten Seite. Dann haben wir die Wellengleichung mit einer von $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ abhängigen Inhomogenität vor uns. Zu deren formaler Lösung, genauer zur Umformung in eine Integralgleichung, benützen wir die Greensche Funktion $G_+(\mathbf{x})$ der freien Schrödinger-Gleichung (Wellengleichung, siehe auch A.3)

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2)G_+(\mathbf{x}) = \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \quad , \quad (18.5)$$

und erhalten damit aus (18.2)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 x' G_+(\mathbf{x} - \mathbf{x}') V(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') \quad . \quad (18.6)$$

Der erste Term ist Lösung der freien Schrödinger-Gleichung. Somit ist $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ Summe einer einlaufenden ebenen Welle und einer Streuwelle. Wir berechnen nun $G_+(\mathbf{x})$:

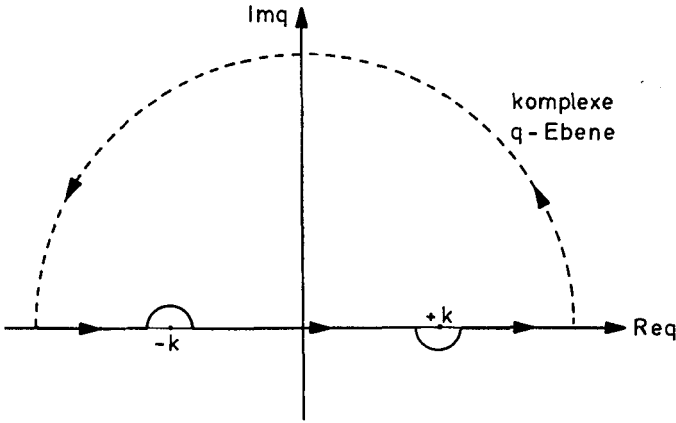


Abb. 18.2. Integrationsweg für die retardierte Green-Funktion

$$G_+(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}}{k^2 - q^2} = -\frac{1}{4\pi^2 i r} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq q e^{iqr}}{q^2 - k^2} .$$

Die Pole von $G_+(\mathbf{x})$ liegen in der komplexen q -Ebene bei $q = \pm k$. In Abb. 18.2 ist der Integrationsweg eingezeichnet. Wegen $r > 0$ kann man den Weg in der oberen Halbebene schließen. Wie immer gibt es mehrere Möglichkeiten, die Pole zu umlaufen. Der Weg in Abb. 18.2 ist so gewählt, daß entsprechend der physikalischen Situation eine auslaufende Kugelwelle resultiert. In der Tat erhalten wir mittels des Residuensatzes sofort

$$G_+(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} . \quad (18.7)$$

$G_+(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ stellt eine von \mathbf{x}' ausgehende Kugelwelle dar.

Daß sich das Wellenpaket nach außen bewegt, sieht man, wenn man den Faktor $\exp\{-iE_k t/\hbar\}$ einfügt, oder indem man die Stromdichte für die Wellenfunktion $\exp\{ikr\}/r$ berechnet:

$$\mathbf{e}_r \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) = \frac{\hbar k}{m r^2} \mathbf{e}_r .$$

Setzen wir (18.7) in (18.6) ein, so ergibt sich

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') , \quad (18.8)$$

eine Integralgleichung für $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$, aus der allgemeine Schlüsse über die Struktur des Streuvorgangs gezogen werden können. Die Detektoren sind weit entfernt vom Streuer, d.h. $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$, so daß

$$k|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = k\sqrt{\mathbf{x}^2 - 2\mathbf{x}\mathbf{x}' + \mathbf{x}'^2} \approx kr - k\frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{x}' = kr - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}' \quad ,$$

wobei $\mathbf{k}' = k\frac{\mathbf{x}}{r}$.

Weit entfernt vom Streuer hat die stationäre Lösung $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ nach (18.8) also die Gestalt

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) \quad , \quad (18.9)$$

wobei als Streuamplitude

$$f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') \quad (18.10)$$

definiert wurde. Sie hängt nur von der Richtung \mathbf{x}/r , nicht aber vom Abstand ab und hat die Dimension einer Länge. Mit (18.9) haben wir die allgemeine Gestalt der stationären Streulösungen gefunden.

18.1.3 Asymptotisches Verhalten des Wellenpakets

Wir können nun mit der Berechnung der Zeitentwicklung des Wellenpakets fortfahren. Zunächst bestimmen wir die Koeffizienten $A_{\mathbf{k}}$ aus der Entwicklung (18.3) des Wellenpakets nach den exakten Eigenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ des Streuers. Dazu drücken wir $\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}\}$ aus (18.1) durch die Lösung (18.8) aus:

$$\psi_0(\mathbf{x}, t_0) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \left[\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) + \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') \right] .$$

Da $k_0 \gg k - k_0$, gilt näherungsweise

$$k = \sqrt{(k_0 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2} \approx \sqrt{k_0^2 + 2k_0(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)} \approx \hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{k} \quad ,$$

wobei $\hat{\mathbf{k}}_0 = \mathbf{k}_0/k_0$.

Der zweite Term enthält

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') &\approx \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} e^{i\hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{k}_0 |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{x}') \\ &= \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|, t_0) \psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{x}') = 0 \quad . \end{aligned}$$

Der erste Faktor verschwindet an der Stelle des Detektors, da das Wellenpaket zur Zeit t_0 bei der Quelle lokalisiert ist. Somit gilt wegen (18.3)

$$A_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} \quad . \quad (18.11)$$

Eingesetzt in (18.4) ergibt sich für das Wellenpaket

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) e^{-iE_{\mathbf{k}}(t-t_0)/\hbar} \quad . \quad (18.12)$$

Für große Abstände vom Streuer können wir in (18.12) die asymptotische Formel (18.9) einsetzen

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) + \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \frac{\exp\{i(kr - E_{\mathbf{k}}(t - t_0))/\hbar\}}{r} f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) \quad , \quad (18.13)$$

wobei

$$\begin{aligned} \psi_0(\mathbf{x}, t) &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - iE_{\mathbf{k}}(t - t_0)/\hbar\} \\ &\approx \psi_0(\mathbf{x} - \mathbf{v}(t - t_0), t_0) \end{aligned} \quad (18.14)$$

das Wellenpaket zur Zeit t in Abwesenheit des Streuers darstellt. Verwenden wir nochmals den obigen Näherungsausdruck für k , so erhalten wir aus (18.13) mit $f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) \approx f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)$

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) + \frac{f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)}{r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \quad . \quad (18.15)$$

$\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)$ hat in radialer Richtung die Form des einfallenden Wellenpaketes. Gleichung (18.15) gilt nicht,

- wenn scharfe Streuresonanzen vorhanden sind, die eine starke Deformation des Wellenpakets bedingen (siehe Abschn. 3.7);
- für langreichweitige Potentiale, wo sich eine andere r -Abhängigkeit ergibt (siehe Abschn. 18.11.2).

18.2 Streuquerschnitt

Der *differentielle* Streuquerschnitt gibt die Zahl der Teilchen an, die in das Winkelement $d\Omega$ um Ω gestreut werden, dividiert durch $d\Omega$ und die Zahl der Teilchen, die pro cm^2 einfallen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dN(\Omega)}{N_{\text{ein}} d\Omega} \quad . \quad (18.16)$$

Hier bedeutet N_{ein} die Zahl der einfallenden und $dN(\Omega)$ die Zahl der in das Winkelement $d\Omega$ gestreuten Teilchen

$$N_{\text{ein}} = \int dt j_{\text{ein}} \quad , \quad dN(\Omega) = \int dt j_r r^2 d\Omega \quad , \quad (18.17)$$

wobei j_{ein} die einfallende Stromdichte ist:

$$\mathbf{j}_{\text{ein}} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi_0^* \vec{\nabla} \psi_0 - \psi_0 \vec{\nabla} \psi_0^*) = \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{m} |\psi_0(\mathbf{x}, t)|^2 \quad .$$

Es folgt

$$N_{\text{ein}} = \frac{\hbar k_0}{m} \int dt |\psi_0(\mathbf{x}_{\text{Quelle}}, t)|^2 \quad . \quad (18.18)$$

Die auslaufende radiale Komponente der Stromdichte ist¹

$$\begin{aligned} j_r &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(\frac{f^*}{r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)^* \frac{\partial}{\partial r} \frac{f}{r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \right) \\ &= \frac{\hbar k_0}{m} \frac{|f(\Omega)|^2}{r^2} |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2 + O(r^{-4}) \quad , \end{aligned}$$

und deshalb

$$dN(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt j_r d\Omega r^2 = |f_{\mathbf{k}_0}(\Omega)|^2 d\Omega \frac{\hbar k_0}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2 \quad . \quad (18.19)$$

Unter Vernachlässigung der Verbreiterung des Wellenpaketes sind die beiden Integrale in (18.18) und (18.19) gleich, und es folgt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)|^2 \quad . \quad (18.20)$$

Der *totale Streuquerschnitt* ist das Integral von (18.20) über alle Raumwinkel

$$\sigma = \int d\Omega |f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)|^2 \quad . \quad (18.21)$$

Anmerkung: Die Herleitung ist kürzer für eine stationäre Lösung. Die einfallende ebene Welle hat die Stromdichte

$$I = \left| \frac{\hbar}{2m} (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \vec{\nabla} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \vec{\nabla} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}) \right| = \left| \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \right| \quad .$$

Die radiale auslaufende Stromdichte ist

$$j_r = \frac{\hbar 2i\mathbf{k}}{2mi} \frac{1}{r^2} |f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi)|^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} |f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi)|^2 \rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi)|^2 \quad .$$

1

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) &= \frac{\partial}{\partial r} \int d^3 k \exp\{i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 r\} a_{\mathbf{k}} = \int d^3 k i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 \exp\{i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 r\} a_{\mathbf{k}} \\ &= i k_0 \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \quad . \end{aligned}$$

18.3 Partialwellen

Wir setzen nun voraus, daß das Potential $V(\mathbf{x}) = v(r)$ sphärisch symmetrisch sei. Unser Ziel in diesem Abschnitt ist, stationäre Lösungen, die auch Eigenfunktionen des Drehimpulses sind, zu untersuchen (Partialwellen). Das asymptotische Verhalten dieser Partialwellen werden wir durch Phasenverschiebungen charakterisieren. Dann wird die formale Streulösung $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ aus (18.9) nach Kugelfunktionen entwickelt. Der Vergleich mit der ebenfalls exakten Partialwellenentwicklung erlaubt die Streuamplitude und den Streuquerschnitt durch die Phasenverschiebungen darzustellen.

Zunächst erinnern wir an die Entwicklung einer ebenen Welle nach Kugelfunktionen, (17.43),

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \vartheta) \quad ,$$

wobei wir voraussetzen, daß die ebene Welle in z -Richtung einfallen möge (Abb. 18.3).

Wegen der Rotationsinvarianz um \mathbf{e}_z sind die Streuamplitude (18.10) und die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ unabhängig von φ :

$$f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) = f_{\mathbf{k}}(\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l P_l(\cos \vartheta) \quad . \quad (18.22)$$

Die Entwicklungskoeffizienten f_l heißen Partialwellenamplituden.

Die im vorigen Abschnitt eingeführten stationären Zustände $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ können wir nach den radialen Eigenfunktionen und Kugelfunktionen entwickeln:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) R_l(r) P_l(\cos \vartheta) \quad . \quad (18.23)$$

Wegen der schon vorhin betonten Rotationssymmetrie (Unabhängigkeit von φ) tritt nur $Y_{l0} \sim P_l(\cos \vartheta)$ auf. Die Abseparation von $(2l+1)$ in (18.22) und (18.23) vereinfacht spätere Formeln. Man nennt (18.23) *Entwicklung nach Partialwellen*. Zunächst wollen wir die einzelnen Partialwellen für große r studieren. Für Abstände r , für die $v(r) = 0$, oder zumindest $v(r) < 1/r^2$ ist, verhält sich die radiale Lösung $R_l(r)$ wie

$$R_l(r) = B_l \left(h_l^{(2)} + S_l(E) h_l^{(1)} \right) \quad . \quad (18.24)$$

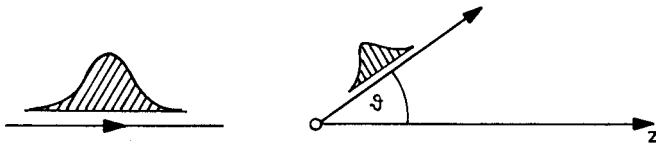


Abb. 18.3. Streuung eines Wellenpaketes

Der erste Term entspricht einer einlaufenden, der zweite einer auslaufenden Kugelwelle. $S_l(E)$ ist eine von k bzw. der Energie abhängige Amplitude. (Im Rahmen der allgemeinen Streutheorie sind die $S_l(E)$ Eigenwerte der S -Matrix).

Die Potentialstreuung ist elastisch. Es muß deshalb für jede einzelne Partialwelle die radiale Komponente der Stromdichte $j_r = 0$ sein. Durch eine fiktive Kugelschale vom Radius r müssen ebenso viele Teilchen auslaufen wie einlaufen, dies bedeutet $|S_l(E)| = 1$.

Anmerkung: Formal folgt dies aus

$$j_r = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(R_l^* \frac{\partial}{\partial r} R_l \right) = \frac{\hbar k}{m} \operatorname{Im} (h_l h_l^*{}' + |S_l(E)|^2 h_l^* h_l' + 2 \operatorname{Re} (h_l S_l h_l')) \\ \approx - \frac{\hbar k}{m r^2} (1 - |S_l(E)|^2)$$

unter Benützung der asymptotischen Formel $h_l \equiv h_l^{(1)} \sim -i e^{i(kr - l\pi/2)}/kr$, $h_l^{(2)} = h_l^*$ und Weglassung des Faktors $|P_l(\vartheta)|^2 \geq 0$.

Es muß also $S_l(E)$ von der Form

$$S_l(E) = e^{2i\delta_l(E)} \quad (18.25)$$

sein. Drücken wir R_l durch Bessel- und Neumann-Funktionen aus, dann folgt aus (18.24) und (18.25)

$$R_l = 2B_l e^{i\delta_l} (j_l \cos \delta_l - n_l \sin \delta_l) \quad , \quad (18.24')$$

wie schon beim Potentialtopf gefunden.

Nach (18.9) setzt sich $\psi_{\mathbf{k}}$ aus einer ebenen Welle und einer auslaufenden Kugelwelle zusammen. Die ebene Welle ist nach (17.43) die Summe aus einlaufenden und auslaufenden sphärischen Partialwellen. Die einlaufenden Partialwellen in (18.23) müssen mit denen in (18.9) übereinstimmen; dies legt die Amplitude B_l auf

$$B_l = \frac{1}{2} \quad (18.26)$$

fest. Asymptotisch verhält sich die Partialwelle l aus (18.24') wie

$$R_l(r) \simeq \frac{e^{i\delta_l}}{kr 2i} \left(e^{i(kr - l\pi/2 + \delta_l)} - e^{-i(kr - l\pi/2 + \delta_l)} \right) \quad . \quad (18.24'')$$

Wie schon im Spezialfall des Potentialtopfs gefunden, drückt sich der Einfluß des Potentials in der Phasenverschiebung $\delta_l(E)$ aus.

Nun können wir die Streuamplitude durch die Phasenverschiebungen ausdrücken. Aus (18.9) folgt mit (17.6), (17.14) und (18.22) der asymptotische Ausdruck für die formale Streulösung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \simeq \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{kr} P_l(\cos \vartheta) \times \left[\frac{i^l}{2i} \left(e^{i(kr-l\pi/2)} - e^{-i(kr-l\pi/2)} \right) + k f_l e^{ikr} \right] . \quad (18.9')$$

Dies muß mit der asymptotischen Partialwellenlösung (18.23) und (18.24'') übereinstimmen. Daraus ergibt sich folgende Darstellung der Partialwellenamplituden durch die Phasenverschiebungen:

$$f_l = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik} = \frac{e^{i\delta_l} \sin \delta_l}{k} . \quad (18.27)$$

Setzen wir dies in die Streuamplitude ein

$$f_k(\vartheta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \vartheta) , \quad (18.28)$$

finden wir schließlich für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} P_l(\cos \vartheta) P_{l'}(\cos \vartheta) . \quad (18.29)$$

Während es im differentiellen Streuquerschnitt Interferenzterme der verschiedenen Partialwellen gibt, sind im totalen Streuquerschnitt

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l \quad (18.30)$$

die Partialwellenbeiträge

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (18.31)$$

additiv.

Bemerkungen:

i) Der Beitrag einer Partialwelle zum elastischen Streuquerschnitt σ ist

$$\frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l \leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) .$$

Das Gleichheitszeichen gilt für $\delta_l = (n + 1/2)\pi$.

ii) In der Summe (18.30) tragen nur l mit $l \lesssim ka$ bei, wo a die Reichweite des Potentials ist. Klassisch sieht man diese Bedingung sofort aus der Tatsache, daß Streuung nur auftritt, wenn der Stoßparameter d kleiner als die Reichweite des Potentials ist, d.h. $d < a$ und $L = pd = \hbar kd$.

Quantenmechanisch läuft die Argumentation folgendermaßen: Für $r > a$ wirkt nur das Zentrifugalpotential $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$. Für die Energie $E = \hbar^2 k^2/2m$ ist der klassische Umkehrradius $r_{kl} = \sqrt{l(l+1)}/k$. Für $r < r_{kl}$ fällt die Wellenfunktion exponentiell ab. Ist $r_{kl} > a$, so „spürt“ das Teilchen nichts vom Potential. Das Teilchen wird also nur gestreut für $r_{kl} \leq a$, d.h. $\sqrt{l(l+1)} \approx l \leq ka$.

18.4 Optisches Theorem

Aus (18.28) folgt

$$\text{Im } f_k(\vartheta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l P_l(\cos \vartheta)$$

und mit $P_l(1) = 1$ das *optische Theorem*:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im } f_k(0) \quad . \quad (18.32)$$

Dieser Zusammenhang zwischen dem Streuquerschnitt und dem Imaginärteil der Streuamplitude ist eine Folge der Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte.

Anmerkung: Um dies zu zeigen, berechnen wir die radiale Stromdichte

$$j_r = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad .$$

Ausgehend von (18.15) benützen wir²

$$\frac{\partial \psi_0(\mathbf{x}, t)}{\partial r} \approx ik_0 \frac{\mathbf{x}}{r} \psi_0(\mathbf{x}, t) \quad , \quad \frac{\partial \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)}{\partial r} \approx ik_0 \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \quad .$$

Die Ableitung des $1/r$ -Faktors kann vernachlässigt werden. Die radiale Stromdichte

$$j_r = j_{r,0} + j_{r,\text{Str}} + j_{r,\text{Int}}$$

setzt sich zusammen aus der durchlaufenden Stromdichte

$$j_{r,0} = \frac{\hbar k_0}{m} \frac{\mathbf{x}}{r} |\psi_0(\mathbf{x}, t)|^2 \quad ,$$

der gestreuten Stromdichte

$$j_{r,\text{Str}} = \frac{\hbar k_0}{m} \frac{1}{r^2} |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2 |f|^2$$

²

$$\int d^3 k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \psi(\mathbf{k}, t) i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \approx ik_0 \frac{\mathbf{x}}{r} \psi_0(\mathbf{x}, t)$$

$$\int d^3 k e^{i\mathbf{k} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_0 r)} \psi(\mathbf{k}, t) i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 = ik_0 \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \quad .$$

und der Interferenz-Stromdichte

$$j_{r,\text{Int}} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[ik_0 \frac{\mathbf{x}}{r} \psi_0(\mathbf{x}) \frac{f^*}{r} \psi_0^*(\hat{\mathbf{k}}_0 r) + \frac{f}{r} ik_0 \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r) \psi_0^*(\mathbf{x}) \right] \\ \approx \frac{\hbar k_0}{m} 2 \text{Re} \left[\frac{f(\vartheta, \varphi)}{r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r) \psi_0^*(\mathbf{x}) \right] .$$

Hier haben wir $\mathbf{k}_0 \mathbf{x}/r \approx k_0$, da $\psi_0(\mathbf{x})$ rechts vom Streuer konzentriert ist. Der totale gestreute Strom ist

$$\int d\Omega |f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)|^2 \frac{\hbar k_0}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2 .$$

Für den totalen Interferenzstrom benötigen wir folgendes Integral

$$\int d\Omega j_{r,\text{Int}} = \frac{\hbar k_0}{rm} 2 \text{Re} \left[\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r) \int d\Omega f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi) \psi_0^*(\mathbf{x}) \right] \\ \int d\Omega f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi) \psi_0^*(\mathbf{x}) \approx f(0) \int d\Omega \psi_0^*(\mathbf{x}) = f(0) \int d\Omega \int d^3 k e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} a_{\mathbf{k}}^* \\ = f(0) \int d^3 k a_{\mathbf{k}}^* 2\pi \frac{(e^{-i\mathbf{k}r} - e^{i\mathbf{k}r})}{i\mathbf{k}r} \approx f(0) \int d^3 k a_{\mathbf{k}}^* 2\pi \left(\frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 r} - e^{i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 r}}{-i k_0 r} \right) \\ = f(0) \frac{2\pi}{(-i)k_0 r} [\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r)^* - \psi_0(-\hat{\mathbf{k}}_0 r)^*] .$$

Da $\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r) \psi_0(-\hat{\mathbf{k}}_0 r)^* = 0$ ist, folgt

$$\int d\Omega j_{r,\text{Int}} = \frac{4\pi\hbar k_0}{k_0 r^2 m} \text{Re} [i |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r)|^2 f(0)] .$$

Für den totalen Interferenzstrom ergibt sich somit

$$\int dt \int d\Omega r^2 j_{r,\text{Int}} = -\frac{4\pi\hbar}{m} \text{Im} \left(f(0) \int dt |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2 \right) .$$

Aus der Gleichheit von einfallendem Strom mit der Summe von durchgehendem, gestreutem und Interferenzstrom folgt

$$\sigma \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{4\pi\hbar}{m} \text{Im} f(0) .$$

Die Interferenz der Streuwelle mit der durchgehenden Welle $\psi_0(\mathbf{x})$ führt zu einer Verminderung der ungestreuten Welle. Dieser Interferenzterm ist proportional zu $\text{Im} f(0)$. Da diese Verminderung gerade den totalen Streuquerschnitt ergibt, folgt das optische Theorem.

18.5 Bornsche Näherung

Setzt man (18.23) und (17.45) in (18.10) ein

$$\begin{aligned}
 f_{\mathbf{k}}(\vartheta) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'} v(r') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') \\
 &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}'}') Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{x}'}) j_l(kr') v(r') \\
 &\quad \times \sum_{l'=0}^{\infty} i^{l'} (2l'+1) P_{l'}(\cos \vartheta') R_{l'}(r') \\
 &= -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \vartheta) \int dr r^2 v(r) j_l(kr) R_l(r) \quad ,
 \end{aligned}$$

folgt für die Partialwellenamplituden

$$f_l = -\frac{2m}{\hbar^2} \int dr r^2 v(r) j_l(kr) R_l(r) \quad .$$

Falls das Potential schwach ist und sein Effekt auf R_l klein, ist $R_l \approx j_l(kr)$ und δ_l klein (siehe 18.24')). Dann kann in (18.27) nach δ_l entwickelt werden, $\delta_l \approx k f_l$, und es folgt aus der vorhergehenden Gleichung

$$\delta_l \approx -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r^2 v(r) [j_l(kr)]^2 \quad . \quad (18.33)$$

Dies ist die *Bornsche* Näherung für die Partialwelle l .

Die Bornsche Näherung wird für große l gut. Klassisch bedeutet großes l einen großen Stoßparameter $\hbar l = d \cdot p = d\hbar k$, oder daß das Teilchen weit weg vom Streuer einfällt und wenig beeinflusst wird.

Falls der Einfluß des Potentials auf alle Partialwellen klein ist, kann man direkt in der Integraldarstellung für $f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi)$, (18.10), die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ durch $\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}\}$ ersetzen. Dann ergibt sich folgende wichtige Form der Bornschen Näherung

$$f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}'} v(\mathbf{x}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tilde{v}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \quad , \quad (18.34)$$

in der die Streuamplitude proportional zur Fourier-Transformierten des Potentials ist.

Zur Veranschaulichung betrachten wir die Streuung am *Yukawa-Potential*,

$$v(\mathbf{x}) = a \frac{e^{-\mu r}}{r} \quad , \quad (18.35)$$

dessen Fourier-Transformierte bekanntlich

$$\tilde{v}(\mathbf{p}) = \frac{4\pi a}{p^2 + \mu^2} \quad (18.36)$$

ist. Unter Verwendung von

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 = k^2 + k'^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' = 2k^2(1 - \cos \vartheta) = \left(2k \sin \frac{\vartheta}{2}\right)^2,$$

wobei nach der Definition von \mathbf{k}' vor (18.9) $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ ist, ergibt sich für den Streuquerschnitt

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \frac{(4\pi a)^2}{[(2k \sin \vartheta/2)^2 + \mu^2]^2} \\ &= \frac{a^2}{(4E_k \sin^2 \vartheta/2 + \hbar^2 \mu^2/2m)^2}. \end{aligned} \quad (18.37)$$

Im Grenzfall $\mu \rightarrow 0$ haben wir die Streuung am *Coulomb-Potential* vor uns. Obwohl hier die Partialwellenentwicklung modifiziert werden muß, wie wir am Ende dieses Kapitels skizzieren werden, und die Voraussetzungen für die Bornsche Näherung nicht erfüllt sind, ergibt (18.37) bemerkenswerterweise den exakten Streuquerschnitt. Auch die klassische Rechnung gibt das exakte Ergebnis. Dieser Umstand, der mit der Homogenität des Coulomb-Potentials und des Streuquerschnitts als Funktion des Impulsübertrags zusammenhängt, war der Deutung von Experimenten in den Anfängen der Atomtheorie sehr förderlich.

Wir geben noch eine *Abschätzung der Gültigkeit der Bornschen Näherung*: Die Näherung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \approx e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}'|} v(r') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}'}$$

ist brauchbar, wenn

$$\left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int dr' r'^2 \frac{e^{ikr'}}{r'} v(r') \frac{\sin kr'}{kr'} \right| \ll 1$$

ist. Die Bornsche Näherung ist also gültig für schwaches Potential und große Einfallenergie wegen der Proportionalität zu k^{-1} .

18.6 Inelastische Streuung

Aus der Erhaltung des Teilchenflusses folgte in (18.25) $|S_l(E)| = 1$. Wenn andererseits Absorptionsprozesse vorliegen, in denen der Streuer angeregt wird oder Teilchenumwandlungen auftreten, ist

$$S_l(E) = s_l(E) e^{2i\delta_l(E)} \quad \text{mit} \quad 0 \leq s_l(E) \leq 1 \quad . \quad (18.38)$$

Die Amplitude der l -ten Partialwelle ist nun

$$f_l = \frac{S_l - 1}{2ik} = \frac{1}{2k} [s_l \sin 2\delta_l + i(1 - s_l \cos 2\delta_l)] \quad , \quad (18.39)$$

und der totale elastische Streuquerschnitt

$$\sigma_{\text{el}} = 4\pi \sum_l (2l+1) |f_l|^2 = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) (1 + s_l^2 - 2s_l \cos 2\delta_l) \quad . \quad (18.40)$$

Zur Berechnung des totalen inelastischen Querschnitts (= Reaktionsquerschnitt) benötigen wir den gesamten elastischen Fluß

$$\begin{aligned} - \int d\Omega r^2 j_r &= - \int d\Omega r^2 \sum_{l,l'} i^{-l+l'} (2l+1)(2l'+1) P_l P_{l'} \frac{\hbar}{m} \text{Im} R_l^* \frac{d}{dr} R_{l'} \\ &= \text{Re} \frac{i4\pi \hbar r^2}{m} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) R_l^* \frac{d}{dr} R_l \\ &= \text{Re} \frac{\pi \hbar}{km} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [e^{ikr} - (-1)^l S_l^* e^{-ikr}] [e^{-ikr} + (-1)^l S_l e^{ikr}] \\ &= - \frac{\hbar k}{m} \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) (-1 + |S_l|^2) \quad . \quad (18.41) \end{aligned}$$

Das ist gerade der durch inelastische Prozesse verloren gegangene Fluß. Der inelastische Streuquerschnitt, auch Reaktionsquerschnitt genannt, ist definiert als das Verhältnis dieser Größe und dem einlaufenden Fluß $\hbar k/m$:

$$\sigma_{\text{inel}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) (1 - s_l^2) \quad . \quad (18.42)$$

Die Summe von (18.40) und (18.41) ergibt den totalen Streuquerschnitt

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{inel}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) (1 - s_l \cos 2\delta_l) \quad . \quad (18.43)$$

Vergleichen wir dies mit (18.39) und benützen wir $f(0) = \sum_l (2l+1) f_l$, erhalten wir das *optische Theorem*

$$\text{Im} f(0) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{tot}} \quad . \quad (18.44)$$

Das optische Theorem gilt also auch, wenn inelastische Streuung vorhanden ist.

Bemerkungen:

i) Für $s_l = 1$ gibt es keine inelastische Streuung. Für $s_l = 0$ ist

$$\sigma_{\text{inel}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) = \pi a^2 \quad \text{und} \quad \sigma_{\text{el}} = \pi a^2 \quad ,$$

wo a die Ausdehnung des Streuobjekts ist (siehe Rechnung vor (18.85)). Es gibt dann auch elastische Streuung! (Es ist zwar $S_l = 0$, aber $f_l = i/2k$.) Der physikalische Grund ist die Schattenstreuung, die wir in Zusammenhang mit der elastischen Streuung bei hoher Energie später diskutieren werden.

- ii) Beispiele für inelastische Vorgänge sind inelastische Streuprozesse, Absorptionsprozesse, Einfang eines Teilchens und Teilchenzerfallsprozesse. Letztere Reaktionen können nur in der Quantenfeldtheorie behandelt werden. Den Effekt auf die elastische Streuamplitude kann man phänomenologisch in die Schrödinger-Gleichung durch komplexes Potential einbauen. Das Potential $V(x) = V_1(x) + iV_2(x)$ führt zur Absorption von Teilchen. Die Kontinuitätsgleichung lautet hier:

$$\frac{\partial \varrho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = -\frac{2V_2}{\hbar} \varrho(\mathbf{x}, t) \quad .$$

18.7 Streuphasen

Wir setzen ein kurzreichweitiges Potential voraus, das für $r > a$ Null ist. Die folgenden Resultate sind auch gültig, wenn bei großem Abstand nur die schwächere Voraussetzung $v(r) < r^{-2}$ erfüllt ist.

Für $r > a$ lautet die Partialwelle

$$R_l^>(r) = \frac{1}{2}[h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l} h_l(kr)] \quad , \quad h_l \equiv h_l^{(1)} \quad . \quad (18.45)$$

Für $r < a$ bezeichnen wir die Partialwelle mit $R_l^<(r)$. Für das weitere ist nur deren logarithmische Ableitung an der Stelle a von Bedeutung,

$$\alpha_l \equiv \left. \frac{d \log R_l^<}{dr} \right|_{r=a} \quad . \quad (18.46)$$

Diese geht in die Stetigkeitsbedingung

$$\frac{d(h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l} h_l(kr))/dr}{h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l} h_l(kr)} = \alpha_l \quad , \quad (18.47)$$

ein, woraus folgt

$$e^{2i\delta_l} - 1 = \frac{2(dj_l/dr - \alpha_l j_l)}{\alpha_l h_l - dh_l/dr} \Big|_a \quad , \quad \text{bzw.} \quad (18.48)$$

$$\text{ctg } \delta_l = \frac{dn_l/dr - \alpha_l n_l}{dj_l/dr - \alpha_l j_l} \Big|_a \quad . \quad (18.48')$$

Als Beispiel betrachten wir die Streuung an einer *harten Kugel* mit dem Radius a , die als Modell für niederenergetische Streuexperimente an Kernen verwendet

wird. Es gilt dann $R_l(a) = 0$ und $\alpha_l = \infty$. Gleichung (18.48') lautet hier

$$\operatorname{ctg} \delta_l = \frac{n_l(ka)}{j_l(ka)} \quad . \quad (18.49)$$

Daraus ergibt sich für die Phasenverschiebung der s -Wellen

$$\delta_0 = -ka \quad . \quad (18.50)$$

Für ein abstoßendes Potential ist die Phasenverschiebung negativ.

Verhalten von δ_l für kleine k (d.h. kleine Energie)

Die Entwicklung von (18.48') nach kleinen k ergibt mit Hilfe von (17.13)

$$\operatorname{tg} \delta_l(k) = \frac{(2l+1)}{[(2l+1)!!]^2} (ka)^{2l+1} \frac{l - a\alpha_l}{l + 1 + a\alpha_l} \quad . \quad (18.51)$$

Für $ka \rightarrow 0$ folgt folgende Wellenzahlabhängigkeit der Streuphase:

$$\delta_l \sim k^{2l+1} \quad . \quad (18.52)$$

Für genügend kleine Energie tragen deshalb die Partialwellen mit $l \geq 1$ nichts bei. Dann hat man reine s -Wellen-Streuung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sin^2 \delta_0}{k^2} \quad . \quad (18.53)$$

Für die Niederenergiestreuung an einer harten Kugel folgt aus (18.53) und (18.50) im Limes k gegen Null

$$\sigma = 4\pi a^2 = 4 \times (\text{klassischer Streuquerschnitt}) \quad . \quad (18.54)$$

Für genügend kleine Energie ist die Streuung rein isotrop.

Wir zeigen nun, daß $\exp\{2i\delta_l\} - 1$ Pole bei den Energien der Bindungszustände hat. Für einen Bindungszustand lautet die Wellenfunktion außerhalb des Potentials

$$R_l^>(r) = h_l(i\kappa r) \quad \text{mit} \quad E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad . \quad (18.55)$$

Dann ist die logarithmische Ableitung gegeben durch

$$\alpha_l(E) = \frac{1}{h_l(i\kappa r)} \left. \frac{d}{dr} h_l(i\kappa r) \right|_{r=a} \quad . \quad (18.56)$$

Wird dieser Ausdruck in (18.47) eingesetzt, so zeigt sich, daß $\exp\{2i\delta_l\} - 1$ einen einfachen Pol bei $k = i\kappa$ besitzt.

18.8 Resonanz-Streuung am Potentialtopf

Für einen sphärischen Potentialtopf mit Radius a und Tiefe V_0 (Abb. 18.4), d.h.

$$v(r) = -V_0 \Theta(a - r) \quad , \quad (18.57)$$

sind die Streulösungen mit der Energie E im Inneren des Topfes durch

$$R_l^<(r) = j_l(qr) \quad , \quad q = \frac{\sqrt{2m(V_0 + E)}}{\hbar} \quad , \quad \text{und} \\ \alpha_l = q \frac{j_l'(qa)}{j_l(qa)} \quad (18.58)$$

gegeben.

Wir kehren nun zu (18.51) für die Phase δ_l im Grenzfall niederer Energie zurück. Wenn die Resonanzbedingung

$$l + 1 + a\alpha_l(E) = 0 \quad (18.59)$$

erfüllt ist, wird $\delta_l(k) = (n + 1/2)\pi$, und der Partialwellen-Streuquerschnitt nimmt sein Maximum

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi(2l + 1)}{k^2} \quad (18.60)$$

an (Resonanz-Streuung). Da für andere k -Werte $\delta_l \sim (ka)^{2l+1}$ ist, werden diese Resonanzen für große l sehr scharf.

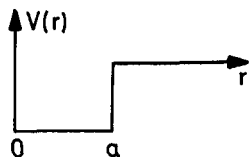


Abb. 18.4. Sphärischer Potentialtopf

Wir untersuchen die Resonanz-Streuung für kleine Energie und einen sehr tiefen Potentialtopf:

$$ka \ll l \ll qa \quad . \quad (18.61)$$

Dann können wir in (18.58) und in die Resonanzbedingung (18.59) die asymptotische Formel für $j_l(qa)$ einsetzen und erhalten

$$\frac{l + 1}{qa} = -\text{ctg} \left(qa - \frac{l\pi}{2} \right) \quad , \quad (18.62)$$

woraus sich näherungsweise

$$qa - \frac{l\pi}{2} \approx \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi + \frac{l+1}{qa} \quad (18.62')$$

ergibt. Diese Bedingung ist äquivalent zur Bestimmungsgleichung für Bindungszustände im Potentialtopf. Es handelt sich hier um virtuelle Niveaus, da $E > 0$ ist, und nicht um gebundene Zustände.

Abgesehen von der Bestimmung der Position der Resonanzen, gelten alle Überlegungen dieses Abschnittes auch für andere kurzreichweitige Potentiale.

Wir wollen nun die Energieabhängigkeit der *Phase und des Streuquerschnitts* in der Nähe der Resonanzenergie E_R bestimmen. Die Phase ergibt sich durch Entwicklung von (18.51) zu

$$\operatorname{tg} \delta_l(k) = -\frac{\gamma(ka)^{2l+1}}{E - E_R} + O[(ak)^{2l+1}] \quad , \quad (18.63)$$

wobei wir $\gamma = -[(2l-1)!!]^{-2} [a\alpha_l'(E_R)]^{-1}$ definieren. An der Resonanz nimmt die Phase den Wert $\pi/2$ an. Für den partiellen Streuquerschnitt folgt dann

$$\sigma_l = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \frac{[\gamma(ka)^{2l+1}]^2}{(E - E_R)^2 + [\gamma(ka)^{2l+1}]^2} \quad . \quad (18.64)$$

Dies ist die *Breit-Wigner-Formel* für die Resonanz-Streuung (Abb. 18.5).

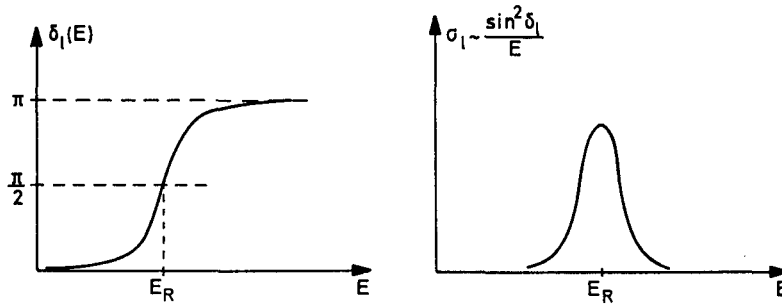


Abb. 18.5. Qualitativer Verlauf der Phasenverschiebung und des Streuquerschnitts in der Umgebung einer Resonanz

Die Streuamplitude finden wir am einfachsten, wenn wir (18.27) in der Form

$$f_l(k) = \frac{\operatorname{tg} \delta_l}{k(1 - i \operatorname{tg} \delta_l)} \quad (18.65)$$

schreiben. Daraus findet man mit (18.63)

$$f_l(k) = \frac{-\gamma(ka)^{2l+1}/k}{E - E_r + i\gamma(ka)^{2l+1}} \quad . \quad (18.66)$$

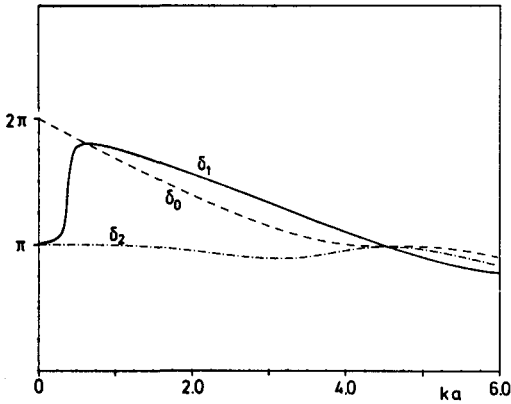


Abb. 18.6. Phasenverschiebung $\delta_l(k)$ für kugelsymmetrisches Kastenpotential der Stärke $\zeta = 6.25$. (---) $l = 0$, (—) $l = 1$, (-·-·-) $l = 2$. Für $ka \rightarrow \infty$ fallen diese Phasenverschiebungen auf Null

Die Streuamplitude hat einen Pol bei

$$E = E_R - i\gamma(ka)^{2l+1} \quad (18.67)$$

in der unteren Halbebene des 2. Riemannschen Blattes ($k = \sqrt{E}$). Wegen der k -Abhängigkeit der Breite, $\gamma(ka)^{2l+1}$, sind die Niederenergie resonanzen für $l \geq 1$ sehr scharf. Für s -Wellen ist die Breite proportional zu k und Resonanzen sind deshalb, wenn überhaupt vorhanden, nicht so scharf. Es kommt auf $\alpha'_0(E)$ an, ob in σ_0 ein Maximum auftritt. Die Bedingung für das Auftreten eines Maximums in σ_0 ist $|\partial\alpha_0/\partial k^2| < 1/\sqrt{2}k$ für $k = \sqrt{2mE_R}/\hbar$.

Zum Abschluß geben wir noch die Wellenzahlabhängigkeit der Phasenverschiebungen der niedrigsten Partialwellen und den Streuquerschnitt in Abb. 18.6 und Abb. 18.7 für die Potentialstärke $\zeta = 6.25$ (definiert in (3.78)) unter Verwendung von (18.48) und (18.31) an.

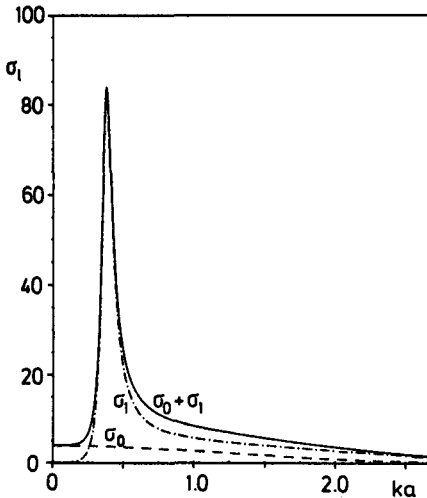


Abb. 18.7. Differentieller Streuquerschnitt $\sigma_l(k)$ für kugelsymmetrisches Kastenpotential der Stärke $\zeta = 6.25$. (---) σ_0 , (-·-·-) σ_1 , (—) $\sigma_0 + \sigma_1$

Anmerkung: Wir führen hier in aller Kürze den Begriff der *Jost-Funktion*³ ein. Betrachtet man statt der Streulösungen reguläre Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung, für die

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^{-l-1} u_l(k, r) = 1$$

ist, dann haben diese das asymptotische Verhalten

$$u_l(k, r) = \frac{1}{2ik} [f_l(k)e^{ikr} - f_l(-k)e^{-ikr}] \quad (18.68)$$

Die Funktionen $f_l(k) = f_l^*(-k^*)$ heißen *Jost-Funktionen*. Der Vergleich mit (18.24) zeigt, daß das *S*-Matrix-Element der *l*-ten Partialwelle (18.25) durch

$$S_l(k) = (-1)^l \frac{f_l(k)}{f_l(-k)} \quad (18.69)$$

ausdrückbar ist. Die Nullstellen und Polstellen von $S_l(k)$ werden deshalb durch die Nullstellen von $f_l(\pm k)$ bestimmt. Als Funktion der Energie hat die Riemannsche Fläche von $S_l(E)$ auf jeden Fall einen \sqrt{E} -Verzweigungsschnitt längs der positiven reellen Achse. Pole auf der negativen reellen Achse entsprechen Bindungszuständen (siehe (18.56)). Des weiteren befinden sich Pole im 2. Blatt spiegelsymmetrisch um die *Re E*-Achse. An diesen Stellen hat $S_l(E)$ Nullstellen im 1. Blatt. Den Polen in der unteren Halbebene des 2. Blattes, die nahe an der positiven reellen Achse liegen, entsprechen Resonanzen (Abb. 18.8).

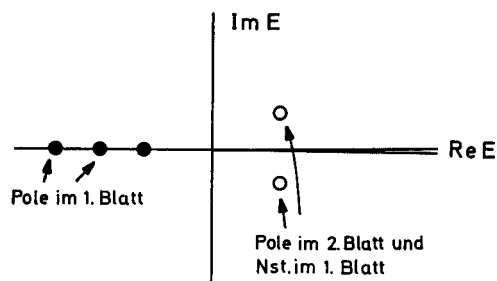


Abb. 18.8. Pole und Nullstellen von $S_l(E)$ auf den Riemannschen Blättern

18.9 Niederenergie-*s*-Wellen-Streuung, Streulänge

Für *s*-Wellen innerhalb eines sphärischen Potentialtopfes ist

$$u^<(r) = rR^<(r) = \sin(qr) \quad , \quad \text{mit} \quad q = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar} \quad , \quad (18.70)$$

und somit ergibt sich aus (18.46) für $l = 0$

$$\alpha_0 = q \operatorname{ctg}(qa) - \frac{1}{a} \quad . \quad (18.71)$$

³ C.J. Joachain: *Quantum Collision Theory* (North Holland, New York 1975);
R. Omnès, M. Froissart: *Mandelstam Theory and Regge Poles* (Benjamin, New York 1963);
H.M. Nussenzweig: *Causality and Dispersion Relations* (Academic Press, New York 1972)

Nun setzen wir (17.12) und (18.71) in (18.48') ein und erhalten für die s -Wellen-Phasenverschiebung

$$\operatorname{tg} \delta_0 = \frac{(k/q) \operatorname{tg}(qa) - \operatorname{tg}(ka)}{1 + (k/q) \operatorname{tg}(qa) \operatorname{tg}(ka)} = \operatorname{tg}(pa - ka) \quad (18.72)$$

Zur Umformung der zunächst erhaltenen Identität haben wir die Hilfsvariable p über $\operatorname{tg}(pa) = (k/q) \operatorname{tg}(qa)$ definiert und das Additionstheorem für den Tangens verwendet. Daraus folgt die Phasenverschiebung

$$\delta_0 = \operatorname{arctg} \left(\frac{k}{q} \operatorname{tg}(qa) \right) - ka \quad (18.73)$$

Für niedere Energien, und wenn nicht gerade $\operatorname{tg} qa = \infty$ ist, erhalten wir

$$\delta_0 \approx ka \left(\frac{\operatorname{tg}(qa)}{qa} - 1 \right) \bmod \pi \quad (18.74)$$

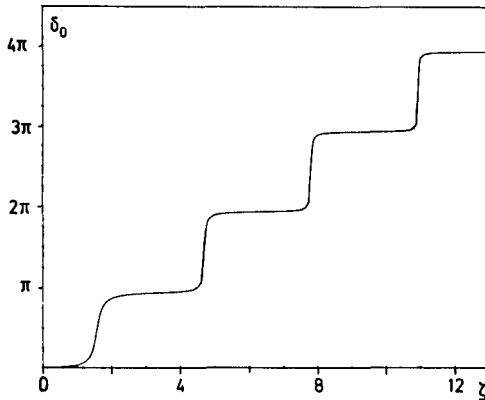


Abb. 18.9. Zum Levinson-Theorem: Gleichung (18.73) als Funktion von ζ für $ka = 0.2$

Als nächstes studieren wir die Phasenverschiebung $\delta_0(0)$ in Abhängigkeit der Topftiefe V_0 (Abb. 18.9). Wir erinnern an die Bestimmungsgleichung für die Bindungszustände: $\operatorname{tg}(qa) = -\hbar q / (2m|E|)^{1/2}$. Wenn man V_0 vergrößert, so hat das Potential für $\zeta \equiv \sqrt{2mV_0 a^2} / \hbar \geq \pi/2, 3\pi/2, \dots$ einen, zwei, ... Bindungszustände.

Für die Werte $\zeta = (2n+1)\pi/2$ hat gerade einer der Bindungszustände die Energie $E = 0$. Dann ist $\operatorname{tg}(qa) = \infty$ und es ist aus (18.73) ersichtlich, daß die Phase $\delta_0 = \pi/2 \bmod \pi$ ist.

Jedesmal wenn ein weiterer Bindungszustand auftritt, geht die Phase durch $\pi/2$ und nimmt um π zu. Wir haben hier ein Beispiel des *Levinsonschen* Theorems

$$\delta(0) = n_B \pi \quad (18.75)$$

vor uns, wobei n_B die Zahl der Bindungszustände ist. Der Vollständigkeit halber bemerken wir, daß für den Fall, daß für $l = 0$ die Jost-Funktion $f_0(0) = 0$ ist, statt (18.75) $\delta(0) = (n_B + 1/2)\pi$ gilt.

Kombinieren wir (18.75) mit $\delta(\infty) = 0$, erhalten wir

$$\delta(0) - \delta(\infty) = \begin{cases} n_B \pi & \text{für } l \neq 0 \text{ bzw. } l = 0, \quad f_0(0) \neq 0 \\ (n_B + \frac{1}{2})\pi & \text{für } l = 0, \quad f_0(0) = 0 \end{cases} \quad (18.76)$$

Ausgehend von (18.74) können wir den *Ramsauer-Effekt* herleiten. Setzen wir die Niederenergie-Phasenverschiebung in den Streuquerschnitt ein, ergibt sich

$$\sigma \approx 4\pi a^2 \left[\frac{\text{tg}(qa)}{qa} - 1 \right]^2 \quad (18.77)$$

Für $\text{tg}(qa)/qa = 1$ ist $\sigma = 0$. Bei Streuung von Elektronen an Ar, Kr, Xe, verschwindet bei $E \approx 0.7 \text{ eV}$ der Streuquerschnitt. Für diese Energie ist die Phasenverschiebung $\delta_l = \pi$.

Wir kehren nun zu Gleichung (18.51) zurück, um diese für sehr kleine Energien weiter zu untersuchen und den Begriff der Streulänge einzuführen. Für kleine Energie kann man (18.51) entwickeln:

$$k \text{ ctg } \delta_0(k) = -\frac{1}{a_0} + \frac{1}{2} r_0 k^2 \quad (18.78)$$

In dieser Entwicklung bezeichnet man a_0 als Streulänge und r_0 als effektive Reichweite des Potentials. Man kann für beliebige kurzreichweitige Potentiale beweisen, daß der zweite Term der Entwicklung $\sim k^2$ ist. Aus der besprochenen Niederenergieentwicklung folgt

$$\frac{1}{a_0} = \frac{1}{a} \frac{1 + a\alpha_0(0)}{a\alpha_0(0)}$$

und $\sin^2 \delta_0 = (ka_0)^2 + O(k^4)$. Der Streuquerschnitt ergibt sich somit zu

$$\sigma = 4\pi a_0^2 + O(k^2) \quad (18.79)$$

Die Streulänge bestimmt also den Niederenergie-Streuquerschnitt. Wir sehen, daß

$$e^{2i\delta_0} - 1 = \frac{2i}{\text{ctg } \delta_0 - i} = \frac{2ka_0}{i - ka_0} \quad (18.80)$$

einen Pol für $k = i/a_0$ besitzt. Für positives $a_0 \gg a$ entspricht diesem Pol ein Bindungszustand mit Energie $E_b = -\hbar^2 \kappa^2 / 2m$ und $\kappa = 1/a_0$. Da der Bindungszustand von der Form $\exp\{-\kappa r\}/r$ ist, ist seine Ausdehnung κ^{-1} . Also ist die Streulänge etwa so groß wie die Ausdehnung des Bindungszustandes.

Für die Streuamplitude ergibt sich

$$f_0 = \frac{2ka_0}{i - ka_0} \frac{1}{2ik} \approx -a_0 \quad (18.81)$$

Schließlich bemerken wir, daß aus (18.80) als Energieabhängigkeit des Streuquerschnitts

$$\sigma = \frac{2\pi\hbar^2/m}{-E_b + E} \quad (18.82)$$

folgt, und daß dessen Niederenergieverhalten völlig durch den hier vorausgesetzten, nahe am Kontinuum liegenden Bindungszustand bestimmt ist.

Wir wollen nun noch sehen, wie die Streulänge aus der Wellenfunktion ablesbar ist. Für die Wellenfunktion außerhalb des Potentials

$$R_0^>(r) = e^{i\delta_0} [j_0(kr) \cos \delta_0 - n_0(kr) \sin \delta_0]$$

ergibt sich im Limes kleiner k

$$u^>(r) = rR^>(r) \propto \left(-\frac{1}{ka_0} \sin kr + \cos kr \right) \propto \left(1 - \frac{r}{a_0} \right) \quad (18.83)$$

In der letzten Proportionalität haben wir $kr \ll 1$ benützt. Wir sehen aus (18.83), daß die Extrapolation von $u^>(r)$ die r -Achse bei a_0 schneidet.

Man erkennt in Abb. 18.10, daß die Streulänge für ein anziehendes Potential ohne Bindungszustand negativ ist, die Phasenverschiebung ist positiv. Wenn das Potential stärker wird, geht $a_0 \rightarrow -\infty$ und $\delta \rightarrow \pi/2$. Bei weiterem Ansteigen des Potentials hat man dann einen Bindungszustand. Solange die Bindungsenergie klein ist, ist die dann positive Streulänge sehr groß. Die Phasenverschiebung in diesem Bereich ist negativ, bzw. liegt zwischen $\pi/2$ und π .

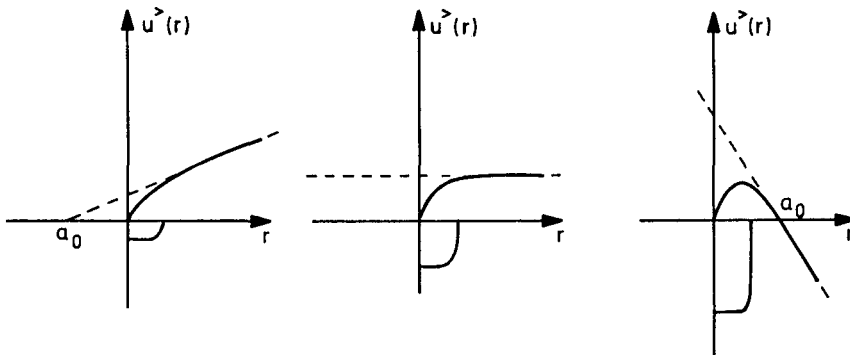


Abb. 18.10. Die Streulänge für ein Potential ohne Bindungszustand, mit Bindungszustand bei $E = 0$ und mit einem Bindungszustand bei endlicher Energie

Für ein abstoßendes Potential ist die Phasenverschiebung negativ und die Streulänge immer positiv und vergleichbar mit der Ausdehnung des Potentials. Es tritt hier kein Pol bei negativen Energien auf.

18.10 Streuung für hohe Energien

Wir betrachten die Streuung an einer harten Kugel mit Radius a . Für hohe Energien folgt aus (18.49) für die Phasenverschiebung

$$\delta_l = -ka + \frac{l\pi}{2} \quad . \quad (18.84)$$

Setzen wir dies in (18.30) ein und ordnen die Terme paarweise um, ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{4\pi}{k^2} \left\{ \left[\sin^2 ka + \sin^2 \left(ka - \frac{\pi}{2} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + 2 \left[\sin^2 \left(ka - \frac{\pi}{2} \right) + \sin^2(ka - \pi) \right] + \dots \right\} \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{ka} l = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{2} ka(ka + 1) \quad . \end{aligned}$$

Daraus folgt für hohe Energien, d.h. $ka \gg 1$

$$\sigma = 2\pi a^2 \quad , \quad (18.85)$$

und nicht, wie vielleicht erwartet, πa^2 . Der quantenmechanische Streuquerschnitt bei hohen Energien ist doppelt so groß wie der klassische Streuquerschnitt. Der Grund liegt in der Beugung der Welle. Man sieht dies am differentiellen Streuquerschnitt bei hoher Energie:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} a^2 \left[1 + \text{ctg}^2 \vartheta \frac{J_1^2(ka \sin \vartheta)}{2} \right] \quad , \quad (18.86)$$

(J_1 ist die Bessel-Funktion 1. Ordnung) mit

$$J_1(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{1}{2} x \quad , \quad J_1(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \left(\frac{2}{\pi x} \right)^{1/2} \cos \left(x - \frac{3}{4} \pi \right) \quad .$$

Der erste Term ist isotrop und entspricht dem klassischen differentiellen Streuquerschnitt $a^2/4$, der zweite Term ist scharf in Vorwärtsrichtung konzentriert und beschreibt Beugungseffekte. Der gesamte Streuquerschnitt setzt sich zur Hälfte aus klassischer Reflexionsstreuung und zur Hälfte aus Beugung zusammen.

Wir können dies auch so verstehen. Die Wellenfunktion $\psi = \psi_{\text{ein}} + \psi_{\text{streu}}$ ist die Summe aus einfallender und gestreuter Welle. Unmittelbar hinter der

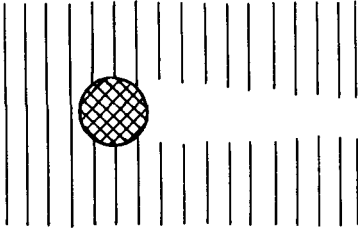


Abb. 18.11. Zur Schattenstreuung

Kugel, im Schatten, muß ψ_{streu} genau negativ gleich ψ_{ein} sein. Der Fluß in ψ_{streu} ist gleich dem Fluß, der aus ψ_{ein} durch die Kugel herausgeblendet wird (Abb. 18.11). Der Schatten resultiert aus der Interferenz der Streuwelle in Vorwärtsrichtung mit der einfallenden Welle. Diese Interferenz muß gerade so viel aus dem in Vorwärtsrichtung durchgehenden Strahl an Intensität entnehmen, wie in endliche Winkel wegreflektiert wird. Für große Abstände ist diese zusätzliche Beitrag zur Streuamplitude in Vorwärtsrichtung konzentriert. Klassisch zählt man als Streuung nur den wegreflektierten Teil.

18.11 Ergänzende Bemerkungen

18.11.1 Transformation in das Laborsystem

Wir wollen noch die Ergebnisse der Potentialstreuung mit der Streuung zweier Teilchen im Schwerpunktsystem (S) und Laborsystem (L) in Verbindung bringen. Im Laborsystem ruht eines der Teilchen vor der Streuung, während das zweite auf dieses eingeschossen wird. Im Schwerpunktsystem ist der Schwerpunkt der beiden Teilchen in Ruhe. Das erste System entspricht meist der experimentellen Situation (z.B. Streuung von Elektronen oder Photonen an Atomen). Die zweite Situation ist der Theorie sofort zugänglich. Denn sofern die Wechselwirkung der beiden Teilchen durch ein Potential dargestellt werden kann, ist die Streuung im Schwerpunktsystem identisch mit der Streuung an einem Potential, wobei die Masse durch die reduzierte Masse der beiden Teilchen zu ersetzen ist.

Zwischen dem differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ im Schwerpunktsystem und dem im Laborsystem $d\sigma/d\Omega_L$ und den Ablenkungswinkeln ϑ und ϑ_L gelten die aus der klassischen Mechanik bekannten kinematischen Beziehungen (Abb. 18.12)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{M_2^2(M_2 + M_1 \cos \vartheta)}{(M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos \vartheta)^{3/2}} \frac{d\sigma}{d\Omega_L} ,$$

$$\cos \vartheta_L = \frac{M_1 + M_2 \cos \vartheta}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos \vartheta}} .$$

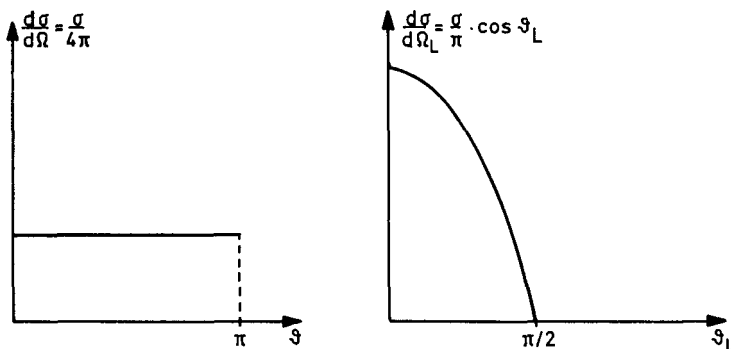


Abb. 18.12. Zur Transformation vom Schwerpunktsystem in das Laborsystem: Der differentielle Streuquerschnitt für die Streuung von harten Kugeln gleicher Masse ($M_2 = M_1$) ist im Schwerpunktsystem isotrop. Die Winkelabhängigkeit im Laborsystem folgt aus den kinematischen Beziehungen, die sich für gleiche Massen auf $d\sigma/d\Omega_L = 4 \cos \vartheta_L d\sigma/d\Omega$ und $\cos \vartheta_L = \cos \vartheta/2$ reduzieren

18.11.2 Coulomb-Potential

Für das Coulomb-Potential fanden wir, daß der klassische Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ mit dem Streuquerschnitt in Bornscher Näherung identisch ist. Wir machen noch eine Bemerkung zur exakten Form der Coulomb-Wellenfunktion. für die Bindungszustände fanden wir

$$R_{nl} \sim r^{n-1} e^{-\kappa r} \quad \text{statt} \quad \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad \text{wobei}$$

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}.$$

Daraus folgt

$$n = \frac{me^2}{\hbar^2 \kappa} \quad \text{und}$$

$$R_{nl} \sim \frac{1}{r} \exp \{ -\kappa r + n \log r \} = \frac{1}{r} \exp \left\{ -\kappa r + \frac{me^2}{\hbar^2 \kappa} \log r \right\}.$$

Ersetzt man κ durch ik , erhält man hieraus die Streuzustände. Wegen der unendlichen Reichweite des Coulomb-Potentials sind die Streuzustände keine Kugelwellen, sondern enthalten darüber hinaus eine logarithmisch von r abhängige Phasenverschiebung.

19. „Supersymmetrische“ Quantentheorie

19.1 Verallgemeinerte Leiteroperatoren

Wir erinnern an die Behandlung des harmonischen Oszillators mittels der Leiteroperatoren a und a^\dagger und stellen uns folgende Frage: Kann man auch andere Hamilton-Operatoren als „Absolutquadrat“ eines Operators darstellen und dann die Lösungen algebraisch ermitteln?

Es sei der Hamilton-Operator H^0

$$H^0 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V^0(x) \quad (19.1)$$

gegeben, wobei o.B.d.A. $V^0(x)$ so gewählt sei, daß die Grundzustandsenergie Null ist. Der Grundzustand ψ_0 erfüllt dann

$$H^0 \psi_0 \equiv \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V^0(x) \right] \psi_0 = 0 \quad , \quad \text{woraus} \quad (19.2)$$

$$V^0(x) = \frac{1}{2} \frac{\psi_0''}{\psi_0} \quad \text{und} \quad (19.3)$$

$$H^0 = \frac{1}{2} \left[-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\psi_0''}{\psi_0} \right] \quad (19.4)$$

folgt, und die Einführung der Operatoren

$$Q^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\mp \frac{d}{dx} - \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right] \quad (19.5)$$

nahelegt. Es gilt

$$\begin{aligned} 2Q^\pm Q^\mp &= -\frac{d^2}{dx^2} \pm \left[\frac{d}{dx}, \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right] + \left(\frac{\psi_0'}{\psi_0} \right)^2 = -\frac{d^2}{dx^2} \pm \frac{d}{dx} \frac{\psi_0'}{\psi_0} + \left(\frac{\psi_0'}{\psi_0} \right)^2 \\ &= -\frac{d^2}{dx^2} \pm \frac{\psi_0''}{\psi_0} + (1 \mp 1) \left(\frac{\psi_0'}{\psi_0} \right)^2 . \end{aligned} \quad (19.6)$$

Definieren wir

$$V^1(x) = V^0(x) - \frac{d}{dx} \frac{\psi_0'}{\psi_0} \quad \text{und} \quad (19.7)$$

$$H^1 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V^1(x) \quad , \quad \text{so folgt} \quad (19.8)$$

$$H^0 = Q^+ Q^- \quad , \quad (19.9a)$$

$$H^1 = Q^- Q^+ \quad . \quad (19.9b)$$

H^1 nennt man den supersymmetrischen (SUSY-) Partner von H^0 .

Da

$$Q^+ = (Q^-)^\dagger \quad (19.10)$$

erfüllt, haben wir den Hamilton-Operator H^0 wieder durch ein Absolutquadrat dargestellt. Jedoch ist bei nichtharmonischen Potentialen der Kommutator der Operatoren Q^\pm eine Funktion von x

$$[Q^-, Q^+] = -\frac{d}{dx} \frac{\psi'_0}{\psi_0} = H^1 - H^0 \quad . \quad (19.11)$$

Wir zeigen zunächst einige Identitäten.

$$Q^- \psi_0 = 0 \quad . \quad (19.12)$$

Beweis:

Aus (19.9a) und (19.2) folgt $Q^+ Q^- \psi_0 = 0$ und $\langle \psi_0 | Q^+ Q^- | \psi_0 \rangle = 0$ und wegen (19.10) das Verschwinden der Norm von $Q^- | \psi_0 \rangle$ und damit von $Q^- \psi_0$ selbst.

Des weiteren erhält man die Relationen

$$Q^+ H^1 - H^0 Q^+ = 0 \quad , \quad Q^- H^0 - H^1 Q^- = 0 \quad , \quad (19.13)$$

durch Multiplikation von (19.9a) und (19.9b) mit Q^+ und Q^- .

Gegeben sei ein Eigenzustand ψ_n^0 mit Eigenwert E_n^0 von H^0 :

$$Q^+ Q^- \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad .$$

Durch Multiplikation mit Q^- ergibt sich

$$Q^- Q^+ (Q^- \psi_n^0) = E_n^0 (Q^- \psi_n^0) \quad .$$

Also ist $Q^- \psi_n^0$ Eigenzustand von H^1 mit dem Eigenwert E_n^0 , außer für den Grundzustand ψ_0^0 wegen (19.12).

Sei ψ_n^1 Eigenzustand von H^1 mit Eigenwert E_n^1 ,

$$Q^- Q^+ \psi_n^1 = E_n^1 \psi_n^1 \quad .$$

Durch Multiplikation mit Q^+ folgt

$$Q^+Q^-(Q^+\psi_n^1) = E_n^1(Q^+\psi_n^1) \quad .$$

Also ist $Q^+\psi_n^1$ Eigenfunktion von H^0 mit Eigenwert E_n^1 .

Die Spektren der beiden Hamilton-Operatoren können auseinander hergeleitet werden (siehe Abb. 19.1). Dies ist insbesondere dann nützlich, wenn eines der beiden Probleme exakt lösbar ist oder leichter durch kontrollierbare Näherungen behandelt werden kann.

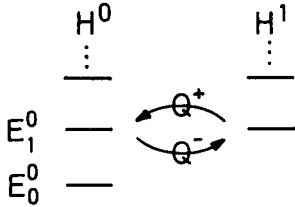


Abb 19.1. Energieniveaus von H^0 und H^1

Wir betrachten noch die Normierung. Aus $\langle \psi_n^1 | Q^- Q^+ | \psi_n^1 \rangle = E_n^1 \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle$ sieht man: Ist $|\psi_n^1\rangle$ auf 1 normiert, dann ist auch

$$|\psi_n^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{E_n^1}} Q^+ |\psi_n^1\rangle$$

auf 1 normiert. Analoges gilt für $|\psi_n^0\rangle$

$$|\psi_n^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{E_n^0}} Q^- |\psi_n^0\rangle \quad .$$

Mit der geänderten Bezeichnung für die Grundzustandswellenfunktion ψ_0^0 von H^0 definieren wir

$$\Phi = -\frac{\psi_0^{0'}}{\psi_0^0} \quad , \quad (19.14)$$

dann wird aus (19.5)

$$Q^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\mp \frac{d}{dx} + \Phi(x) \right] \quad , \quad (19.15)$$

und aus (19.3) und (19.7) folgen

$$V^0 = \frac{1}{2}(-\Phi' + \Phi^2) \quad , \quad V^1 = \frac{1}{2}(\Phi' + \Phi^2) \quad . \quad (19.16)$$

Wir können die beiden Hamilton-Operatoren kompakt in Matrixform zusammenfassen

$$\begin{pmatrix} H^1 & 0 \\ 0 & H^0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}\Phi^2 + \frac{1}{2}\sigma_z\Phi' \quad . \quad (19.17)$$

Man nennt den Teil H^1 Fermi-Sektor und den Teil H^0 Bose-Sektor (Abschn. 19.3).

Die Integration von (19.14) gibt

$$\psi_0^0 = \mathcal{N} \exp \left\{ - \int dx \Phi \right\} , \quad (19.18)$$

wobei \mathcal{N} aus der Normierung von ψ_0^0 folgt.

Wir können die Vorgangsweise auch umkehren, indem wir eine Funktion Φ vorgeben und sehen, welche Hamilton-Operatoren dabei resultieren und dann die obigen Resultate benützen.

19.2 Beispiele

19.2.1 Reflexionsfreie Potentiale

Wir untersuchen zuerst

$$\Phi = \text{th } x \quad . \quad (19.19)$$

Dafür ergeben sich die beiden Potentiale

$$V^0 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{\cosh^2 x} \right) , \quad V^1 = \frac{1}{2} \quad . \quad (19.20)$$

Das Potential $-1/\cosh^2 x$ hat als supersymmetrischen Partner das konstante Potential $1/2$, entsprechend einem freien Teilchen.

Aus (19.18) folgt mit $\int dx \text{th } x = \log \cosh x$ die normierte Grundzustandswellenfunktion von H^0

$$\psi_0^0(x) = \frac{1}{\cosh x} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad . \quad (19.21)$$

Die Grundzustandsenergie ist $E_0^0 = 0$. Die Eigenzustände ψ_k^1 und die Energieeigenwerte E_k^1 sind

$$\psi_k^1 = e^{ikx} \quad \text{und} \quad E_k^1 = \frac{1}{2}(1 + k^2) \quad .$$

So folgen die übrigen normierten Eigenfunktionen von H^0

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{E_k^1}} Q_1^+ \psi_k^1 = \frac{(-ik + \text{th } x)}{\sqrt{1 + k^2}} e^{ikx} \quad . \quad (19.22)$$

Die zugehörigen Energieeigenwerte sind ebenfalls E_k^1 . Die Kontinuumszustände (19.22) haben die bemerkenswerte Eigenschaft, keine reflektierte Welle zu besitzen. Man nennt deshalb Potentiale der Art (19.20) *reflexionsfreie Potentiale*.

Anmerkung: Warum gibt es nicht auch einen Zustand, der $Q^-Q^+\psi = 0$ erfüllt?

Dies würde für eine normierbare Wellenfunktion auf $Q^+\psi = 0$ führen. Daraus folgt $\psi = \cosh x$, eine nicht normierbare Wellenfunktion. Dies ist im Widerspruch zur Annahme, also gibt es keinen Zustand des Problems H^1 mit Energie $E = 0$. Außerdem ist für die hier untersuchten Beispiele $V^1(x) \geq V^0(x)$, also V^1 abstoßender. Ganz analog dazu ist die Nichtexistenz von normierbaren Eigenzuständen von a^\dagger im Fall des harmonischen Oszillators (siehe Kap. 3).

Für die allgemeinere Schwelle

$$\Phi = n \operatorname{th} x$$

$$\Phi^2 = n^2 \operatorname{th}^2 x = n^2 \frac{\cosh^2 x - 1}{\cosh^2 x}, \quad \Phi' = \frac{n}{\cosh^2 x} \quad (19.23)$$

finden wir

$$V^0 = \frac{1}{2}(\Phi^2 - \Phi') = \frac{1}{2} \left[n^2 - \frac{n(n+1)}{\cosh^2 x} \right], \quad (19.24)$$

$$V^1 = \frac{1}{2}(\Phi^2 + \Phi') = \frac{1}{2} \left[n^2 - \frac{n(n-1)}{\cosh^2 x} \right].$$

Die beiden SUSY-Partner sind die reflexionsfreien Potentiale $-1/\cosh^2 x$ mit den Amplituden $n(n-1)/2$ und $(n+1)n/2$, wobei das Kontinuum bei $n^2/2$ beginnt. Man kann also durch sukzessive Anwendung der SUSY-Quantenmechanik die Eigenzustände des reflexionsfreien Potentials $-n(n+1)/2 \cosh^2 x$ aus der freien Bewegung eines Teilchens gewinnen. Die Zahl der Bindungszustände ist n .

Aus $(d/dx + n \operatorname{th} x)\psi_0^0 = 0$ folgt für den Grundzustand

$$\psi_0^0(x) \propto \frac{1}{\cosh^n x}. \quad (19.25)$$

Die Grundzustandsenergie ist 0. Die übrigen $(n-1)$ Eigenwerte sind identisch mit denen des Problems V^1 . Die Eigenfunktionen ergeben sich durch Anwendung von $Q_n^+ = (-d/dx + n \operatorname{th} x)/\sqrt{2}$.

Wir verweisen noch auf den engen Zusammenhang mit der klassischen nichtlinearen Dynamik, wo die Lösungen (19.21) als Translationsmode und (19.22) als harmonische Schwingungen um ein Soliton auftreten. $n = 1$ steht in Beziehung zur Sine-Gordon-Theorie und $n = 2$ zur Φ^4 -Theorie¹.

Reflexionsfreies Potential $n=2$

Für $n = 2$ ergeben sich die beiden Potentiale

$$V^0 = 2 - \frac{3}{\cosh^2 x}, \quad V^1 = 2 - \frac{1}{\cosh^2 x} \quad (19.26)$$

¹ J. Rubinstein: J. Math. Phys. **11**, 258 (1971);
R. Rajaraman: Phys. Rep. **216**, 227 (1975)

und die Operatoren

$$Q_2^\mp = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\pm \frac{d}{dx} + 2 \operatorname{th} x \right) . \quad (19.27)$$

Das Problem V^1 für $n = 2$ haben wir vorhin gelöst. Abgesehen von einer Verschiebung um $3/2$ ist es identisch mit V^0 für $n = 1$. Aus den Streuzuständen erhalten wir

$$\begin{aligned} Q_2^+ \psi_k^1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{dx} + 2 \operatorname{th} x \right) \left(\frac{-ik + \operatorname{th} x}{\sqrt{1+k^2}} \right) e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+k^2)}} \left[-ik(-ik + \operatorname{th} x) - \frac{1}{\cosh^2 x} - 2ik \operatorname{th} x + 2 \operatorname{th}^2 x \right] e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+k^2)}} (3 \operatorname{th}^2 x - 3ik \operatorname{th} x - 1 - k^2) e^{ikx} . \end{aligned} \quad (19.28)$$

Da nun die Eigenwerte

$$E_n^k = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}(1+k^2) = 2 + \frac{1}{2}k^2$$

sind, folgt für die normierten Streuzustände

$$\psi_k^0 = \frac{3 \operatorname{th}^2 x - 3ik \operatorname{th} x - 1 - k^2}{\sqrt{(4+k^2)(1+k^2)}} e^{ikx} . \quad (19.28')$$

Neben dem schon in (19.25) gefundenen Grundzustand mit Energie 0

$$\psi_0^0(x) = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{\cosh^2 x} \quad (19.29)$$

finden wir als zweiten Bindungszustand

$$\psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{dx} + 2 \operatorname{th} x \right) \frac{1}{\cosh x} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{3 \operatorname{th} x}{\cosh x} , \quad (19.30)$$

mit der Energie

$$E = \frac{3}{2} .$$

19.2.2 δ -Funktion

Wählen wir für Φ die Stufenfunktion

$$\Phi = \varepsilon(x) = \Theta(x) - \Theta(-x) , \quad (19.31)$$

so ergibt sich

$$\Phi^2 = 1 , \quad \Phi' = 2\delta(x) ,$$

$$\begin{aligned}
 V^0 &= -\delta(x) + \frac{1}{2} \quad , \\
 V^1 &= \delta(x) + \frac{1}{2} \quad .
 \end{aligned}
 \tag{19.32}$$

Die beiden supersymmetrischen Partner sind das anziehende und das abstoßende δ -Potential.

19.2.3 Harmonischer Oszillator

Aus

$$\Phi = \omega x \tag{19.33}$$

folgen zwei harmonische Oszillatoren

$$\begin{aligned}
 H^0 &= -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 - \frac{1}{2} \omega \quad , \\
 H^1 &= -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 + \frac{1}{2} \omega
 \end{aligned}
 \tag{19.34}$$

mit um ω verschobenem Energienullpunkt. Der Grundzustand von H^0 ergibt sich aus

$$\begin{aligned}
 \sqrt{2} Q^- \psi_0^0 &= \left(\frac{d}{dx} + \omega x \right) \psi_0^0 = 0 \quad \text{zu} \\
 \psi_0^0 &= e^{-\omega x^2/2} \quad , \quad E_0^0 = 0 \quad .
 \end{aligned}
 \tag{19.35}$$

Da H^1 gegenüber H^0 nur um ω verschoben ist, ist dessen niedrigster Zustand ebenfalls

$$\psi_0^1 = e^{-\omega x^2/2} \quad , \tag{19.36}$$

und der zugehörige Energieeigenwert $E_0^1 = \omega$. Um den ersten angeregten Zustand von H^0 zu erhalten, brauchen wir nur Q^+ auf $\psi_0^1 \equiv \psi_0^0$ anzuwenden:

$$Q^+ e^{-\omega x^2/2} \quad , \quad E_1^0 = \omega \quad . \tag{19.37}$$

Dies setzt sich nun treppenweise fort. Damit haben wir wieder die schon in Abschn. 3.1 angegebene algebraische Lösung des harmonischen Oszillators hergeleitet.

19.2.4 Coulomb-Potential

Als weiteres Beispiel für die Behandlung elementar exakt lösbarer Probleme mittels der SUSY-Quantenmechanik betrachten wir die Bindungszustände des Coulomb-Potentials. Die radiale Schrödinger-Gleichung lautet nach Einführung der Substitution $R_{nl} = u_{nl}/r$

$$H_l u_{nl} = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{\gamma}{r} \right] u_{nl} = \frac{m}{\hbar^2} E_{nl} u_{nl} \quad , \quad (19.38)$$

$$\gamma = \frac{Ze^2 m}{\hbar^2} \quad . \quad (19.39)$$

Wir behaupten, daß (19.38) mit den Operatoren

$$Q_l^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\mp \frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} + \kappa \right] \quad (19.40)$$

als Problem der SUSY-Quantenmechanik formulierbar ist, und das zugehörige Φ durch

$$\Phi = -\frac{l+1}{r} + \kappa$$

gegeben ist. Für dieses erhält man

$$\Phi^2 = \frac{(l+1)^2}{r^2} - \frac{2\kappa(l+1)}{r} + \kappa^2 \quad , \quad \Phi' = \frac{l+1}{r^2}$$

und aus (19.16) die beiden SUSY-Partner

$$V^0 = \frac{1}{2} \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\kappa(l+1)}{r} + \kappa^2 \right] \quad \text{und} \quad (19.41a)$$

$$V^1 = \frac{1}{2} \left[\frac{(l+1)(l+2)}{r^2} - \frac{2\kappa(l+1)}{r} + \kappa^2 \right] \quad . \quad (19.41b)$$

Der Vergleich von (19.41a) mit (19.38) ergibt für die Konstante κ

$$\kappa = \frac{\gamma}{l+1} \quad . \quad (19.42)$$

Führen wir noch die Abkürzung

$$\eta_l = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma}{l+1} \right)^2 \quad (19.43)$$

ein, erhalten wir aus (19.41a,b), (19.38) und (19.9a,b)

$$Q_l^+ Q_l^- = H_l + \eta_l \quad \text{und} \quad (19.43a)$$

$$Q_l^- Q_l^+ = H_{l+1} + \eta_l \quad . \quad (19.43b)$$

Es ist damit gelungen, H_l und H_{l+1} als supersymmetrisches Paar darzustellen. Von (19.43a,b) liest man sofort den Kommutator von Q_l^- und Q_l^+ ab

$$[Q_l^-, Q_l^+] = H_{l+1} - H_l = \frac{l+1}{r^2} \quad .$$

Wir numerieren die Zustände u_{nl} durch die Hauptquantenzahl $n \geq l + 1$. Der niedrigste stationäre Zustand mit Drehimpulsquantenzahl l , nämlich $u_{l+1,l}$ ist wegen (19.43a) der Eigenzustand von $Q_l^+ Q_l^-$ mit dem Eigenwert Null. Dieser erfüllt die lineare Differentialgleichung

$$\sqrt{2} Q_l^- u_{l+1,l} = \left(\frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} + \kappa \right) u_{l+1,l} = 0 \quad (19.44)$$

Nach der Umformung

$$\frac{d}{dr} \log u_{l+1,l} = \frac{l+1}{r} - \kappa$$

finden wir

$$u_{l+1,l} = N r^{l+1} e^{-\kappa r} \quad (19.45a)$$

Hier ist N eine Normierungskonstante. Aus (19.38) und (19.43a) folgt der Energieeigenwert

$$E_{l+1,l} = -\eta_l \frac{\hbar^2}{m} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2(l+1)^2 \hbar^2} \quad (19.45b)$$

Zu jedem l haben wir in (19.45a) den niedrigsten Zustand gefunden (siehe Abb. 19.2). Nun sind die Zustände $u_{n,l}$ mit $n > l + 1$ zu bestimmen.

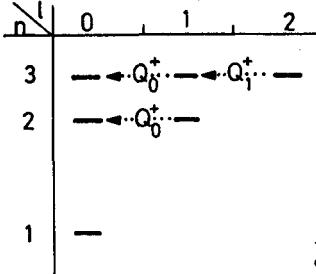


Abb 19.2. Die Wirkung der Leiteroperatoren auf die Bindungszustände des Coulomb-Potentials

Dazu müssen wir uns nur die Wirkung der Leiteroperatoren Q_l^\pm klarmachen. In den Beziehungen (19.43a,b) tritt dieselbe Konstante η_l auf, deshalb können alle algebraischen Ergebnisse für die Operatoren H^0 und H^1 des vorhergehenden Abschnitts auf H_l und H_{l+1} übertragen werden. Insbesondere folgt aus

$$H_l u_{nl} = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{\gamma}{r} \right] u_{nl} = \frac{m}{\hbar^2} E_{nl} u_{nl} \quad (19.38)$$

die Schrödinger-Gleichung

$$H_{l+1} (Q_l^- u_{nl}) = \frac{m}{\hbar^2} E_{nl} (Q_l^- u_{nl}) \quad (19.46)$$

Also ist $Q_l^- u_{nl}$ Eigenfunktion von H_{l+1} mit Eigenwert mE_{nl}/\hbar^2 . Man kann sich von (19.46) sofort direkt überzeugen, indem man in (19.38) H_l durch (19.43a) ersetzt, dann mit Q_l^- multipliziert und (19.43b) einsetzt. Gleichermaßen folgt aus

$$H_{l+1} u_{n,l+1} = \frac{m}{\hbar^2} E_{n,l+1} u_{n,l+1} \quad (19.47)$$

die Eigenwertgleichung

$$H_l Q_l^+ u_{n,l+1} = \frac{m}{\hbar^2} E_{n,l+1} Q_l^+ u_{n,l+1} \quad (19.48)$$

Somit ist $Q_l^+ u_{n,l+1}$ Eigenfunktion von H_l .

Nun müssen wir noch den Wert der Hauptquantenzahlen von $Q_l^- u_{n,l}$ und $Q_l^+ u_{n,l+1}$ bestimmen. Wir werden sehen, daß dieser ebenfalls n ist. Ausgehend von $u_{l+1,l}$, $l \geq 1$, können wir $Q_{l-1}^+ u_{l+1,l}$ bilden, mit Energieeigenwert $E_{l+1,l} = -\eta_l \hbar^2/m$. Der Grundzustand zu $l-1$, $u_{l,l-1}$, besitzt die Energie $E_{l,l-1} = -\eta_{l-1} \hbar^2/m$. Wir behaupten, daß zwischen diesen beiden Zuständen kein weiterer liegt, d.h. $Q_{l-1}^+ u_{l+1,l} \propto u_{l+1,l-1}$. Denn wäre zwischen diesen beiden Zuständen noch ein weiterer, dann könnte man darauf den Operator Q_{l-1}^- anwenden und erhielte einen Eigenzustand von H_l , dessen Eigenwert niedriger als $E_{l+1,l}$ wäre, was unmöglich ist. Durch Fortsetzen dieser Argumentation erhält man

$$Q_l^+ u_{n,l+1} \propto u_{n,l} \quad (19.49)$$

Nachdem damit alle Bindungszustände und Eigenwerte ausgehend von den $u_{l+1,l}$ bestimmt werden können (siehe Abb. 19.2), folgt dann auch

$$Q_l^- u_{n,l} \propto u_{n,l+1} \quad (n > l + 1) \quad .$$

Wir drücken diese Ergebnisse jetzt durch die Hauptquantenzahl n aus. Ausgehend von (19.45), dem Zustand $u_{n,n-1}$, erhalten wir alle Zustände zur Hauptquantenzahl n :

$$u_{n,n-1} \quad , \quad Q_{n-2}^+ u_{n,n-1} \quad , \quad Q_{n-3}^+ Q_{n-2}^+ u_{n,n-1} \quad , \quad \dots \\ \dots \quad , \quad Q_0^+ \dots Q_{n-2}^+ u_{n,n-1} \quad . \quad (19.50)$$

Diese haben alle die Energie

$$E_{n,l} = -\eta_{l=n-1} \frac{\hbar^2}{m} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2} \quad (19.51)$$

Damit haben wir ziemlich mühelos die gebundenen Zustände des Coulomb-Potentials und deren Energien wiedergefunden.

19.3 Ergänzungen

Unter *supersymmetrischer Quantenmechanik* versteht man quantenmechanische Systeme, deren Hamilton-Operator H aus antikommutierenden Ladungen Q gebildet wird, die die Quadratwurzel von H sind:

$$2H = \{Q, Q^\dagger\} = QQ^\dagger + Q^\dagger Q \quad , \quad (19.52)$$

$$0 = \{Q, Q\} \quad . \quad (19.53)$$

Daraus folgt

$$[Q, H] = 0 \quad ; \quad (19.54)$$

die Ladung ist also erhalten. Ein derartiger Hamilton-Operator enthält durch Kommutatoren und Antikommutatoren quantisierte Koordinaten. Diese werden durch Supersymmetrie-Transformationen gemischt. Für ein Teilchen mit Spin sind der Ort und die Spinorientierung ein solches Koordinatenpaar. Die explizite Realisierung von Q und Q^\dagger ist dann

$$Q = (p + i\Phi(x))\psi^\dagger \quad , \quad Q^\dagger = (p - i\Phi(x))\hat{\psi} \quad , \quad (19.55)$$

worin x und p Bose-Freiheitsgrade und $\hat{\psi}$ und $\hat{\psi}^\dagger$ Fermi-Freiheitsgrade sind, mit den entsprechenden Vertauschungsrelationen ($\hbar = 1$)

$$\begin{aligned} [x, p] &= i \quad , \\ \{\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}\} &= 1 \quad , \quad \{\hat{\psi}, \hat{\psi}\} = \{\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}^\dagger\} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (19.56)$$

Daraus folgt $\{Q^\dagger, Q^\dagger\} = \{Q, Q\} = 0$ und

$$H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}\Phi^2(x) - \frac{1}{2}[\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}]\Phi'(x) \quad . \quad (19.57)$$

Verwenden wir die (2×2) -Darstellung

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^\dagger &= \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\psi} = \sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \\ [\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}] &= -\sigma_z \quad , \end{aligned} \quad (19.58)$$

so ergibt sich aus (19.57)

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \Phi^2(x)) + \frac{1}{2}\sigma_z\Phi'(x) \quad . \quad (19.59)$$

Gleichung (19.59) ist identisch mit der früheren Matrixdarstellung der beiden Hamilton-Funktionen H^0 und H^1 . Der Sektor H^0 (H^1) heißt Bose-(Fermi)-Sektor. Die beiden Sektoren haben dieselben Energieniveaus. Ausgenommen ist der Fall, daß der Grundzustand des Bose-Sektors die Energie Null besitzt und dann nicht entartet ist.

Anmerkung: Schließlich sei noch erwähnt, daß die Supersymmetrie-Transformationen durch den unitären Operator²

$$U = \exp \{ \epsilon Q + \epsilon^\dagger Q^\dagger \} \quad (19.60)$$

dargestellt werden, mit antikommutierenden c-Zahlen ϵ und ϵ^\dagger (Grassmann-Algebra).

Die supersymmetrische Einteilchen-Quantenmechanik dient als Modell zur Untersuchung der spontanen Brechung der Supersymmetrie, welche in supersymmetrischen Feldtheorien auftreten sollte.²⁾ Der Grundzustand $|0\rangle$ ist gegenüber Supersymmetrietransformationen invariant, wenn $U|0\rangle = |0\rangle$ ist. Dies ist genau dann erfüllt, wenn $Q|0\rangle = Q^\dagger|0\rangle = 0$ ist, wenn also die Grundzustandsenergie Null ist. Wenn die Grundzustandsenergie größer als Null ist, ist die Supersymmetrie spontan gebrochen. Ein Beispiel mit spontan gebrochener Supersymmetrie ist

$$\begin{aligned} \Phi &= g(x^2 - a^2) \quad , \\ H &= \frac{p^2}{2} + \frac{g^2}{2}(x^2 - a^2)^2 + gx\sigma_z \quad . \end{aligned} \quad (19.61)$$

Die beiden Potentiale V^0 und V^1 erfüllen

$$V^0(-x) = V^1(x) \quad . \quad (19.62)$$

Es gibt hier keinen normierbaren Zustand mit $E_0^0 = 0$, da

$$\int dx \Phi(x) = g\left(\frac{1}{3}x^3 - a^2x\right) \quad .$$

Die Grundzustandsenergie ist dann positiv ($QQ^\dagger!$) und entartet.

Zum weiteren Studium seien folgende Arbeiten empfohlen:

- Delft, P.A.: Duke Math. Journ. **45**, 267 (1978)
 Infeld, L., Hull, T.E.: Rev. Mod. Phys. **23**, 21 (1951)
 Joseph, A.: Rev. Mod. Phys. **37**, 829 (1967)
 Lancaster, D.: Nuov. Cim. **79**, 28 (1984)
 Schrödinger, E.: Proc. Roy. Irish Acad. **A46**, 9 (1940), 183 (1941)

² Siehe z.B. D. Lancaster: Nuov. Cim. **79**, 28 (1984)

20. Zustand und Meßprozeß in der Quantenmechanik

20.1 Der quantenmechanische Zustand, Kausalität und Determinismus

“There was a time when newspapers said that only twelve men understood the theory of relativity. I do not believe that there ever was such a time. ... On the other hand, I think it is safe to say that no one understands quantum mechanics.”

R.P. Feynman
The Character of Physical Law (1967) p. 129¹

„Verstehen“ heißt hier nicht die Beherrschung des mathematischen Formalismus, sondern das Verständnis im Rahmen unseres an Vorgängen der klassischen und nichtrelativistischen Erscheinungswelt geschulten Begriffsbildes. Tatsächlich kann man Konsequenzen der speziellen Relativitätstheorie wie Lorentz-Kontraktion oder Zeitdilatation in diesem Sinne verstehen, sobald man sich die Relativität der Gleichzeitigkeit in zueinander bewegten Koordinatensystemen klargemacht hat. Die Newtonschen Gleichungen sind in der Relativitätstheorie zwar modifiziert, so daß sie kovariant gegenüber Lorentz-Transformationen sind, der Zustandsbegriff – Angaben von Ort und Geschwindigkeit – hat sich jedoch nicht geändert.

Demgegenüber sind die begrifflichen Änderungen in der Quantentheorie wesentlich einschneidender. Zunächst ist der Zustand durch einen Vektor in einem linearen, unendlichdimensionalen Raum gegeben, und die Observablen werden durch i.a. nicht kommutierende Operatoren dargestellt, woraus schließlich entscheidende Konsequenzen für den Meßvorgang resultieren. Wir rufen uns die Axiome der Quantentheorie in Erinnerung:

1. Der Zustand wird beschrieben durch einen Vektor $|\psi\rangle$ in einem linearen Raum.
2. Die Observablen werden durch hermitesche Operatoren dargestellt, und f (Observable) durch f (Operator).
3. Der Mittelwert einer Observablen ist $\langle\psi|\text{Operator}|\psi\rangle$.
4. Die Dynamik ist gegeben durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial|\psi\rangle/\partial t = H|\psi\rangle.$$

¹ Zitiert nach J.G.Cramer: Rev. Mod. Phys. 589, 647 (1986)

5. Bei einer Messung der Observablen A mit Resultat a geht der ursprüngliche Zustand in $|a\rangle$ über.

Aus (2) und (3) folgt, daß Messung von A die Eigenwerte a ergibt mit der Wahrscheinlichkeit $|c_a|^2$, wobei

$$|\psi\rangle = \sum_a c_a |a\rangle \quad \text{und} \quad A|a\rangle = a|a\rangle \quad .$$

Unter klassischem Determinismus versteht man den Sachverhalt, daß Ort und Impuls, die ja den Zustand in der klassischen Mechanik definieren, mit beliebiger Genauigkeit angegeben werden können. In der Quantentheorie haben Ort und Impuls nicht gleichzeitig scharfe Werte, sondern es ergibt sich je nach Wellenfunktion eine statistische Verteilung, es liegt hier also kein Determinismus vor. Hingegen sind klassische Physik und Quantenmechanik kausal in folgendem Sinn: Aus den Newton-Gleichungen lassen sich für Anfangswerte x, p diejenigen zu einer späteren Zeit $x(t), p(t)$ berechnen; aus der Schrödinger-Gleichung folgt bei vorgegebener Ausgangswellenfunktion $\psi(x)$ die Wellenfunktion $\psi(x, t)$. Die Zustandsänderung beim Meßvorgang, Axiom 5, wird gelegentlich als Nicht-Kausalität gewertet. Es tritt hier aber weniger fehlende Kausalität als vielmehr die Manifestation des nichtdeterministischen quantenmechanischen Zustandes zutage.

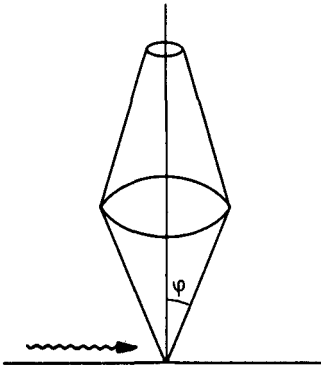
Hier liegt eine der Wurzeln für die Verständnisschwierigkeiten. Des weiteren muß man sich erinnern, daß die aus der Nichtkommutativität der Observablen resultierende Unschärferelation auch mit noch so raffinierten experimentellen Anordnungen nicht umgangen werden kann, und daß bei einem Experiment der Zustand, abhängig von der Art des Experiments geändert wird. Betrachten wir dazu das Heisenbergsche Gedankenexperiment zur Ortsbestimmung mittels eines Mikroskops mit dem Auflösungsvermögen: $\Delta x = \lambda / \sin \varphi$ (Abb. 20.1). Die Unsicherheit des Rückstoßes ist gegeben durch

$$\Delta p_x = \left(\frac{2\pi\hbar}{\lambda} \right) \sin \varphi \rightarrow \Delta x \Delta p_x \sim 2\pi\hbar \quad .$$

Kann der Stoß des Photons auf die Linse zur Messung von p_x verwendet werden? Dazu müßte man den Impuls der Linse genauer als $(2\pi/\lambda)\hbar \sin \varphi$ kennen. Dementsprechend würde der Ort der Linse ungenau (die Masse der Linse geht nicht ein). Da dann Hauptmaximum und Nebenmaxima der Abbildung verschwimmen würden, wäre der Ort des betrachteten Teilchens wieder ungenau. Wir sehen hier auch, daß der Zustand je nach Messung geändert wird.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden folgende Probleme angesprochen: Klärung des Zustandsbegriffes, Untersuchung der Frage, ob man die Quantentheorie durch verborgene Parameter ergänzen kann, und inwieweit Axiom 5 durch quantenmechanische Behandlung des Gesamtsystems hergeleitet werden kann. Dazu gliedert sich das Kapitel in: 1. Dichtematrix, mathematischer Apparat zur Beschreibung der angesprochenen Fragestellungen, 2. Analyse eines idealisierten Stern-Gerlach-Experiments, 3. Bellsche Ungleichung und Experimente zur Unmöglichkeit verborgener Parameter.

Abb. 20.1. Zum Heisenbergschen Gedankenexperiment



Vorweg sei bemerkt: Die begrifflichen Schwierigkeiten, die der quantenmechanische Zustand mit sich bringt, sind keine Schwäche der Quantentheorie, die noch an keine Gültigkeitsgrenzen gestoßen ist, sondern ausschließlich eine Schwäche unseres Vorstellungsvermögens.

20.2 Die Dichtematrix

20.2.1 Dichtematrix für reine und gemischte Gesamtheiten

Die Dichtematrix ist von überragender Bedeutung für den Aufbau der Quantenstatistik; es sind dafür auch die Bezeichnungen statistischer Operator und Dichteoperator gebräuchlich.

Das System befinde sich im Zustand $|\psi\rangle$. Die Observable A hat in diesem Zustand den Mittelwert

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad . \quad (20.1)$$

Die Struktur des Mittelwertes legt es nahe, die Dichtematrix

$$\varrho = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (20.2)$$

zu definieren. Es gilt:

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\varrho A) \quad (20.3a)$$

$$\text{Sp} \varrho = 1 \quad (20.3b)$$

$$\varrho^2 = \varrho \quad , \quad \text{wobei} \quad (20.3c)$$

$$\text{Sp} X = \sum_n \langle n | X | n \rangle \quad (20.4)$$

und $|n\rangle$ ein beliebiges Orthonormalsystem ist.

Anmerkung: Beweise von (20.3a-c):

$$\text{Sp } \rho A = \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | A | n \rangle = \sum_n \langle \psi | A | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

$$\text{Sp } \rho = \text{Sp } \rho 1 = \langle \psi | 1 | \psi \rangle = 1$$

$$\rho^2 = |\psi\rangle \langle \psi | \psi \rangle \langle \psi | = |\psi\rangle \langle \psi | = \rho \quad .$$

Wenn die untersuchten Systeme oder Objekte alle in ein und demselben Zustand $|\psi\rangle$ sind, spricht man von einer *reinen Gesamtheit*, oder man sagt die Systeme befinden sich in einem *reinen Zustand*.

Um die in der Wellenfunktion $|\psi\rangle$ enthaltenen Wahrscheinlichkeitsaussagen experimentell verifizieren zu können, muß man tatsächlich eine Gesamtheit von gleich präparierten Objekten untersuchen. Wenn z.B.

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (20.5)$$

ist, wird sich in einem Ensemble von N solchen Objekten N_n -mal der Eigenwert a_n ergeben. Je größer N ist, umso genauer wird N_n/N sich der Wahrscheinlichkeit $|c_n|^2$ nähern, d.h.

$$|c_n|^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N} \quad , \quad (20.6)$$

und der Mittelwert wird entsprechend zu

$$\langle A \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_n N_n a_n \quad . \quad (20.7)$$

Neben diesem inhärenten, dem einzelnen Zustand innewohnenden statistischen Charakter, kann in einem Ensemble darüber hinaus noch eine statistische Verteilung von Zuständen vorliegen. Liegt ein Ensemble mit unterschiedlichen Zuständen vor, nennt man dieses eine *gemischte Gesamtheit*, ein *Gemisch*, oder man spricht von einem *gemischten Zustand*. Befinden sich von den N Repräsentanten des Ensembles N_1 im Zustand $|\psi_1\rangle$, ..., N_i im Zustand $|\psi_i\rangle$, ..., so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein beliebig herausgegriffenes Element des Ensembles im Zustand $|\psi_i\rangle$ ist, durch $p_i = N_i/N$ gegeben, mit

$$\sum_i p_i = 1 \quad .$$

Der Mittelwert von A ist dann

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle \quad . \quad (20.8)$$

Auch diesen Mittelwert kann man durch die nun folgendermaßen definierte Dichtematrix

$$\varrho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (20.9)$$

darstellen. Es gilt:

$$\langle A \rangle = \text{Sp } \varrho A \quad (20.9a)$$

$$\text{Sp } \varrho = 1 \quad (20.9b)$$

$$\varrho^2 \neq \varrho \quad \text{und} \quad \text{Sp } \varrho^2 < 1 \quad , \quad \text{falls } p_i \neq 0 \text{ ist f\u00fcr mehr als ein } i \quad , \quad (20.9c)$$

$$\varrho^\dagger = \varrho \quad . \quad (20.10)$$

Anmerkung: Beweise:

$$\text{Sp } \varrho A = \sum_n \sum_i p_i \langle \psi_i | A | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle = \langle A \rangle \quad .$$

Daraus folgt mit $A = 1$ auch (20.9b).

$$\varrho^2 = \sum_i \sum_j p_i p_j |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \neq \varrho \quad .$$

F\u00fcr jedes $|\psi\rangle$ ist der Erwartungswert von ϱ

$$\langle \psi | \varrho | \psi \rangle = \sum_i p_i |\langle \psi | \psi_i \rangle|^2 \geq 0$$

positiv semidefinit. Da ϱ hermitesch ist, sind die Eigenwerte P_m von ϱ positiv reell:

$$\begin{aligned} \varrho |m\rangle &= P_m |m\rangle \\ \varrho &= \sum_{m=1}^{\infty} P_m |m\rangle \langle m| \\ P_m &\geq 0 \quad , \quad \sum_{m=1}^{\infty} P_m = 1 \quad , \quad \langle m | m' \rangle = \delta_{mm'} \quad . \end{aligned} \quad (20.11)$$

In dieser Basis ist $\varrho^2 = \sum_m P_m^2 |m\rangle \langle m|$ und offensichtlich $\text{Sp } \varrho^2 = \sum_m P_m^2 < 1$, wenn mehr als nur ein Zustand vorkommt.

Man kann (20.9c) auch direkt aus (20.9) zeigen, wobei mindestens zwei verschiedene, aber nicht notwendigerweise linear unabh\u00e4ngige Zust\u00e4nde in (20.8) vorkommen m\u00fcssen:

$$\begin{aligned} \text{Sp } \varrho^2 &= \sum_n \sum_{i,j} p_i p_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} p_i p_j |\langle \psi_i | \psi_j \rangle|^2 < \sum_i p_i \sum_j p_j = 1 \quad . \end{aligned}$$

Das Kriterium f\u00fcr einen reinen oder einen gemischten Zustand ist $\text{Sp } \varrho^2 = 1$ bzw. $\text{Sp } \varrho^2 < 1$.

Der Mittelwert eines *Projektionsoperators* $|n\rangle \langle n|$ ist f\u00fcr die Dichtematrix (20.9)

$$\text{Sp}(|n\rangle\langle n|\varrho) = \sum_i p_i |\langle n|\psi_i\rangle|^2 = \sum_i p_i |c_n^{(i)}|^2, \quad (20.12a)$$

also gleich der Wahrscheinlichkeit, den Zustand n als Meßergebnis zu erhalten. Für Projektionsoperatoren mit kontinuierlichem Spektrum, wie etwa bei Projektion auf die Ortseigenzustände, wird

$$\text{Sp}(|x\rangle\langle x|\varrho) = \sum_i p_i |\langle x|\psi_i\rangle|^2 = \sum_i p_i |\psi_i(x)|^2. \quad (20.12b)$$

Das System möge aus *zwei Teilsystemen* 1,2 bestehen, mit Zuständen $|1n\rangle$ und $|2m\rangle$. Ein allgemeiner reiner Zustand im Raum des direkten Produkts ist dann

$$|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |1n\rangle |2m\rangle, \quad (20.13)$$

und die dazugehörige Dichtematrix ist

$$\varrho = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{n,m} \sum_{n',m'} c_{nm} c_{n'm'}^* |1n\rangle |2m\rangle \langle 1n'| \langle 2m'|. \quad (20.14)$$

Wenn wir Messungen durchführen, die nur das System 1 betreffen, wenn also die den untersuchten Observablen A entsprechenden Operatoren nur auf die Zustände $|1n\rangle$ wirken, dann ist

$$\langle A \rangle = \text{Sp}_1 \text{Sp}_2 \varrho A = \text{Sp}_1 [(\text{Sp}_2 \varrho) A]. \quad (20.15)$$

Hier bedeutet Sp_i die Spurbildung über das Teilsystem i . Für diese Fragestellungen ist somit die über das System 2 gemittelte Dichtematrix

$$\hat{\varrho} = \text{Sp}_2 \varrho = \sum_n \sum_{n'} \sum_m c_{nm} c_{n'm}^* |1n\rangle \langle 1n'| \quad (20.16)$$

maßgeblich. Deren Quadrat ist

$$\begin{aligned} \hat{\varrho}^2 &= \sum_n \sum_{n'} \sum_m c_{nm} c_{n'm}^* \sum_{n_1} \sum_{n'_1} \sum_{m_1} c_{n_1 m_1} c_{n'_1 m_1}^* |1n\rangle \langle 1n'| |1n_1\rangle \langle 1n'_1| \\ &= \sum_{n,n',n'_1} \left(\sum_m c_{nm} c_{n'm}^* \right) \left(\sum_{m_1} c_{n'_1 m_1} c_{n'_1 m_1}^* \right) |1n\rangle \langle 1n'_1|. \end{aligned}$$

Im allgemeinen ist $\hat{\varrho}^2 \neq \hat{\varrho}$. Nur wenn die c_{nm} die Gestalt

$$c_{nm} = b_n d_m \quad \text{mit} \quad \sum_n |b_n|^2 = 1 \quad \text{und} \quad \sum_m |d_m|^2 = 1$$

haben, ist $\hat{\varrho}^2 = \hat{\varrho}$. Unter dieser Voraussetzung ist

$$|\psi\rangle = \left(\sum_n b_n |1, n\rangle \right) \left(\sum_m d_m |2, m\rangle \right),$$

also das direkte Produkt aus zwei reinen Zuständen der Unterräume 1 und 2. Auch aus

$$\text{Sp}_1 \hat{\rho}^2 = \sum_{n,n'} \left(\sum_m c_{nm} c_{n'm}^* \right) \left(\sum_{m_1} c_{n'm_1} c_{nm_1}^* \right)$$

sieht man, daß nur unter der genannten Voraussetzung $\text{Sp}_1 \hat{\rho}^2 = 1$ ist, während sonst $\hat{\rho}$ die Dichtematrix eines gemischten Ensembles darstellt. Durch Außerachtlassen der Information eines Teilraumes wird aus dem reinen Zustand ein gemischter. Obwohl sich das Gesamtsystem in dem reinen Zustand (20.13) befindet, repräsentiert die Dichtematrix $\hat{\rho}$, mittels derer sich alle Erwartungswerte von nur das Untersystem 1 betreffenden Observablen ergeben, i.a. ein gemischtes Ensemble.

Projektionsoperatoren

Der Projektionsoperator im Teilraum 2, $|2m\rangle\langle 2m|$, projiziert auf den Zustand $|2m\rangle$. Die Anwendung auf den Zustand (20.13) ergibt

$$|\psi\rangle \rightarrow |2m\rangle\langle 2m|\psi\rangle = \sum_n c_{nm} |1n\rangle |2m\rangle \quad (20.17a)$$

Bei der Projektion auf den Zustand $|2m\rangle$ wird die Dichtematrix folgendermaßen abgeändert:

$$\rho \rightarrow \frac{|2m\rangle\langle 2m|\rho|2m\rangle\langle 2m|}{\text{Sp}_1 \langle 2m|\rho|2m\rangle} \quad (20.17b)$$

Falls ρ ein reines Ensemble repräsentiert, ist dies auch für die projizierte Dichtematrix der Fall.

Filter können mathematisch durch Anwendung von Projektionsoperatoren auf die Dichtematrix dargestellt werden.

20.2.2 Von-Neumann-Gleichung

Wir leiten nun die Bewegungsgleichung für eine beliebige Dichtematrix (20.9) her. Aus der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle = H |\psi_i\rangle \quad , \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i| = \langle \psi_i| H$$

folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \sum_i p_i (|\dot{\psi}_i\rangle\langle \psi_i| + |\psi_i\rangle\langle \dot{\psi}_i|) = \frac{1}{i\hbar} \sum_i p_i (H |\psi_i\rangle\langle \psi_i| - |\psi_i\rangle\langle \psi_i| H) \quad ,$$

also letztlich

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (20.18)$$

Dies ist die *Von-Neumann-Gleichung*, welche auch für zeitabhängige Hamilton-Operatoren gilt. Sie beschreibt die Zeitentwicklung der Dichtematrix im Schrödinger-Bild. Man beachte, daß die Bewegungsgleichung für ϱ auf keinen Fall mit der Bewegungsgleichung für Operatoren in der Heisenberg-Darstellung verwechselt werden darf. Jene unterscheidet sich von dieser durch das Vorzeichen auf der rechten Seite. Die Von-Neumann-Gleichung ist das quantenmechanische Analogon der Liouville-Gleichung der klassischen statistischen Mechanik.

Aus der formalen Lösung (16.4) der Schrödinger-Gleichung

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (20.19)$$

ergibt sich mit (16.5) für eine beliebige Ausgangsdichtematrix zur Zeit t_0 aus (20.18) folgende Lösung des Anfangswertproblems

$$\varrho(t) = U(t, t_0)\varrho(t_0)U(t, t_0)^\dagger \quad . \quad (20.20)$$

Satz. $\text{Sp } \varrho^2$ ist zeitunabhängig. Also bleibt ein reiner (gemischter) Zustand rein (gemischt).

Beweis:

$$\text{Sp } \varrho^2(t) = \text{Sp } U\varrho(t_0)U^\dagger U\varrho(t_0)U^\dagger = \text{Sp } \varrho^2(t_0) \quad ,$$

wegen der zyklischen Invarianz der Spur.

Die Dichtematrix in der Heisenberg-Darstellung

$$\varrho(t_0) = U(t, t_0)^\dagger \varrho(t) U(t, t_0) \quad (20.21)$$

ist zeitunabhängig.

Der Mittelwert der Observablen A ist in den beiden Darstellungen durch

$$\langle A \rangle = \text{Sp } (\varrho(t)A) = \text{Sp } (\varrho(t_0)A_H(t)) \quad (20.22)$$

gegeben, wo $A_H(t) = U^\dagger(t, t_0)AU(t, t_0)$ der Heisenberg-Operator ist. Die Zeitabhängigkeit des Mittelwertes kommt im Schrödinger-Bild von der Dichtematrix und im Heisenberg-Bild vom Operator.

20.2.3 Spin 1/2-Systeme

Besonders übersichtlich gestalten sich die Verhältnisse in niedrig-dimensionalen Zustandsräumen. Wir betrachten insbesondere Spin 1/2-Systeme. Die Zustände $|\uparrow\rangle$, bzw.

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

und $|\downarrow\rangle$, bzw.

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

sind Eigenzustände von σ_z ; ($\sigma_z \chi_{\pm} = \pm \chi_{\pm}$).

Wir werden je nach Zweckmäßigkeit die Dirac-Notation oder die Spinor-Darstellung verwenden und erinnern an die Pauli-Spinmatrizen (9.14).

Zunächst besprechen wir Drehungen im Spinraum. Eine Drehung um die Achse \hat{n} um den Winkel ϑ wird durch die unitäre Transformation

$$U = \exp \left\{ \frac{i}{2} \vartheta \hat{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \right\} = \mathbb{1} \cos \frac{\vartheta}{2} + i \hat{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (20.23)$$

dargestellt. Tatsächlich sieht man mit Hilfe von (9.18b)

$$U \boldsymbol{\sigma} U^\dagger = \hat{n}(\hat{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) - \hat{n} \times (\hat{n} \times \boldsymbol{\sigma}) \cos \vartheta + \hat{n} \times \boldsymbol{\sigma} \sin \vartheta \quad (20.24)$$

Für Drehungen um die x -Achse vereinfachen sich (20.23) und (20.24) auf

$$U_x = \mathbb{1} \cos \frac{\vartheta}{2} + i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad \text{und} \quad (20.23')$$

$$U_x \boldsymbol{\sigma} U_x^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \vartheta & -\sin \vartheta \\ 0 & \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \quad (20.24')$$

Mit Hilfe der Drehoperation (20.23') können wir nun die Eigenzustände von $\hat{t} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ bestimmen, d.h. die Eigenzustände in Richtung $\hat{t} = (0, -\sin \vartheta, \cos \vartheta)$.

Aus (20.24') folgt

$$U_x \hat{t} \cdot \boldsymbol{\sigma} U_x^\dagger = (0, -\sin \vartheta, \cos \vartheta) \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \cos \vartheta \sigma_y - \sin \vartheta \sigma_z \\ \sin \vartheta \sigma_y + \cos \vartheta \sigma_z \end{pmatrix} = \sigma_z \quad (20.25)$$

Wenden wir (20.25) auf χ_{\pm} an, ergibt sich

$$U_x (\hat{t} \cdot \boldsymbol{\sigma}) U_x^\dagger \chi_{\pm} = \sigma_z \chi_{\pm} = \pm \chi_{\pm}$$

und daraus $(\hat{t} \cdot \boldsymbol{\sigma})(U_x^\dagger \chi_{\pm}) = \pm (U_x^\dagger \chi_{\pm})$.

Die beiden Eigenfunktionen von $\hat{t} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ sind deshalb durch

$$U_x^\dagger \chi_+ = \begin{pmatrix} \cos \vartheta/2 \\ -i \sin \vartheta/2 \end{pmatrix}, \quad U_x^\dagger \chi_- = \begin{pmatrix} -i \sin \vartheta/2 \\ \cos \vartheta/2 \end{pmatrix} \quad (20.26)$$

gegeben. Wir führen nun einige Spezialfälle an.

Für $\vartheta = -\pi/2$ erhält man die Eigenfunktionen von σ_y :

$$\begin{aligned}\chi_+^y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+ + i\chi_-) \quad , \\ \chi_-^y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(i\chi_+ + \chi_-) \quad .\end{aligned}\tag{20.27a}$$

Analog sind die Eigenfunktionen von σ_x

$$\chi_+^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \chi_-^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad .\tag{20.27b}$$

Eine Drehung um $\vartheta = 2\pi$ gibt $U = -1$ und $\chi \rightarrow -\chi$. Bei einer Drehung von 360° ändert der Spinor das Vorzeichen. Erst bei einer Drehung um $\vartheta = 4\pi$ ist $U = +1$ und $\chi \rightarrow +\chi$. Hieran zeigen sich die Spinoreigenschaften der χ_\pm , während (20.24') den Vektorcharakter von σ zum Ausdruck bringt.

Wir kehren nun zurück zur Dichtematrix und besprechen deren Spin-Anteil. Wir können dabei konkret Elektronenstrahlen vor Augen haben. Ein Elektronenstrahl mit Spin \uparrow hat die Dichtematrix $\varrho_\uparrow = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|$, ein Elektronenstrahl mit Spin \downarrow hat die Dichtematrix $\varrho_\downarrow = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|$. Wenn man die beiden Strahlen im Verhältnis 50 : 50 mischt, ist die Dichtematrix

$$\varrho_G = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) \quad .\tag{20.28}$$

Dies ist tatsächlich ein gemischter Zustand, da

$$\varrho_G^2 = \frac{1}{2}\varrho_G \quad .\tag{20.29}$$

Vergleichen wir damit den reinen Zustand, der sich aus der linearen Superposition von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ zusammensetzt,

$$|\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + e^{i\alpha}|\downarrow\rangle) \quad .\tag{20.30}$$

Die zugehörige Dichtematrix lautet

$$\varrho_\alpha = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| + e^{-i\alpha}|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + e^{i\alpha}|\downarrow\rangle\langle\uparrow|) \quad .\tag{20.31}$$

Im Vergleich zu ϱ_G kommen hier noch Interferenzterme vor. Wir geben auch noch die Matrixdarstellung

$$\varrho_{nm} = \langle n|\varrho|m\rangle\tag{20.32}$$

mit $n, m = \uparrow, \downarrow$ für die beiden Dichtematrizen (20.28) und (20.31) an:

$$\varrho_G = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \varrho_\alpha = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & e^{-i\alpha} \\ e^{i\alpha} & 1 \end{pmatrix} \quad .\tag{20.33a,b}$$

Der Unterschied der beiden Dichtematrizen kommt auch in den Erwartungswerten zum Ausdruck, hat also meßbare Konsequenzen. Für den reinen Zustand ist

$$\langle A \rangle_{\alpha} = \frac{1}{2}(\langle \uparrow | A | \uparrow \rangle + \langle \downarrow | A | \downarrow \rangle + 2 \operatorname{Re} e^{i\alpha} \langle \uparrow | A | \downarrow \rangle) \quad , \quad (20.34)$$

während für das Gemisch

$$\langle A \rangle_G = \frac{1}{2}(\langle \uparrow | A | \uparrow \rangle + \langle \downarrow | A | \downarrow \rangle) \quad (20.35)$$

gilt. In beiden Fällen ist der Mittelwert von σ_z Null, hingegen ist der Mittelwert von σ_x für den reinen Zustand $\operatorname{Re} \exp \{i\alpha\} = \cos \alpha$ und somit für $\alpha \neq \pi/2$ ungleich Null, während er für das Gemisch verschwindet.

In der Dichtematrix und in den Erwartungswerten des reinen Zustandes sind Interferenzterme vorhanden. Der Vergleich der beiden Dichtematrizen zeigt, daß das Gemisch durch Superposition der ϱ_{α} oder Mittelung über die Phasen entsteht:

$$\varrho_G = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \varrho_{\alpha} \quad . \quad (20.36)$$

Polarisation von Spin 1/2-Teilchen

Die allgemeinste Dichtematrix im Spinraum ist

$$\varrho = \frac{1}{2}(\underline{1} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad , \quad (20.37)$$

da jede 2×2 -Matrix als Linearkombination der Einheitsmatrix und der Pauli-Matrizen dargestellt werden kann und $\operatorname{Sp} \underline{1} = 2$ und $\operatorname{Sp} \sigma_i = 0$. Legen wir \mathbf{b} in die z -Richtung, ist

$$\varrho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+b & 0 \\ 0 & 1-b \end{pmatrix} \quad .$$

Da $(1 \pm b)/2$ Wahrscheinlichkeiten sind, muß $|b| \leq 1$ sein. Wann charakterisiert ϱ einen reinen Fall? Dazu berechnen wir ϱ^2 unter Verwendung von (9.18b):

$$\varrho^2 = \frac{1}{4}(\underline{1} + 2\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b} + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b})) = \frac{1}{2} \left(\frac{1+b^2}{2} \cdot \underline{1} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b} \right) \quad .$$

Ein reiner Fall liegt also für $|\mathbf{b}| = 1$ vor. Nun berechnen wir noch den Mittelwert von $\boldsymbol{\sigma}$ unter Benützung von $\operatorname{Sp} \sigma_i \sigma_j = 2\delta_{ij}$

$$\langle \sigma_i \rangle = \operatorname{Sp} \varrho \sigma_i = \operatorname{Sp} \left[\frac{1}{2}(\underline{1} + b_j \sigma_j) \sigma_i \right] = b_i \quad . \quad (20.38)$$

Der Mittelwert von $\boldsymbol{\sigma}$ ist gerade \mathbf{b} , der Polarisationsgrad ist durch $b = |\mathbf{b}|$ charakterisiert. $b = 0$ repräsentiert einen unpolarisierten Strahl und der reine Zustand mit $b = 1$ einen vollständig polarisierten Strahl.

20.3 Der Meßvorgang

20.3.1 Der Stern-Gerlach-Versuch

Ein Strahl von Atomen oder Elektronen bewege sich durch das inhomogene Feld eines Magneten. Wegen der Kraft $m_z(\partial B_z/\partial z)$, (1.8), wird der Strahl entsprechend den Werten des magnetischen Moments m_z aufgespalten. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 20.2 schematisch dargestellt.

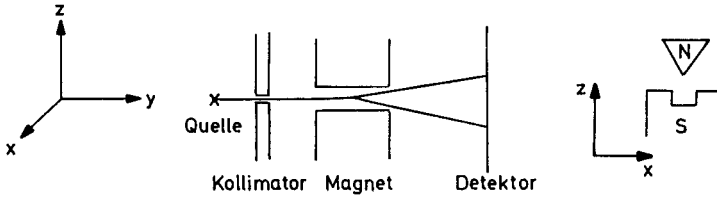


Abb. 20.2. Stern-Gerlach-Versuch, Querschnitt des Magneten in Strahlrichtung

Wir nehmen im weiteren an, daß der Gesamtdrehimpuls, später kurz als Spin bezeichnet, $1/2$ ist. Die Bewegung in y -Richtung ist kräftefrei und kann absepariert werden. Der verbleibende Hamilton-Operator für die Bewegung in z -Richtung und den Spin in dem starken und inhomogenen Magnetfeld längs der z -Richtung lautet

$$H = \frac{p_z^2}{2m} + B(z)\mu_B\sigma_z \approx \frac{p_z^2}{2m} + (B + B'z + \dots)\mu_B\sigma_z \quad , \quad (20.39)$$

wobei wir $B(z)$ in eine Taylor-Reihe entwickelt haben. Die Bewegung wird dann durch die Pauli-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi \quad , \quad \psi = \begin{pmatrix} u_+ \\ u_- \end{pmatrix} \quad (20.40)$$

bestimmt. Bezüglich der z -Abhängigkeit ist das Problem äquivalent zum freien Fall im Schwerefeld

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{\pm} = \left(\frac{p_z^2}{2m} \pm B\mu_B \pm B'\mu_B z \right) u_{\pm} \quad . \quad (20.41)$$

Die Ortswellenfunktion sei vor dem zur Zeit $t = 0$ erfolgenden Eintritt in das Magnetfeld ein um die z -Achse konzentriertes Wellenpaket $f(z)$, dann ist sie zur Zeit t näherungsweise

$$u_{\pm}(z, t) = f(z \pm Ct^2) e^{\mp i\alpha t} \quad . \quad (20.42)$$

↑(↓) wird nach unten (oben) abgelenkt. Die Konstante

$$C = \frac{B' \mu_B}{2m} \quad (20.43)$$

entspricht $g/2$, der halben Erdbeschleunigung, im Fall des Schwerfeldes und

$$\alpha = B \mu_B / \hbar \quad . \quad (20.44)$$

20.3.2 Quasiklassische Lösung

Wenn auch für das weitere die genaue Herleitung von (20.42) nicht wichtig ist, schieben wir doch ein, wie diese klassische Bewegung aus der Schrödinger-Gleichung folgt. Wir gehen von der WKB-Lösung für ein allgemeines Potential $V(z)$ aus. Die stationären Zustände zur Energie E sind

$$\exp \left\{ \pm \frac{i}{\hbar} \int dz \sqrt{2m(E - V(z))} - iEt/\hbar \right\} \quad . \quad (20.45)$$

Wir bilden ein Wellenpaket aus Zuständen verschiedener Energie. Die Phasen sind stationär für

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\pm \int dz \sqrt{2m(E - V(z))} - Et \right) \\ &= \pm \int dz \sqrt{\frac{m}{2(E - V(z))}} - t. \end{aligned} \quad (20.46)$$

Für E hat man noch die Stelle des Maximums des Wellenpakets einzusetzen. Also folgt die klassische Bahn, denn aus der klassischen Mechanik weiß man

$$\frac{m\dot{x}^2}{2} + V(x) = E \quad (20.47)$$

$$\dot{x} = \pm \sqrt{(-V(x) + E) \frac{2}{m}}$$

$$\int dt = \pm \int \frac{dx}{\sqrt{2(E - V(x))/m}} \quad . \quad (20.48)$$

Die quasiklassische Näherung trifft umso besser zu, je schwerer das Teilchen und je größer die Energie ist.

20.3.3 Stern-Gerlach-Versuch als idealisierter Meßvorgang

Wir wollen jetzt den Stern-Gerlach-Versuch als Modell für den Meßvorgang in der Quantenmechanik verwenden. Dabei ist das Meßobjekt der Spin des Teilchens und der Meßapparat ist die Position des Teilchens nach Passieren des Feldes. Aus (20.42) wissen wir

$$\text{für } \uparrow \text{ ist } z < 0 \quad , \quad \text{für } \downarrow \text{ ist } z > 0 \quad .$$

Dieser Apparat, dessen Zeiger die z -Koordinate des Teilchens ist, ist also geeignet, \uparrow und \downarrow zu unterscheiden und über die Stärke der Ablenkung auf die Größe des Moments zu schließen. Dafür, daß sich die z -Koordinate des Teilchens als Zeiger des Meßinstruments eignet, ergibt sich die Bedingung, daß die Ablenkungen makroskopisch unterscheidbar sein müssen. Formal bedeutet dies, daß die Überlappung von $f(z + Ct^2)$ und $f(z - Ct^2)$ in (20.42) vernachlässigbar sein muß. Nachdem wir so den Apparat geeicht haben, können wir nun allgemeine Zustände untersuchen.

Für den Anfangszustand

$$\psi(z, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+ + \chi_-)f(z) \quad (20.49)$$

ist der Zustand nach Durchlaufen des Feldes

$$\psi(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_+ f(z + Ct^2) e^{-i\alpha t} + \chi_- f(z - Ct^2) e^{i\alpha t} \right) \quad (20.50)$$

Die Polarisation und der Zeiger sind verkoppelt. Keiner von beiden ist in einem Eigenzustand. In der Basis der Zustände $|z\rangle|\pm\rangle$ ist die Dichtematrix

$$\rho_{zz'} = \langle \pm | \langle z | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | z' \rangle | \pm' \rangle \quad (20.51)$$

des Zustandes (20.50) durch

$$\rho_{zz'} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} f(z + Ct^2) f(z' + Ct^2)^* & f(z + Ct^2) f(z' - Ct^2)^* e^{-i2\alpha t} \\ f(z - Ct^2) f(z' + Ct^2)^* e^{i2\alpha t} & f(z - Ct^2) f(z' - Ct^2)^* \end{pmatrix} \quad (20.52)$$

gegeben.

Messung von Spin-Observablen: Nachdem das Spin 1/2-Teilchen die Stern-Gerlach-Apparatur passiert hat, werde sein Spin gemessen. Die Messung kann erfolgen (i) ohne Beachtung der Zeigerstellung z , (ii) für eine bestimmte Zeigerstellung z .

(i) Falls man die Zeigerstellung nicht beachtet, ist ρ äquivalent zu

$$\hat{\rho} \equiv \int dz \langle z | \rho | z \rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (20.53)$$

wobei das zweite Gleichheitszeichen aus der Nichtüberlappung der Zeiger-Wellenfunktionen $f(z + Ct^2)$ und $f(z - Ct^2)$ folgt. Für eine Observable $F(\sigma)$, die nur von Spin-Operatoren abhängt, ist

$$\text{Sp}_{z, \sigma}(\rho F(\sigma)) = \text{Sp}_{\sigma}(\hat{\rho} F(\sigma)) \quad (20.54)$$

Die Dichtematrix $\hat{\rho}$ entspricht einer gemischten Gesamtheit (siehe (20.33a)). Die reine Gesamtheit (ρ) geht in die gemischte Gesamtheit ($\hat{\rho}$) über.

(ii) Herausfiltern einer „Zeiger“einstellung: Nun betrachten wir nur die Teilchen mit Zeigerstellung „positives z “, d.h. wir bilden

$$\text{Sp}_{z>0} \varrho = \int_0^{\infty} dz \varrho_{zz} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

Wegen der Normierung ist dann die Dichtematrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \equiv \varrho_{\downarrow} . \quad (20.55)$$

Die Teilchen, die nach oben abgelenkt werden, haben die Spin-Wellenfunktion $|\downarrow\rangle$.

Für den Meßwert „Teilchen oben“ (Spin negativ) geht der Zustand in $|\downarrow\rangle$ über. Dies ist in Übereinstimmung mit *Axiom 5*, welches früher aus der Wiederholbarkeit des Experiments – mit gleichbleibendem Ergebnis – postuliert wurde.

Die Tatsache, daß die zu einer bestimmten Zeigerstellung abgefilterten Teilchen in dem dem Meßwert entsprechenden Eigenzustand sind, nennt man *Reduktion* der Wellenfunktion. Auch den Übergang von ϱ zu $\hat{\varrho}$ bezüglich aller den Spin betreffenden Observablen kann man als Reduktion der Wellenfunktion bezeichnen. Die Dichtematrix $\hat{\varrho}$ (20.53) beschreibt ein Ensemble, das zu jeweils 50 % in den Zuständen $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ ist. Wenn N Teilchen diesem Stern-Gerlach-Versuch unterworfen wurden, sind sie bezüglich ihrer Spineigenschaften völlig äquivalent zu $N/2$ Teilchen im Zustand $|\uparrow\rangle$ und $N/2$ Teilchen im Zustand $|\downarrow\rangle$.

20.3.4 Allgemeines Experiment

Wir untersuchen nun ein allgemeines Experiment. Es seien O das Objekt und A die Apparatanzeige. Zur Zeit $t = 0$ möge der Zustand des Gesamtsystems aus Apparat und Objekt

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |O, n\rangle |A\rangle \quad (20.56)$$

vorliegen. Die $|O, n\rangle$ sind Objektzustände und $|A\rangle$ der (metastabile) Ausgangszustand des Apparats. Zu einer späteren Zeit t nach Wechselwirkung des Objekts mit dem Meßapparat ist der Zustand

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n |O, n\rangle |A(n)\rangle \quad (20.57)$$

realisiert, wobei die $|A(n)\rangle$, $n = 1, 2, \dots$, makroskopisch unterscheidbar sein müssen. Die Dichtematrix für den (reinen) Zustand (20.57) ist

$$\varrho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| . \quad (20.58)$$

Wenn wir den Meßwert nicht ablesen, ist die Dichtematrix für Observable, die das Objekt O betreffen

$$\hat{\rho} = \sum_{A(n)} p \varrho(t) = \sum_n |c_n|^2 |O, n\rangle \langle O, n| \quad . \quad (20.59)$$

Hier geht die Nichtüberlappung der makroskopisch unterscheidbaren Zeigereinstellungen ein, $\langle A(n) | A(m) \rangle = \delta_{nm}$. Falls wir nicht ablesen, entsteht somit bezüglich O ein Gemisch.

Wenn wir andererseits einen bestimmten Wert ablesen, z.B. $A(m)$, ist die Dichtematrix für das weitere

$$|O, m\rangle \langle O, m| \quad . \quad (20.60)$$

Die Wahrscheinlichkeit, den Apparatwert $A(m)$ zu messen, ist nach (20.57) $|c_m|^2$.

Man bezeichnet den Sachverhalt, daß sich bei einer Messung mit Ergebnis $A(m)$ die Dichtematrix von (20.58) in (20.60) ändert, als Reduktion des Wellenpakets (Zustands).

Nun wollen wir noch berücksichtigen, daß Objekt und Apparat nie von der Umgebung völlig isoliert sind, und nehmen als Variable Z alle weiteren makroskopischen Konsequenzen, die an die Apparatanzeige A ankoppeln, hinzu. Der Anfangszustand ist dann

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |O, n\rangle |A\rangle |Z\rangle \quad , \quad (20.56')$$

und dieser entwickelt sich nach Durchgang durch die Apparatur in

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n |O, n\rangle |A(n)\rangle |Z(n)\rangle \quad . \quad (20.57')$$

- i) Lesen wir Z nicht ab, was in der Praxis immer passiert, da wir nicht alle makroskopischen Konsequenzen verfolgen können, ist die Dichtematrix das Gemisch

$$\hat{\rho} = \sum_n |c_n|^2 |A(n)\rangle |O, n\rangle \langle O, n| \langle A(n)| \quad . \quad (20.61)$$

Das Teilsystem Objekt + Apparat befindet sich also in einem gemischten Zustand. N derartige Teilsysteme verhalten sich so wie $N|c_1|^2$ Teilsysteme im Zustand $|O, 1\rangle |A(1)\rangle$, $N|c_2|^2$ Teilsysteme im Zustand $|O, 2\rangle |A(2)\rangle$, ..., $N|c_n|^2$ Teilsysteme im Zustand $|O, n\rangle |A(n)\rangle$, ...

- ii) Lesen wir auch $A(n)$ nicht ab, ist $\hat{\rho}$ äquivalent zu

$$\hat{\rho} = \sum_n |c_n|^2 |O, n\rangle \langle O, n| \quad .$$

- iii) Lesen wir $A(n)$ ab, dann ist die Wahrscheinlichkeit, die Anzeige $A(m)$ zu finden,

$$\text{Sp}_{O,A}(|A(m)\rangle\langle A(m)|\hat{\rho}) = |c_m|^2 \quad .$$

Und in diesem Fall ist die Dichtematrix für das weitere

$$|A(m)\rangle\langle O, m|\langle O, m|\langle A(m)| \quad .$$

Von da an spielt es keine Rolle, wenn wir nun von A absehen. Die Spurbildung über $A(m)$ ergibt für die Observable O als Dichtematrix $|O, m\rangle\langle O, m|$.

Das Kernproblem in der Theorie des Meßprozesses ist die Reduktion der Wellenfunktion und insbesondere die Frage, zu welchem Zeitpunkt diese stattfindet. Besonders drastisch wird diese Problematik illustriert anhand „Schrödingers Katze“: Eine Katze werde durch ein $|\uparrow\rangle$ -Teilchen getötet, durch ein $|\downarrow\rangle$ -Teilchen nicht. Ein Teilchen im Zustand $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$ treffe nach Passieren einer Stern-Gerlach-Apparatur auf die Katze. Dabei geht der Zustand des Spins und der Katze über in $|\uparrow\rangle$ |tote Katze $\rangle + |\downarrow\rangle$ |lebende Katze \rangle , einem reinen Zustand. Wann entscheidet sich, ob die Katze tot oder lebendig ist? Erst wenn der Beobachter den Käfig der Katze öffnet? – Es wäre dann eine objektive Aussage, unabhängig vom Bewußtsein des Beobachters nicht möglich. – Was folgt, wenn man den Beobachter selbst in die quantenmechanische Beschreibung miteinbezieht?

Nach der eben dargestellten Betrachtungsweise ist die Katze (samt dem oben nicht erwähnten Tötungsmechanismus) in Verbindung mit anderen makroskopischen Objekten. Diese werden in den beiden Endzuständen unterschiedlich beeinflusst, so daß ihre beiden Wellenfunktionen nicht überlappen. Für das weitere werden diese makroskopischen Konsequenzen nicht registriert, es wird über sie die Spur gebildet. Der Endzustand der Katze wird beschrieben durch ein Gemisch von Zuständen entsprechend toter Katze und lebender Katze; d.h.: die Katze ist *entweder tot oder lebendig* und nicht im reinen Zustand $|\text{tot}\rangle + |\text{lebend}\rangle$, in welchem noch beide Möglichkeiten enthalten wären.

Damit ist der *wesentliche Teil* der Ausführungen über den *Meßprozeß abgeschlossen*; der Rest dieses Abschnitts und die beiden folgenden geben lediglich einige ergänzende Erläuterungen. Um den Meßvorgang und dessen Einwirkung weiter zu analysieren, kehren wir wieder zum Stern-Gerlach-Experiment zurück und betrachten folgende Zusatzanordnung. Wir führen die Atomstrahlen, nachdem sie die Stern-Gerlach-Anordnung passiert haben, durch eine komplizierte Feldanordnung wieder so zusammen, daß die Deformation und das Zerfließen der Wellenfunktion wieder aufgehoben wird, d.h. es entsteht der Zustand

$$f(z)(c_1 e^{i\varphi_+} \chi_+ + c_2 e^{i\varphi_-} \chi_-) \quad , \quad (20.62)$$

also im wesentlichen wieder die Ausgangswellenfunktion bis auf die nicht angeschriebene freie Bewegung in y -Richtung. Die eingefügten Phasen φ_{\pm} charakterisieren Wegunterschiede.

Nun können wir in dem Gebiet, in dem die Strahlen + und - makroskopisch getrennt sind, ein reales Meßgerät anbringen, dessen Zeiger Z durch eine Wechselwirkung $U(z - Z)$ auf z reagiert, so daß positives (negatives) z zu positiven (negativem) Z führt. Dann haben wir als Ausgangszustand

$$|\psi_a\rangle = f(z)(c_1\chi_+ + c_2\chi_-)|Z = 0\rangle \quad , \quad (20.63)$$

als Zwischenzustand

$$|\psi_c\rangle = c_1\chi_+f(z + Ct^2)|Z = -1\rangle + c_2\chi_-f(z - Ct^2)|Z = +1\rangle \quad , \quad (20.64)$$

und als Zustand nach Passieren der gesamten Anordnung

$$|\psi_e\rangle = f(z)(c_1\chi_+e^{i\varphi_+}|Z = -1\rangle + c_2\chi_-e^{i\varphi_-}|Z = +1\rangle) \quad . \quad (20.65)$$

$|Z = 0\rangle$ und $|Z = \pm 1\rangle$ beschreiben die Zeigereinstellungen.

Wir können nun die folgenden beiden Situationen vergleichen:

- I) Wir schalten die Kopplung an das Meßgerät Z an und erhalten den Endzustand (20.65).
- II) Wir schalten die Kopplung an das Meßgerät Z ab und erhalten den Endzustand (20.62), multipliziert mit $|Z = 0\rangle$.

Die resultierenden Dichtematrizen sind ganz unterschiedlich. Der Zustand (20.65) ist zwar ein reiner Zustand; für alle das Elektron allein betreffenden Aussagen ist er aber äquivalent zu einem Gemisch. Dies liegt an der Nichtüberlappung der makroskopischen Zustände $|Z = \pm 1\rangle$. In der Situation II sind sowohl der Gesamtzustand wie auch der Zustand des Atoms reine Zustände. In der Situation I ist der Endzustand des Gesamtsystems Atom + Zeiger (charakterisiert durch Spin, z und Z) ein reiner Zustand, hingegen wird die Dichtematrix des Untersystems (Spin, z) eine gemischte, sofern nicht c_1 oder c_2 verschwinden.

Offenkundig liegen, je nachdem ob die Wechselwirkung $U(z - Z)$ zwischen System und Zeiger eingeschaltet ist oder nicht, unterschiedliche physikalische Situationen vor. Auch wenn wir das Ergebnis nicht ablesen, so beeinflußt U doch das Atom-System.

20.3.5 Phasenrelationen beim Stern-Gerlach-Experiment

Es wurde früher darauf hingewiesen, daß der Übergang der Dichtematrix einer reinen Gesamtheit in die einer gemischten einer Mittelung über die Phasen entspricht. Wir wollen nun den Stern-Gerlach-Versuch größenordnungsmäßig analysieren, um ein qualitatives Verständnis dafür zu erlangen, wieso die Phasenrelationen zwischen den Spin-oben- und Spin-unten-Komponenten verloren gehen. Wir betrachten einen Strahl der Geschwindigkeit v und der Breite b , der im Feld der Stern-Gerlach-Anordnung aufgespaltet wird. (Siehe Abb. 20.3.)

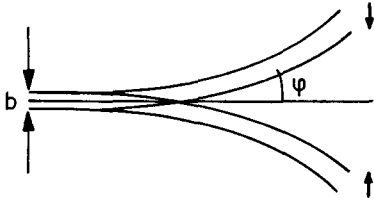


Abb. 20.3. Ablenkungswinkel beim Stern-Gerlach-Versuch

Der Ablenkungswinkel des oberen der beiden Atomstrahlen ist nach klassischer Rechnung

$$\varphi = \frac{\mu_B B' t^2}{2mvt} = \frac{\mu_B B' t}{2p} .$$

Die Verbreiterung des Wellenpakets in z -Richtung nach der Zeit t ist aufgrund von (2.12) und (2.16) $\Delta z \approx \hbar t/bm$. Deshalb sind die Unschärfen des Winkels der Strahlen

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta z}{vt} \approx \frac{\hbar}{bp} , \quad (20.66)$$

entsprechend einer natürlichen Streuung von $\Delta\varphi \approx \lambda/b$.

Die Bedingung, daß die beiden Atomstrahlen separierbar sind, ist $\varphi > \Delta\varphi$. Daraus folgt die Ungleichung

$$\frac{\mu_B B' t b}{2\hbar} > 1 . \quad (20.67)$$

Der ortsabhängige Teil der Larmor-Energie ist durch $\mu_B B' z$ gegeben. Wenn wir darin für z die Breite des Strahls b einsetzen und mit t/\hbar multiplizieren, erhalten wir die Unsicherheit der Phase der $\exp\{iEt/\hbar\}$ -Abhängigkeit der Wellenfunktion:

$$\Delta\alpha = \frac{\mu_B B' b t}{\hbar} .$$

Zusammen mit der vorhergehenden Ungleichung ergibt sich

$$\Delta\alpha > 2 , \quad (20.68)$$

die Phasenrelationen werden völlig verwischt.²

² Das hat zur Folge, daß selbst dann, wenn man durch eine zusätzliche Anordnung die beiden Teilstrahlen wieder längs der y -Achse vereinigt (ohne die Verbreiterung aufzuheben, so daß dabei nicht der Zustand (20.62) resultiert), für Spin-Messungen die Dichte-Matrix äquivalent der eines Gemisches ist. Und zwar nicht wie in (20.53) wegen der Nichtüberlappung der Teilwellen, sondern weil bei der z -Integration effektiv über alle Phasen gemittelt wird (vergl. (20.36)).

20.3.6 Die Zeitentwicklung bei Durchgang durch zwei Stern-Gerlach-Apparate³

Zur weiteren Verdeutlichung der Rückwirkung des Experiments auf das Objekt betrachten wir noch folgendes Gedankenexperiment. Wir schalten zwei Stern-Gerlach-Apparaturen hintereinander (Abb. 20.4). Der Anfangszustand der Atome des Atomstrahls sei $|a\rangle$, ein Basissystem für die Endzustände sei $|e\rangle$ und ein Basissystem für die Zwischenzustände $|c\rangle$. Wir bestimmen nun die Übergangswahrscheinlichkeit in den Endzustand $|e\rangle$, indem wir diese darstellen durch die Übergangsamplituden $U_{ac}^{(1)}$ und $U_{ce}^{(2)}$ von $|a\rangle$ nach $|c\rangle$ und $|c\rangle$ nach $|e\rangle$.

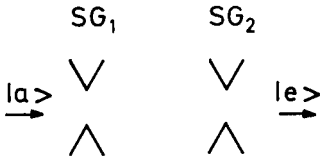


Abb. 20.4. Hintereinandergeschaltete Stern-Gerlach-Apparaturen SG₁ und SG₂

Für ein isoliertes System ist die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{a \rightarrow e}^I = \left| \sum_c U_{ac}^{(1)} U_{ce}^{(2)} \right|^2, \quad (20.69)$$

denn es gilt $\sum_c U_{ac} U_{ce} = U_{ae}$ im isolierten System.

Andererseits könnte man sagen, die Übergangswahrscheinlichkeit ist das Produkt der Wahrscheinlichkeiten $|U_{ac}^{(1)}|^2 |U_{ce}^{(2)}|^2$, summiert über alle Zwischenzustände c :

$$P_{a \rightarrow e}^{II} = \sum_c |U_{ac}^{(1)}|^2 |U_{ce}^{(2)}|^2. \quad (20.70)$$

Die Wahrscheinlichkeiten (20.69) und (20.70) entsprechen unterschiedlichen Experimenten. $P_{a \rightarrow e}^{(II)}$: Hier wird im Zwischengebiet gemessen, das bringt unbekannte Phasenfaktoren $\exp\{i\varphi_c\}$, über die gemittelt werden muß.

1. Experiment. Zwischen SG₁ und SG₂ bleiben die Atome ungestört. Es gibt keinerlei Kopplung an die Außenwelt, die Übergangswahrscheinlichkeit ist $P_{a \rightarrow e}^I$ aus (20.69).

2. Experiment. Zwischen SG₁ und SG₂ findet eine Beeinflussung der Atome statt, die eine Feststellung des stationären Zustandes ermöglicht; das Resultat der Messung wird jedoch nicht registriert, es entsteht ein Gemisch. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist $P_{a \rightarrow e}^{II}$ aus (20.70).

3. Experiment. Zwischen SG₁ und SG₂ findet eine Beeinflussung der Atome statt, die eine Feststellung des stationären Zustandes ermöglicht. Nehmen wir an, man findet c . Die Wahrscheinlichkeit für Zustand e hinter SG₂ ist dann durch $|U_{ce}^{(2)}|^2$ gegeben.

³ W. Heisenberg: *Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie* (Hirzel, Leipzig 1930)

20.4 EPR-Argument, Versteckte Parameter, Bellsche Ungleichung

20.4.1 EPR-(Einstein, Podolsky, Rosen)-Argument

Der nichtdeterministische Charakter der Quantenmechanik ist der an klassischen Vorgängen geschulten Vorstellung fremd⁴. Es hat deshalb immer Versuche gegeben, die Quantentheorie durch eine statistische Theorie zu ersetzen. Danach gäbe es verborgene Parameter, durch die für jedes einzelne Objekt alle Observablen tatsächlich festgelegt wären. Nur wären dem Experimentator die Werte der verborgenen Parameter nicht bekannt, woraus der Wahrscheinlichkeitscharakter resultierte. Der Wahrscheinlichkeitscharakter der Quantenmechanik wäre dann ganz analog dem der klassischen statistischen Mechanik, wo auch im Prinzip die Bewegung aller Teilchen als bekannt vorstellbar ist. Betrachten wir beispielsweise ein Teilchen mit dem Spin $1/2$ im Eigenzustand von S_x mit Eigenwert $\hbar/2$. Dann ist nach der Quantenmechanik die z -Komponente nicht festgelegt. Mißt man diese an N derartigen Teilchen, ergibt sich zu 50 % der Wert $\hbar/2$ und zu 50 % $-\hbar/2$. Nach der Vorstellung von verborgenen Parametern wäre für jedes einzelne Teilchen durch einen uns nicht bekannten Parameter festgelegt, ob $+\hbar/2$ oder $-\hbar/2$ resultiert. Diese verborgenen Parameter würden zu jeweils 50 % die Werte $\pm \hbar/2$ vorschreiben.

Einstein bemühte sich, durch eine Reihe von Gedankenexperimenten die Unvollständigkeit der quantenmechanischen Beschreibung zu demonstrieren und den Indeterminismus und die Unschärferelation zu umgehen. Diese Argumente wurden von Bohr widerlegt.

Eine zentrale Rolle in der Diskussion des Indeterminismus und der Existenz von verborgenen Parametern gewann dabei eine Argumentation, gelegentlich auch als Paradoxon apostrophiert, von Einstein, Podolsky und Rosen (EPR), der wir uns im folgenden, in der Neuformulierung von D. Bohm, zuwenden wollen.

Zwei Spin $1/2$ -Teilchen im Singulettzustand,

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle) \quad , \quad (20.71)$$

mögen von einer Quelle emittiert werden und sich voneinander wegbewegen. Auch wenn die beiden Teilchen beliebig weit voneinander entfernt sind und

⁴ Einstein drückte seine Ablehnung des quantentheoretischen Indeterminismus durch den Ausspruch „Gott würfeln nicht“ aus. Ein anderer, oft zitierter Ausspruch, der Einsteins Ablehnung der Tatsache, daß der Wert einer nichtdiagonalen Observablen erst durch das Experiment festgelegt wird, widerspiegelt, ist die Frage: „Ist der Mond da, wenn man nicht hinschaut?“

Selbst Schrödinger, einer der Begründer der Quantentheorie, der eine klassische Kontinuumsstheorie der Mikrowelt konstruieren wollte, war von der Wahrscheinlichkeitsinterpretation unbefriedigt: „Wenn es bei dieser verdammten Quantenspringerei bleiben soll, so bedauere ich, mich mit der Quantentheorie überhaupt beschäftigt zu haben.“

nicht mehr miteinander kommunizieren können, findet man im Zustand (20.71) folgende Korrelationen bei Messung der Einzelteilchen-Spin-Zustände: Mißt man die z -Komponenten der Spins und findet bei Teilchen 1 Spin nach oben, so ergibt sich dann bei Teilchen 2 Spin nach unten. Findet man bei Teilchen 1 Spin nach unten, so ergibt sich dann bei Teilchen 2 Spin nach oben. Mißt man stattdessen S_x , dann impliziert $+\hbar/2$ bei Teilchen 1 den Wert $-\hbar/2$ bei Teilchen 2 und so fort.

Es kommt hier die Nichtlokalität der Quantentheorie zum Ausdruck. Das Experiment am Teilchen 1 beeinflusst den Ausgang des Experiments am Teilchen 2, obwohl dieses weit separiert ist. Die Nichtlokalität ist eine Folge der Existenz von korrelierten Vielteilchenzuständen wie zum Beispiel dem direkten Produkt $|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle$ und der linearen Superponierbarkeit von derartigen Zuständen. Die Nichtlokalität der Quantenmechanik führt zu keinen Widersprüchen zur Relativitätstheorie. Zwar ist bei einer Messung einer Spin-Komponente von Teilchen 1 sofort bekannt, welchen Wert die gleiche Komponente von Teilchen 2 besitzt, aber es läßt sich dadurch keine Information übertragen. Da sich bei Teilchen 1 mit jeweils 50% einer der beiden Werte $\pm \hbar/2$ ergibt, bleibt dies auch so für Teilchen 2, auch nach der Messung bei 1. Nur durch nachherigen Vergleich kann die Korrelation festgestellt werden.

Einstein, Podolsky und Rosen⁵ haben an das EPR-Gedankenexperiment folgende Argumentation zugunsten von verborgenen Parametern angeknüpft: Durch die Messung von S_z oder S_x an Teilchen 1 sind S_z oder S_x von Teilchen 2 bekannt. Wegen der Separation der Teilchen hat keine Beeinflussung von Teilchen 2 stattgefunden, deshalb müssen die Werte von S_z , S_x usw. schon vor dem Experiment festgelegt haben. Also müsse es eine vollständigere Theorie mit verborgenen Parametern geben. In der EPR-Argumentation werden zwar die Konsequenzen des quantenmechanischen Zustandes (20.71) benützt, aber es wird die inhärente Nichtlokalität der Quantentheorie negiert.

Es ist hier nicht der Platz, auf die verschiedenen Stadien der Theorien von verborgenen Parametern, verknüpft mit dem von Neumannschen Gegenbeweis und der Bohmschen Neuformulierung der Theorie der Führungswellen, einzugehen. Wir verweisen den interessierten Leser auf das Buch von Baumann und Sexl⁶.

Wir werden im weiteren lokale verborgene Parameter betrachten. Diese würden festlegen, welchen Wert jede der Komponenten von \mathbf{S} von Teilchen 1 besitzt und genauso von Teilchen 2. Jedes der Teilchen würde diese Information unbeeinflusst vom anderen mit sich führen.

⁵ Die ursprüngliche Argumentation von EPR bezieht sich nicht auf Singulettzustände, sondern auf zwei, etwa durch einen Zerfall entstehende, gleiche, in entgegengesetzter Richtung mit entgegengesetzt gleicher Geschwindigkeit auseinanderlaufende Teilchen. Mißt man bei 1 den Ort und findet \mathbf{x} , dann hat 2 den Ort $-\mathbf{x}$. Mißt man bei 1 den Impuls \mathbf{p} , dann besitzt 2 den Impuls $-\mathbf{p}$. Auch hier liegt weder für 1 noch für 2 der Ort und der Impuls fest, aber es gibt eine nichtlokale Verschränkung der Werte für Teilchen 1 und 2. Die Bedeutung der neu formulierten Variante des EPR-Gedankenexperiments besteht in der experimentellen Realisierung und der Überprüfbarkeit der Existenz von verborgenen Parametern.

⁶ K. Baumann, R.U. Sexl: *Die Deutungen der Quantentheorie* (Vieweg, Wiesbaden 1984)

20.4.2 Bellsche Ungleichung

Wir zeigen, daß derartige lokale, verborgene Parameter zu anderen Ergebnissen führen als die Quantenmechanik. Und dann vergleichen wir mit dem Experiment.

Wir betrachten dazu ein Korrelationsexperiment, bei dem ein Teilchen mit dem Gesamtspin Null in zwei Teilchen mit dem Spin $1/2$ zerfällt. In einem genügend großen Abstand von der Quelle sind je ein drehbarer Polarisator und ein Detektor angeordnet (s. Abb. 20.5), so daß die Teilchen registriert und auf eine Korrelation der Spinorientierung hin untersucht werden können. Der Polarisator 1 mit der Winkeleinstellung α läßt Teilchen 1 nur passieren, wenn sein Spin in Richtung α den Wert $+\hbar/2$ besitzt, und der Polarisator 2 mit der Winkeleinstellung β läßt Teilchen 2 nur passieren, wenn sein Spin in Richtung β den Wert $+\hbar/2$ besitzt. Zwei Detektoren 1 und 2 registrieren die Teilchen, wenn sie ansprechen, ist der Spin positiv, sonst negativ.

Wir betrachten die Korrelation zwischen verschiedenen Winkeleinstellungen des Polarisationsexperimentes.

Ein Maß für die Korrelation ist $N(\alpha; \beta)$, definiert durch die relative Zahl der Versuchsausgänge mit Teilchen 1 bei Winkel α positiv und Teilchen 2 bei Winkel β positiv.

Die Quantenmechanik ergibt

$$\begin{aligned} N(\alpha; \beta) &\equiv \langle 0, 0 | \delta_{\sigma_1 \cdot \hat{n}_\alpha, 1} \delta_{\sigma_2 \cdot \hat{n}_\beta, 1} | 0, 0 \rangle \\ &= \langle 0, 0 | \frac{1}{2}(1 + \sigma_1 \cdot \hat{n}_\alpha) \frac{1}{2}(1 + \sigma_2 \cdot \hat{n}_\beta) | 0, 0 \rangle \\ &= \frac{1}{4}(1 - \hat{n}_\alpha \cdot \hat{n}_\beta) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\beta - \alpha}{2} \quad , \end{aligned} \quad (20.72)$$

da $\langle 0, 0 | \sigma_1 | 0, 0 \rangle = 0$ im Singulettzustand $|0, 0\rangle$ ist.

Wenn tatsächlich verborgene Parameter in der Natur vorlägen, könnten wir $N(\alpha; \beta)$ durch folgende Summe darstellen:

$$N(\alpha; \beta) = N(\alpha\gamma; \beta) + N(\alpha; \gamma\beta) \quad . \quad (20.73)$$

Dabei ist $N(\alpha\gamma; \beta)$ die Zahl der Teilchenpaare, bei denen Teilchen 1 bei den Winkeln α und γ positiven und bei β negativen Spin hat, und $N(\alpha; \beta\gamma)$ die Zahl

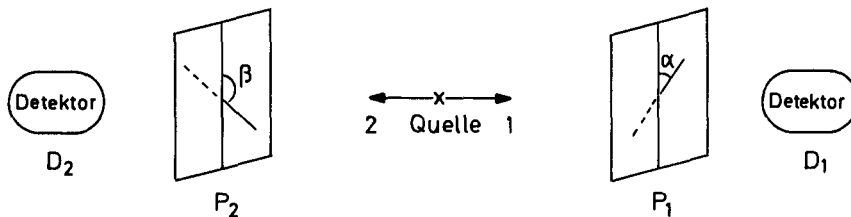


Abb. 20.5. EPR-Korrelationsexperiment, mit Quelle, zu den Strahlen senkrecht stehenden Polarisatoren P_1 und P_2 , Detektoren D_1 und D_2

der Teilchenpaare, bei denen stattdessen Teilchen 1 bei γ negativen Spin hat. Bei Theorien mit verborgenen Parametern sind alle diese Angaben vorhanden. Nun gilt $N(\alpha\gamma; \beta) \leq N(\gamma; \beta)$, da $N(\gamma, \beta) = N(\alpha\gamma; \beta) + N(\gamma, \beta\alpha)$ und beide Größen rechts nicht negativ sind, und ebenso $N(\alpha; \gamma\beta) \leq N(\alpha; \gamma)$. Damit folgt aus (20.73)

$$N(\alpha; \beta) \leq N(\alpha; \gamma) + N(\gamma; \beta) \quad (20.74)$$

Das ist eine einfache Variante der *Bellschen Ungleichung*.

Wir berechnen nun $N(\alpha; \beta)$, $N(\alpha; \gamma)$, $N(\gamma; \beta)$ für die drei Winkel $\alpha = 0$, $\gamma = 45^\circ$, $\beta = 90^\circ$ nach der quantentheoretischen Formel (20.72): $(1/2) \sin^2 45^\circ$, $(1/2) \sin^2 22.5^\circ$, $(1/2) \sin^2 22.5^\circ$. Eingesetzt in die Bellsche Ungleichung (20.74) ergäbe sich für diese Wahrscheinlichkeiten die Ungleichung

$$\sin^2 45^\circ \leq 2 \sin^2 22.5^\circ$$

bzw. $0.5 \leq 0.29$, die offensichtlich verletzt ist. Daraus folgt, daß Quantenmechanik und lokale verborgene Parameter unverträglich sind. Experimentell wurde die Verletzung der Bellschen Ungleichung von Aspect et al. nachgewiesen, siehe Abb. 20.6 (nach d'Espagnat). Das Experiment entscheidet für die Quantenmechanik und gegen lokale verborgene Parameter.

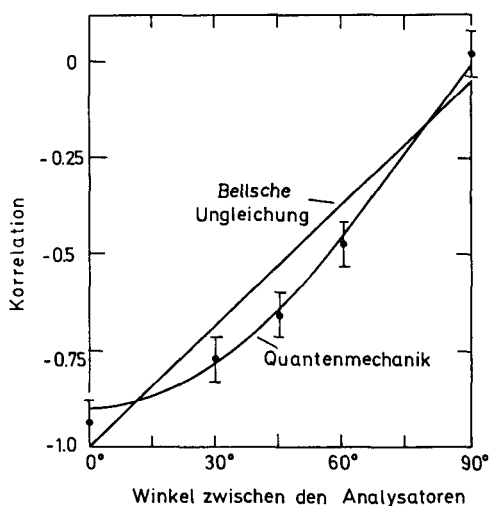


Abb. 20.6. Korrelation Quantenmechanik und Bellsche Ungleichung (nach d'Espagnat)

Weitere Literatur zu diesem Kapitel findet sich in den folgenden Referenzen:

- Aspect, A., P. Grangier, G. Roger (1981): Phys. Rev. Lett. **47**, 460; (1982) Phys. Rev. Lett. **49**, 91
 Aspect, A., J. Dalibard, G. Roger (1982): Phys. Rev. Lett. **49**, 1804
 Baumann, K., R.U. Sengl (1984): *Die Deutungen der Quantentheorie* (Vieweg, Wiesbaden)
 Bell, J.S. (1964): "On the Einstein Podolsky Rosen Experiment", Physics **1**, 195, in K. Baumann, R.U. Sengl, op.cit., S. 193

- Bohm, D. (1952): "Vorschlag einer Deutung der Quantentheorie durch „verborgene“ Variable", in K. Baumann, R.U. Sexl, op.cit., S. 163
- Cramer, J.G. (1986): "The Transactional Interpretation of Quantum Mechanics", Rev. Mod Phys. **589**, 647
- d'Espagnat, B.(Nov. 1979): Scientific American, p. 158
- Gottfried, K. (1966): *Quantum Mechanics* (W.A. Benjamin, New York, Amsterdam) Kap. IV
- Heisenberg, W. (1930): *Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie* (Hirzel, Leipzig)
- Mermin, N.D. (April 1985): "Is the Moon There when Nobody Looks? Reality and the Quantum Theory", Physics Today, p. 38
- Mott, N.F. (1929): "The Wave Mechanics of α -Ray Tracks", Roy. Soc. Proc. **A124**, 375
- v. Neumann, J. (1981): *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* (Springer, Berlin, Heidelberg)
- Pauli, W.: „Prinzipien der Quantentheorie“, in *Handbuch der Physik* V/1 (Springer, Berlin, Heidelberg)
- Schiff, L.I.: *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw Hill, New York 1968), p. 335
- Schrödinger, E. (1935): „Die gegenwärtige Situation der Quantenmechanik“, in K. Baumann, R.U. Sexl, op.cit., S. 98
- Selleri, F. (1983): *Die Debatte um die Quantentheorie* (Vieweg, Wiesbaden)
- Wigner, E. (1963): "The Problem of Measurement", Am. J. Phys. **31**, 6
- Wigner, E. (1970): "On Hidden Variables and Quantum Mechanical Probabilities", Am. J. Physics **38**, 1005

Anhang

A. Mathematische Hilfsmittel zur Lösung linearer Differentialgleichungen

A.1 Fourier-Transformation

Sei $f(t)$ stetig, mit höchstens endlich vielen Unstetigkeitsstellen 1. Art (d.h. $f(t+0)$ und $f(t-0)$ existieren) und

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt |f(t)| < \infty \quad .$$

Dann existiert die Fourier-Transformierte

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} f(t) \quad , \quad (\text{A.1})$$

und deren Umkehrung ergibt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \tilde{f}(\omega) = \begin{cases} f(t) & \text{an Stetigkeitsstellen} \\ \frac{1}{2} (f(t+0) + f(t-0)) & \text{an den Unstetigkeitsstellen.} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

A.2 Delta-Funktion und Distributionen

Dieser Abschnitt soll ein heuristisches Verständnis der δ -Funktion und anderer mit ihr zusammenhängender Distributionen vermitteln und die wesentlichen Elemente der zugrundeliegenden mathematischen Theorie andeuten.

Definition einer „Testfunktion“ $F(x), G(x), \dots$: Alle Ableitungen existieren und verschwinden im Unendlichen stärker als jede Potenz von $1/|x|$, z.B.: $\exp\{-x^2\}$. Zur heuristischen Einführung der δ -Funktion gehen wir aus von (für beliebiges $F(x)$)

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega x} \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{i\omega x'} F(x') \quad ,$$

und vertauschen die Reihenfolge der Integrationen, ohne die Zulässigkeit dieser

Operation zu untersuchen:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' F(x') \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega(x'-x)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx' F(x') \delta(x' - x) .$$

Daraus lesen wir ab

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega(x'-x)} = \delta(x' - x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x' \neq x \\ \infty & \text{für } x' = x \end{cases} . \quad (\text{A.3})$$

Diese „Funktion“ von x' hat also die Eigenschaft, für alle $x' \neq x$ zu verschwinden und für $x' = x$ den Wert Unendlich anzunehmen, wie in Abb. A.1 schematisch dargestellt. Sie stellt also für Integrale das Analogon dar zum Kronecker- δ für Summen

$$\sum_{n'} K_{n'} \delta_{n,n'} = K_n .$$

Die Diracsche δ -Funktion ist keine Funktion im üblichen Sinn. Um ihr einen präzisen Sinn zu geben, betrachten wir statt des obigen Integrals (A.3) eines, das existiert. Wir können entweder die Grenzen des Integrals nur bis zu einem endlichen Wert gehen lassen oder eine im Unendlichen abfallende Gewichtsfunktion einführen. Demgemäß definieren wir die durch n parameterisierte Funktionenfolge

$$\delta_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \exp \left\{ i\omega x - \frac{1}{n} |\omega| \right\} = \frac{1}{\pi} \frac{1/n}{x^2 + (1/n)^2} \quad (\text{A.4a})$$

mit folgenden Eigenschaften:

$$(I) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \delta_n(x) = \begin{cases} \infty & \text{für } x = 0 \\ 0 & \text{für } x \neq 0 \end{cases} \quad (\text{A.4b})$$

$$(II) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-a}^b dx \delta_n(x) G(x) = G(0) . \quad (\text{A.4c})$$

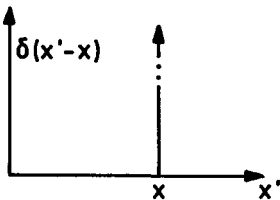


Abb. A.1. Zur δ -Funktion, schematische Darstellung zu (A.3)

Beweis von II:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-an}^{bn} dy \frac{1/\pi}{y^2 + 1} G\left(\frac{y}{n}\right) = G(0) \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1/\pi}{y^2 + 1} = G(0) .$$

Wir definieren daher die δ -Funktion (Distribution) durch

$$\int_{-a}^b dx \delta(x)G(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-a}^b dx \delta_n(x)G(x) . \quad (\text{A.5})$$

Diese Definition legt folgende Verallgemeinerung nahe.

Gegeben sei eine Funktionenfolge $d_n(x)$, deren Limes für $n \rightarrow \infty$ nicht notwendigerweise eine Funktion im üblichen Sinn ergibt. Es existiere

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int dx d_n(x)G(x)$$

für jedes G . Dann definiert man die Distribution $d(x)$ über

$$\int dx d(x)G(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int dx d_n(x)G(x) . \quad (\text{A.6})$$

Die Verallgemeinerung (A.6) gestattet es, weitere wichtige Definitionen für Distributionen einzuführen.

i) Definition der Gleichheit zweier Distributionen: Zwei Distributionen sind gleich

$$a(x) = b(x) , \quad (\text{A.7a})$$

wenn $\int dx a(x)G(x) = \int dx b(x)G(x)$ für jedes $G(x)$.

ii) Definition der Summe zweier Distributionen:

$$c(x) = a(x) + b(x) \quad (\text{A.7b})$$

$c(x)$ ist definiert durch $c_n(x) = a_n(x) + b_n(x)$.

iii) Definition der Multiplikation einer Distribution mit einer Funktion $F(x)$:

$$d(x)F(x) \text{ ist definiert durch } d_n(x)F(x) . \quad (\text{A.7c})$$

iv) Definition einer affinen Transformation:

$$d(\alpha x + \beta) \text{ ist definiert durch } d_n(\alpha x + \beta) . \quad (\text{A.7d})$$

v) Definition der Ableitung einer Distribution:

$$d'(x) \text{ ist definiert durch } d'_n(x) . \quad (\text{A.7e})$$

Aus diesen Definitionen ergibt sich, daß für Distributionen die gleichen linearen Rechenoperationen gelten wie für gewöhnliche Funktionen. Es ist nicht

möglich, auf natürliche Weise das Produkt zweier beliebiger Distributionen zu definieren.

Eigenschaften der δ -Funktion:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) F(x) = F(x_0) \quad (\text{A.8})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta'(x) F(x) = -F'(0) \quad (\text{A.9})$$

$$\delta(x) F(x) = \delta(x) F(0) \quad (\text{A.10})$$

$$\delta(xa) = \frac{1}{|a|} \delta(x) \quad . \quad (\text{A.11})$$

Anmerkung: Beweis von (A.11):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(xa) F(x) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta_n(xa) F(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta_n(x|a|) F(x) \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{|a|} \int_{-\infty}^{\infty} dy \delta_n(y) F\left(\frac{y}{|a|}\right) = \frac{1}{|a|} F(0) \quad . \end{aligned}$$

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|} \delta(x - x_i) \quad , \quad x_i \text{ einfache Nullstellen von } f \quad . \quad (\text{A.12})$$

Aus (A.10) und (A.11) folgen

$$x\delta(x) = x^2\delta(x) = \dots = 0 \quad (\text{A.13})$$

$$\delta(-x) = \delta(x) \quad . \quad (\text{A.14})$$

Fourier-Transformierte der δ -Funktion:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\omega x} \delta(x) = 1 \quad . \quad (\text{A.15})$$

Dreidimensionale δ -Funktion:

$$\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \delta(x_1 - x'_1) \delta(x_2 - x'_2) \delta(x_3 - x'_3) \quad . \quad (\text{A.16a})$$

In Kugelkoordinaten:

$$\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \frac{1}{r^2} \delta(r - r') \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta') \delta(\varphi - \varphi') \quad . \quad (\text{A.16b})$$

Sprungfunktion (Stufenfunktion):

$$\begin{aligned}\Theta_n(x) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} nx \\ \Theta'_n(x) &= \delta_n(x) \\ \rightarrow \Theta'(x) &= \delta(x) \quad .\end{aligned}\tag{A.17}$$

Andere Folgen, die ebenfalls die δ -Funktion repräsentieren:

$$\delta_n(x) = \frac{1}{\pi x} \sin nx = \int_{-n}^n \frac{dk}{2\pi} e^{ikx}\tag{A.18}$$

$$\delta_n(x) = \sqrt{\frac{n^2}{\pi}} e^{-n^2 x^2} \quad .\tag{A.19}$$

Definiert eine Folge $d_n(x)$ eine Distribution $d(x)$, dann schreibt man dafür auch in symbolischer Form:

$$d(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} d_n(x) \quad .$$

Integraldarstellungen

Wir beschließen diesen Abschnitt mit der Angabe einiger Integraldarstellungen für $\delta(x)$ und verwandte Distributionen:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx}\tag{A.20}$$

$$\Theta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{e^{ikx}}{k - i\varepsilon} \quad .\tag{A.21}$$

Wir definieren noch die Distributionen

$$\delta_+(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dk e^{ikx}\tag{A.22a}$$

$$\delta_-(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 dk e^{ikx} \quad .\tag{A.22b}$$

Diese können auch in der Gestalt

$$\delta_{\pm}(x) = \mp \frac{1}{2\pi i} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon}\tag{A.23}$$

dargestellt werden. Des weiteren gilt

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad , \quad (\text{A.24})$$

worin P den Cauchyschen Hauptwert bedeutet,

$$P \int \frac{1}{x} G(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{-\varepsilon} + \int_{\varepsilon}^{\infty} \right) dx \frac{1}{x} G(x) \quad . \quad (\text{A.25})$$

Die Distributionen δ_{\pm} haben die Eigenschaften

$$\delta_{\pm}(-x) = \delta_{\mp}(x) \quad (\text{A.26})$$

$$x\delta_{\pm}(x) = \mp \frac{1}{2\pi i} \quad (\text{A.27})$$

$$\delta_{+}(x) + \delta_{-}(x) = \delta(x) \quad (\text{A.28})$$

$$\delta_{+}(x) - \delta_{-}(x) = \frac{i}{\pi} P \frac{1}{x} \quad . \quad (\text{A.29})$$

A.3 Greensche Funktionen

Ausgehend von einem linearen Differentialoperator D und einer Funktion $f(x)$ stellen wir die lineare inhomogene Differentialgleichung

$$D\psi(x) = f(x) \quad (\text{A.30})$$

für $\psi(x)$ auf.

Falls als Inhomogenität eine δ -Distribution an der Stelle x' eingesetzt wird, ergibt sich

$$DG(x, x') = \delta(x - x') \quad . \quad (\text{A.31})$$

$G(x, x')$ heißt Greensche Funktion des Differentialoperators D . Für translationsinvariantes D ist $G(x, x') = G(x - x')$.

Mit Hilfe der Greenschen Funktion ergibt sich als allgemeine Lösung von (A.30)

$$\psi(x) = \psi_0(x) + \int dx' G(x, x') f(x') \quad , \quad (\text{A.32})$$

wobei $\psi_0(x)$ die allgemeine Lösung der homogenen Differentialgleichung

$$D\psi_0(x) = 0 \quad (\text{A.33})$$

ist. (A.32) enthält eine partikuläre Lösung der inhomogenen Differentialgleichung in Gestalt des zweiten Terms, die nicht an eine spezielle Form der Inhomogenität $f(x)$ der Differentialgleichung (A.30) gebunden ist. Ein großer

Vorzug der Greenschen Funktion besteht darin, daß diese, wenn sie einmal aus (A.31) bestimmt ist, die Berechnung einer partikulären Lösung für beliebige Inhomogenitäten gestattet.

In der Streutheorie benötigen wir die Greensche Funktion der Wellengleichung

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2)G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad . \quad (\text{A.34})$$

Für die Fourier-Transformierte von $G(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$

$$\tilde{G}(\mathbf{q}) = \int d^3y e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{y}} G(\mathbf{y}) \quad (\text{A.35})$$

ergibt sich aus (A.34)

$$(-q^2 + k^2)\tilde{G}(\mathbf{q}) = 1 \quad . \quad (\text{A.36})$$

Aus der Umkehrung von (A.35) und aus (A.36) erhält man zunächst für die Greensche Funktion

$$G(\mathbf{y}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{y}} \frac{1}{-q^2 + k^2} \quad . \quad (\text{A.37})$$

Allerdings existiert das Integral in (A.37) wegen der Pole bei $\pm k$ nicht ($k > 0$). Um ein wohldefiniertes Integral zu erhalten, müssen wir die Pole infinitesimal von der reellen Achse wegschieben

$$G_{\pm}(\mathbf{x}) = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}}{q^2 - k^2 \mp i\varepsilon} \quad . \quad (\text{A.38})$$

Im Integranden von G_+ sind die Pole an den Stellen $q = \pm(k + i\varepsilon/2k)$ und von G_- an den Stellen $q = \pm(k - i\varepsilon/2k)$. Daraus sieht man, daß die Verschiebung der Pole von G_+ im Limes $\varepsilon \rightarrow 0$ äquivalent der Deformation des Integrationsweges längs der reellen Achse in Abb. 18.2 ist. Es folgt nach Ausführung der Winkelintegrationen

$$G_{\pm}(\mathbf{x}) = - \frac{1}{4\pi^2 i r} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{q e^{iqr}}{q^2 - k^2 \mp i\varepsilon} \quad . \quad (\text{A.39})$$

Da $r = |\mathbf{x}| > 0$, kann der Integrationsweg durch einen unendlichen Halbkreis in der oberen Halbebene ergänzt werden, so daß sich mit Hilfe des Residuensatzes

$$G_{\pm}(\mathbf{x}) = - \frac{e^{\pm ikr}}{4\pi r} \quad (\text{A.40})$$

ergibt. G_+ heißt *retardierte Green-Funktion*. Die Lösung (A.32) setzt sich hierfür aus einer freien Lösung der Wellengleichung und einer auslaufenden Kugelwelle zusammen.

G_- heißt *avancierte Green-Funktion*. Die Lösung (A.32) setzt sich dann aus einer freien Lösung der Wellengleichung und einer einlaufenden Kugelwelle zusammen.

B. Kanonischer und kinetischer Impuls

In diesem Anhang stellen wir einige Formeln aus der klassischen Mechanik geladener Teilchen im elektromagnetischen Feld zusammen.

Zunächst erinnern wir daran, daß die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) \quad (\text{B.1})$$

die klassischen Bewegungsgleichungen (B.3) ergibt. Dazu berechnen wir (man beachte die Summenkonvention!)

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} \left(p_i - \frac{e}{c} A_i(\mathbf{x}, t) \right) \quad (\text{B.2a})$$

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{1}{m} \left(p_j - \frac{e}{c} A_j(\mathbf{x}, t) \right) \left(-\frac{e}{c} A_{j,i} \right) - e\Phi_{,i} \\ &= \dot{x}_j \frac{e}{c} A_{j,i} - e\Phi_{,i} \end{aligned} \quad (\text{B.2b})$$

mit $f_{,i} \equiv \partial f / \partial x_i$. Aus (B.2a,b) folgt die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x}_i = \dot{p}_i - \frac{e}{c} A_{i,j} \dot{x}_j - \frac{e}{c} \dot{A}_i = \frac{e}{c} \dot{x}_j A_{j,i} - e\Phi_{,i} - \frac{e}{c} A_{i,j} \dot{x}_j - \frac{e}{c} \dot{A}_i \quad ,$$

also

$$m\ddot{x}_i = \left(\frac{e}{c} \dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B} + e\mathbf{E} \right)_i \quad . \quad (\text{B.3})$$

Hier haben wir noch

$$(\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B})_i = \varepsilon_{ijk} \dot{x}_j \varepsilon_{krs} A_{s,r} = \dot{x}_j (A_{j,i} - A_{i,j}) \quad \text{und}$$

$$(\text{rot } \mathbf{A})_k = B_k \quad \text{und} \quad \mathbf{E} = -\text{grad } \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

benützt.

Man nennt \mathbf{p} den kanonischen Impuls und $m\dot{\mathbf{x}}$ aus (B.2a) den kinetischen Impuls.

Aus (B.1) und (B.2) erhalten wir die Lagrange-Funktion

$$\begin{aligned} L &= \mathbf{p}\dot{\mathbf{x}} - H = m\dot{\mathbf{x}}^2 + \frac{e}{c} \mathbf{A}\dot{\mathbf{x}} - \frac{m}{2} \dot{\mathbf{x}}^2 - e\Phi \\ L &= \frac{m}{2} \dot{\mathbf{x}}^2 + \frac{e}{c} \mathbf{A}\dot{\mathbf{x}} - e\Phi \quad . \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Auch über die Lagrange-Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{x}}$$

erhält man mit

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} = m\dot{\mathbf{x}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad , \quad \left(\frac{\partial L}{\partial \mathbf{x}} \right)_i = \frac{e}{c} \dot{x}_j A_{j,i} - e\Phi_{,i} \quad \text{und}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} \right)_i = m\ddot{x}_i + \frac{e}{c} A_{i,j} \dot{x}_j + \frac{e}{c} \dot{A}_i \quad \text{wieder}$$

$$m\ddot{\mathbf{x}} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B} \quad ,$$

die Newtonsche Gleichung mit der Lorentz-Kraft.

C. Algebraische Bestimmung der Bahndrehimpulseigenfunktionen

Wir bestimmen nun die Bahndrehimpulseigenfunktionen algebraisch. Dazu definieren wir

$$x_{\pm} = x \pm iy \quad . \quad (\text{C.1})$$

Es gelten die folgenden Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [L_z, x_{\pm}] &= \pm \hbar x_{\pm}, \quad [L_{\pm}, x_{\pm}] = 0 \quad , \quad [L_{\pm}, x_{\mp}] = \pm 2\hbar z \\ [L^2, x_{\pm}] &= L_z \hbar x_{\pm} + \hbar x_{\pm} L_z + \hbar^2 x_{\pm} - 2\hbar z L_{\pm} \\ &= 2\hbar x_{\pm} L_z + 2\hbar^2 x_{\pm} - 2\hbar z L_{\pm} \quad , \end{aligned} \quad (\text{C.2a})$$

wobei

$$\mathbf{L}^2 = L_z^2 + \hbar L_z + L_- L_+ \quad (\text{C.2b})$$

verwendet wurde.

Aus (C.2a) und (C.2b) und den ebenfalls algebraisch gezeigten Relationen (5.2.4) und (5.2.5) folgen

$$L_z x_+ |l, l\rangle = x_+ L_z |l, l\rangle + \hbar x_+ |l, l\rangle = \hbar(l+1) x_+ |l, l\rangle \quad \text{und} \quad (\text{C.3a})$$

$$\begin{aligned} L^2 x_+ |l, l\rangle &= \hbar^2 l(l+1) x_+ |l, l\rangle + 2\hbar^2 (l+1) x_+ |l, l\rangle \\ &= \hbar^2 (l+1)(l+2) x_+ |l, l\rangle \quad . \end{aligned} \quad (\text{C.3b})$$

x_+ ist also der Leiteroperator für die Zustände $|l, l\rangle$:

$$x_+ |l, l\rangle = N |l+1, l+1\rangle \quad . \quad (\text{C.4})$$

Deshalb können die Drehimpulseigenzustände folgendermaßen dargestellt werden:

$$|l, m\rangle = N' L_-^{l-m} (x_+)^l |0, 0\rangle \quad . \quad (\text{C.5})$$

N und N' in (C.4) und (C.5) sind Konstanten. Da $\mathbf{L}|0, 0\rangle = 0$ ist, folgt (vgl. (5.4))

$$\langle \mathbf{x} | U_{\delta\varphi} |0, 0\rangle = \langle U_{\delta\varphi}^{-1} \mathbf{x} |0, 0\rangle = \langle \mathbf{x} |0, 0\rangle \quad ,$$

also hängt

$$\psi_{00}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} |0, 0\rangle \quad (\text{C.6})$$

nicht von den Polarwinkeln ϑ , φ ab. Die Norm von $|0, 0\rangle$

$$\langle 0, 0 |0, 0\rangle = \int d\Omega \langle 0, 0 | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} |0, 0\rangle$$

ist 1 für

$$\psi_{00}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad . \quad (\text{C.7})$$

Die Norm des Zustandes $|l, l\rangle \sim (x_+/r)^l |0, 0\rangle$, dessen Ortsdarstellung

$$\langle x | \left(\frac{x_+}{r} \right)^l |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sin^l \vartheta e^{il\varphi}$$

lautet, ergibt sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \langle 0, 0 | \left(\frac{x_-}{r} \right)^l \left(\frac{x_+}{r} \right)^l |0, 0\rangle &= \langle 0, 0 | \left(\frac{x^2 + y^2}{r^2} \right)^l |0, 0\rangle = \langle 0, 0 | \left(1 - \frac{z^2}{r^2} \right)^l |0, 0\rangle \\ &= \langle 0, 0 | \sin^{2l} \vartheta |0, 0\rangle \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \frac{1}{4\pi} \sin^{2l} \vartheta \\ &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \vartheta) \sin^{2l} \vartheta = I_l \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_l &= \int_0^1 d\eta (1 - \eta^2)^l = -l \eta (1 - \eta^2)^{l-1} \Big|_0^1 + 2l \int_0^1 d\eta \eta (1 - \eta^2)^{l-1} \\ &= -2l \eta (1 - \eta^2)^{l-1} \Big|_0^1 - 2l I_l + 2l I_{l-1} \quad . \end{aligned}$$

$$I_l = \frac{2l}{2l+1} I_{l-1} = \frac{2l}{2l+1} \frac{2(l-1)}{2(l-1)+1} \cdots \frac{2 \cdot 2}{4+1} I_1$$

$$= \frac{2l(2l-2)\dots 2}{(2l+1)(2l-1)\dots 3} = \frac{2^{2l}(l!)^2}{(2l+1)!}$$

$$I_1 = \int_0^1 d\eta(1-\eta^2) = \eta - \frac{1}{3}\eta^3 \Big|_0^1 = \frac{2}{3}$$

Also ergibt sich

$$\psi_{ll}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi I_l}} \sin^l \vartheta e^{il\varphi} \quad (\text{C.8})$$

und die Definition der Kugelfunktion

$$Y_{ll}(\vartheta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \frac{1}{2^l l!} \sin^l \vartheta e^{il\varphi} \quad (\text{C.9})$$

$Y_{ll}(\vartheta, \varphi)$ kann auch direkt aus den Gleichungen

$$L_z Y_{ll} = \hbar l Y_{ll} \quad \text{und} \quad L_+ Y_{ll} = 0 = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{il\varphi} f(\varphi)$$

gefunden werden. Aus der ersten folgt

$$Y_{ll} = e^{il\varphi} f(\vartheta)$$

und aus der zweiten

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} f(\vartheta) = -l \operatorname{ctg} \vartheta f(\vartheta)$$

$$\frac{df}{f} = l \operatorname{ctg} \vartheta d\vartheta$$

$$\log |f| = l \log \sin \vartheta + A$$

$$f = \alpha \sin^l \vartheta \quad \text{q.e.d.}$$

Die übrigen Eigenfunktionen ergeben sich durch Anwenden von L_- :

$$(L_-)^{l-m} |l, l\rangle = N' |l, m\rangle \quad (\text{C.10})$$

Zur Bestimmung von N' gehen wir aus von

$$L_- |l, m\rangle = \hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)} |l, m-1\rangle,$$

daraus folgt

$$\begin{aligned} (L_-)^{l-m}|l, l\rangle &= [(2l \cdot 1 \cdot (2l-1) \cdot 2 \dots (l+m+1)(l-m))]^{1/2} \hbar^{l-m}|l, m\rangle \\ &= \left(\frac{(2l)!(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{1/2} \hbar^{l-m}|l, m\rangle \quad \text{und} \end{aligned}$$

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} (L_-)^{l-m} Y_{ll}(\vartheta, \varphi) . \quad (\text{C.11})$$

Nun wenden wir den Operator L_- an

$$\begin{aligned} L_- f(\vartheta) e^{im\varphi} &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) f(\vartheta) e^{im\varphi} \\ &= e^{i(m-1)\varphi} (-1)(f'(\vartheta) + m \operatorname{ctg} \vartheta f) . \end{aligned}$$

Vergleichen wir dies mit

$$\frac{d}{d \cos \vartheta} (f \sin^m \vartheta) = -(f' + m f \operatorname{ctg} \vartheta) \sin^{m-1} \vartheta ,$$

sehen wir

$$L_- f(\vartheta) e^{im\varphi} = e^{i(m-1)\varphi} \sin^{1-m} \vartheta \frac{d(f \sin^m \vartheta)}{d \cos \vartheta} .$$

Die $(l-m)$ -fache Anwendung von L_- ergibt

$$(L_-)^{l-m} e^{il\varphi} \sin^l \vartheta = e^{im\varphi} \sin^{-m} \vartheta \frac{d^{l-m} \sin^{2l} \vartheta}{(d \cos \vartheta)^{l-m}} \quad \text{und} \quad (\text{C.12})$$

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{(l+m)!(2l+1)}{(l-m)!4\pi}} \frac{1}{2^l l!} e^{im\varphi} \sin^{-m} \vartheta \frac{d^{l-m} \sin^{2l} \vartheta}{(d \cos \vartheta)^{l-m}} \quad (\text{C.13})$$

$$\begin{aligned} &= (-1)^{l+m} \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{(l+m)!4\pi}} e^{im\varphi} \sin^m \vartheta \frac{d^{l+m} \sin^{2l} \vartheta}{(d \cos \vartheta)^{l+m}} \\ &\quad \text{für } m \geq 0 . \end{aligned} \quad (\text{C.13}')$$

Für $m < 0$ definiert man:

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}^*(\vartheta, \varphi) , \quad (\text{C.14})$$

was gegenüber dem sich direkt aus (C.13) nahelegenden Ausdruck den Faktor $(-1)^m$ enthält. Damit ist die algebraische Herleitung der Bahndrehimpulseigenfunktionen abgeschlossen.

Anmerkung: Beim Übergang von (C.13) zu der konventionellen Darstellung (C.13') haben wir benützt, daß die assoziierte Legendre-Funktion

$$P_l^m(\eta) = \frac{1}{2^l l!} (1-\eta^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d\eta^{l+m}} (\eta^2 - 1)^l \quad (\text{C.15})$$

die Identität

$$P_l^{-m} = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m \quad (\text{C.16})$$

erfüllt. Zu deren Herleitung bemerken wir, daß sowohl P_l^m wie auch P_l^{-m} für gerades l Polynome l . Grades in η sind und für ungerades l Polynome $(l-1)$. Grades sind, multipliziert mit $\sqrt{1-\eta^2}$. Des weiteren enthält die Differentialgleichung für P_l^m den Koeffizienten m nur quadratisch, deshalb ist P_l^{-m} ebenfalls Lösung und muß der regulären Ausgangslösung P_l^m proportional sein. Zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors vergleichen wir die höchsten Potenzen von η in den mit $(1-\eta^2)^{m/2}$ multiplizierten Ausdrücken von P_l^{-m} und P_l^m :

$$(1-\eta^2)^{m/2} P_l^{-m} = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l-m}(\eta^2-1)^l}{d\eta^{l-m}} = \frac{(2l)!}{2^l l!(l+m)!} \eta^{l+m} + \dots \quad \text{und}$$

$$(1-\eta^2)^{m/2} P_l^m = \frac{(1-\eta^2)^m}{2^l l!} \frac{d^{l+m}(\eta^2-1)^l}{d\eta^{l+m}} = \frac{(2l)!(-1)^m}{2^l l!(l-m)!} \eta^{l+m} + \dots ,$$

woraus sich (C.16) ergibt.

D. Tabellen und Periodensystem

Umrechnungsfaktoren:

1 eV	=	1.60219 × 10 ⁻¹⁹ J
1 N	=	10 ⁵ dyn
1 J	=	1 × 10 ⁷ erg
1 C	=	2.997925 × 10 ⁹ esu = 2.997925 × 10 ⁹ √dyn cm ²
1 K	≐	0.86171 × 10 ⁻⁴ eV
1 eV	≐	2.4180 × 10 ¹⁴ Hz ≐ 1.2399 × 10 ⁻⁴ cm
1 T	=	10 ⁴ Gauß (G)
1 Å	=	10 ⁻⁸ cm

Wichtige Konstanten

Größe	Symbol oder Formel		Zahlenwert und Einheit	
	in cgs	in SI	in cgs	in SI
	Darstellung		System	
Plancksches Wirkungsquantum	h		6.6262×10^{-27} erg s	6.6262×10^{-34} J s $\cong 4.1357 \times 10^{-15}$ eV s
	$h = h/2\pi$		1.0546×10^{-27} erg s	1.0546×10^{-34} J s $\cong 6.5822 \times 10^{-16}$ eV s
Elementarladung	e_0		4.80324×10^{-10} esu	1.60219×10^{-19} C
Vakuum-Lichtgeschwindigkeit	c		2.997925×10^{10} cm s ⁻¹	2.997925×10^8 m s ⁻¹
Atomare Masseneinheit (amu)	$\frac{1}{12} m_{C^{12}}$		1.66053×10^{-24} g	1.66053×10^{-27} kg $\cong 931.5$ MeV
Elektronenruhemasse	m_e		9.1096×10^{-28} g	9.1096×10^{-31} kg $\cong 5.4859 \times 10^{-4}$ amu
	$m_e c^2$			0.5110 MeV
Protonenruhemasse	m_p		1.6726×10^{-24} g	1.6726×10^{-27} kg $\cong 1.0072766$ amu
	$m_p c^2$			938.25 MeV
Neutronenruhemasse	m_n		1.6749×10^{-24} g	1.6749×10^{-27} kg $\cong 1.0086652$ amu
	$m_n c^2$			939.55 MeV
Massenverhältnis Proton: Elektron	m_p/m_e			1836.109
Massenverhältnis Neutron: Proton	m_n/m_p			1.0013786
Spezifische Elektronenladung	e_0/m_e		5.272759×10^{17} esu/g	1.758803×10^{11} C/kg
Klassischer Elektronenradius	$\frac{e_0^2}{m_e c^2}$			
	r_0	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e_0^2}{m_e c^2}$	2.8179×10^{-13} cm	2.8179×10^{-15} m

Compton-Wellenlänge des Elektrons	$\left\{ \begin{array}{l} h/m_e c \\ \hbar/m_e c \end{array} \right.$	λ_c	$h/m_e c$	2.4263×10^{-10} cm	2.4263×10^{-12} m
		λ_c	$\hbar/m_e c$	3.8616×10^{-11} cm	3.8616×10^{-13} m
Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante	$\frac{e_0^2}{\hbar c}$	α	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e_0^2}{\hbar c}$		$\frac{1}{137.036}$
Bohrscher Radius des Wasserstoffgrundzustandes	$\frac{\hbar^2}{m_e e_0^2}$	a_0	$4\pi\epsilon_0 \times \frac{\hbar^2}{m_e e_0^2}$	5.2918×10^{-9} cm	5.2918×10^{-11} m
Rydberg-Konstante (Grundzustandsenergie des Wasserstoffs)	$\frac{1}{2} m_e c^2 \times \alpha^2$	Ry	$\frac{1}{2} m_e c^2 \times \alpha^2$	2.1799×10^{-11} erg	2.1799×10^{-18} J $\hat{=}$ 13.6058 eV
Bohrsches Magneton	$\frac{e_0 \hbar}{2m_e c}$	μ_B	$\frac{e_0 \hbar}{2m_e}$	9.2741×10^{-21} erg G^{-1}	9.2741×10^{-24} J T^{-1}
Kernmagneton	$\frac{e_0 \hbar}{2m_p c}$	μ_K	$\frac{e_0 \hbar}{2m_p}$	5.0509×10^{-24} erg G^{-1}	5.0509×10^{-27} J T^{-1}
Magnetmoment des Elektrons	$\left\{ \right.$	μ_e		9.2848×10^{-21} erg G^{-1}	9.2848×10^{-24} J T^{-1}
					$= 1.00115964 \mu_B$
Magnetmoment des Protons	$\left. \right\}$	μ_p		1.41062×10^{-23} erg G^{-1}	1.41062×10^{-26} J T^{-1}
				$= 2.7928 \mu_K$	
Gravitationskonstante		G		6.6732×10^{-8} dyn $cm^2 g^{-2}$	6.6732×10^{-11} N $m^3 kg^{-2}$
Standard-Fallbeschleunigung		g		9.80665×10^2 cm s^{-2}	9.80665 m s^{-2}
Induktionskonstante			μ_0		$4\pi \times 10^{-7}$ N $A^{-2} = 1.2566 \times 10^{-6}$ N A^{-2}
Influenzkonstante			$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$		8.85418×10^{-12} C ² $m^{-2} N^{-1}$
Boltzmann-Konstante		k_B	$1/(4\pi\epsilon_0)$		8.98755×10^9 N $m^2 C^{-2}$

Periodensystem (aus G. P.-ym: *Lectures on Quantum Mechanics* (W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam 1969) S. 452)

Alkali-metalle		Edel-gase										Chalko- gene		Halo- gene																									
I	H ¹ 1s 2S _{1/2}	Erd-alkali-metalle	Element Z Grundzustandskonfiguration Grundzustand 2S+1L _J										Edel-metalle		Chalko- gene		Halo- gene																						
II	Li ³ 1s ² 2s 2S _{1/2}	Be ⁴ 1s ² 2s ² 1S ₀	V ²³ 4s ² 3d ³ 4F _{3/2}	Ti ²² 4s ² 3d 3F ₂	Sc ²¹ 4s ² 3d 2D _{3/2}	K ¹⁹ 4s 2S _{1/2}	Ca ²⁰ 4s ² 1S ₀	Cr ²⁴ 4s ³ 3d ⁵ 7S ₃	Mn ²⁵ 4s ² 3d ⁵ 6S _{5/2}	Fe ²⁶ 4s ² 3d ⁶ 5D ₄	Cu ²⁹ 4s ² 3d ¹⁰ 2S _{1/2}	Zn ³⁰ 4s ² 3d ¹⁰ 1S ₀	Ga ³¹ 4s ² 3d ¹⁰ 4p 2P _{1/2}	Al ¹³ 3s ² 3p 2P _{1/2}	Si ¹⁴ 3s ² 3p ² 3P ₀	P ¹⁵ 3s ² 3p ³ 4S _{3/2}	S ¹⁶ 3p ⁴ 3P ₂	Cl ¹⁷ 3p ⁵ 2P _{3/2}	Ar ¹⁸ 3s ² 3p ⁶ 1S ₀	Ne ¹⁰ 2p ⁶ 1S ₀	O ⁸ 2p ⁴ 3P ₂	N ⁷ 2p ³ 4S _{3/2}	F ⁹ 2p ⁵ 2P _{3/2}	He ² 1s ² 1S ₀															
III	Na ¹¹ 3s 2S _{1/2}	Mg ¹² 3s ² 1S ₀	V ²³ 4s ² 3d ³ 4F _{3/2}	Ti ²² 4s ² 3d 3F ₂	Sc ²¹ 4s ² 3d 2D _{3/2}	K ¹⁹ 4s 2S _{1/2}	Ca ²⁰ 4s ² 1S ₀	Cr ²⁴ 4s ³ 3d ⁵ 7S ₃	Mn ²⁵ 4s ² 3d ⁵ 6S _{5/2}	Fe ²⁶ 4s ² 3d ⁶ 5D ₄	Cu ²⁹ 4s ² 3d ¹⁰ 2S _{1/2}	Zn ³⁰ 4s ² 3d ¹⁰ 1S ₀	Ga ³¹ 4s ² 3d ¹⁰ 4p 2P _{1/2}	Al ¹³ 3s ² 3p 2P _{1/2}	Si ¹⁴ 3s ² 3p ² 3P ₀	P ¹⁵ 3s ² 3p ³ 4S _{3/2}	S ¹⁶ 3p ⁴ 3P ₂	Cl ¹⁷ 3p ⁵ 2P _{3/2}	Ar ¹⁸ 3s ² 3p ⁶ 1S ₀	Ne ¹⁰ 2p ⁶ 1S ₀	O ⁸ 2p ⁴ 3P ₂	N ⁷ 2p ³ 4S _{3/2}	F ⁹ 2p ⁵ 2P _{3/2}	He ² 1s ² 1S ₀															
IV	K ¹⁹ 4s 2S _{1/2}	Ca ²⁰ 4s ² 1S ₀	V ²³ 4s ² 3d ³ 4F _{3/2}	Ti ²² 4s ² 3d 3F ₂	Sc ²¹ 4s ² 3d 2D _{3/2}	K ¹⁹ 4s 2S _{1/2}	Ca ²⁰ 4s ² 1S ₀	Cr ²⁴ 4s ³ 3d ⁵ 7S ₃	Mn ²⁵ 4s ² 3d ⁵ 6S _{5/2}	Fe ²⁶ 4s ² 3d ⁶ 5D ₄	Cu ²⁹ 4s ² 3d ¹⁰ 2S _{1/2}	Zn ³⁰ 4s ² 3d ¹⁰ 1S ₀	Ga ³¹ 4s ² 3d ¹⁰ 4p 2P _{1/2}	Al ¹³ 3s ² 3p 2P _{1/2}	Si ¹⁴ 3s ² 3p ² 3P ₀	P ¹⁵ 3s ² 3p ³ 4S _{3/2}	S ¹⁶ 3p ⁴ 3P ₂	Cl ¹⁷ 3p ⁵ 2P _{3/2}	Ar ¹⁸ 3s ² 3p ⁶ 1S ₀	Ne ¹⁰ 2p ⁶ 1S ₀	O ⁸ 2p ⁴ 3P ₂	N ⁷ 2p ³ 4S _{3/2}	F ⁹ 2p ⁵ 2P _{3/2}	He ² 1s ² 1S ₀															
V	Rb ³⁷ 5s 2S _{1/2}	Sr ³⁸ 5s ² 1S ₀	Nb ⁴¹ 5s ⁴ 4d 6D _{5/2}	Zr ⁴⁰ 5s ² 4d 3F ₂	Y ³⁹ 5s ² 4d 2D _{3/2}	K ¹⁹ 4s 2S _{1/2}	Ca ²⁰ 4s ² 1S ₀	Cr ²⁴ 4s ³ 3d ⁵ 7S ₃	Mn ²⁵ 4s ² 3d ⁵ 6S _{5/2}	Fe ²⁶ 4s ² 3d ⁶ 5D ₄	Cu ²⁹ 4s ² 3d ¹⁰ 2S _{1/2}	Zn ³⁰ 4s ² 3d ¹⁰ 1S ₀	Ga ³¹ 4s ² 3d ¹⁰ 4p 2P _{1/2}	Al ¹³ 3s ² 3p 2P _{1/2}	Si ¹⁴ 3s ² 3p ² 3P ₀	P ¹⁵ 3s ² 3p ³ 4S _{3/2}	S ¹⁶ 3p ⁴ 3P ₂	Cl ¹⁷ 3p ⁵ 2P _{3/2}	Ar ¹⁸ 3s ² 3p ⁶ 1S ₀	Ne ¹⁰ 2p ⁶ 1S ₀	O ⁸ 2p ⁴ 3P ₂	N ⁷ 2p ³ 4S _{3/2}	F ⁹ 2p ⁵ 2P _{3/2}	He ² 1s ² 1S ₀															
VI	Cs ⁵⁵ 6s 2S _{1/2}	Ba ⁵⁶ 6s ² 1S ₀	Ta ⁷³ 6s ² 5d ³ 4F _{3/2}	Hf ⁷² 6s ² 5d 3F ₂	La ⁵⁷ 6s ² 5d 2D _{3/2}	K ¹⁹ 4s 2S _{1/2}	Ca ²⁰ 4s ² 1S ₀	Cr ²⁴ 4s ³ 3d ⁵ 7S ₃	Mn ²⁵ 4s ² 3d ⁵ 6S _{5/2}	Fe ²⁶ 4s ² 3d ⁶ 5D ₄	Cu ²⁹ 4s ² 3d ¹⁰ 2S _{1/2}	Zn ³⁰ 4s ² 3d ¹⁰ 1S ₀	Ga ³¹ 4s ² 3d ¹⁰ 4p 2P _{1/2}	Al ¹³ 3s ² 3p 2P _{1/2}	Si ¹⁴ 3s ² 3p ² 3P ₀	P ¹⁵ 3s ² 3p ³ 4S _{3/2}	S ¹⁶ 3p ⁴ 3P ₂	Cl ¹⁷ 3p ⁵ 2P _{3/2}	Ar ¹⁸ 3s ² 3p ⁶ 1S ₀	Ne ¹⁰ 2p ⁶ 1S ₀	O ⁸ 2p ⁴ 3P ₂	N ⁷ 2p ³ 4S _{3/2}	F ⁹ 2p ⁵ 2P _{3/2}	He ² 1s ² 1S ₀															
VII	Fr ⁸⁷ 7s 2S _{1/2}	Ra ⁸⁸ 7s ² 1S ₀	Ac ⁸⁹ 7s ² 6d 2D _{3/2}	La ⁵⁷ 6s ² 5d 2D _{3/2}	Ce ⁵⁸ 6s ² 5d 3H ₅	K ¹⁹ 4s 2S _{1/2}	Ca ²⁰ 4s ² 1S ₀	Cr ²⁴ 4s ³ 3d ⁵ 7S ₃	Mn ²⁵ 4s ² 3d ⁵ 6S _{5/2}	Fe ²⁶ 4s ² 3d ⁶ 5D ₄	Cu ²⁹ 4s ² 3d ¹⁰ 2S _{1/2}	Zn ³⁰ 4s ² 3d ¹⁰ 1S ₀	Ga ³¹ 4s ² 3d ¹⁰ 4p 2P _{1/2}	Al ¹³ 3s ² 3p 2P _{1/2}	Si ¹⁴ 3s ² 3p ² 3P ₀	P ¹⁵ 3s ² 3p ³ 4S _{3/2}	S ¹⁶ 3p ⁴ 3P ₂	Cl ¹⁷ 3p ⁵ 2P _{3/2}	Ar ¹⁸ 3s ² 3p ⁶ 1S ₀	Ne ¹⁰ 2p ⁶ 1S ₀	O ⁸ 2p ⁴ 3P ₂	N ⁷ 2p ³ 4S _{3/2}	F ⁹ 2p ⁵ 2P _{3/2}	He ² 1s ² 1S ₀															
Lanthanoide (Seltene Erden)	La ⁵⁷ 6s ² 5d 2D _{3/2}	Ce ⁵⁸ 6s ² 5d 3H ₅	Pr ⁵⁹ 6s ² 4f ³ 4I _{3/2}	Nd ⁶⁰ 6s ² 4f ⁴ 5I ₄	Pm ⁶¹ 6s ² 4f ⁵ 6H _{5/2}	Sm ⁶² 6s ² 4f ⁶ 7F ₀	Eu ⁶³ 6s ² 4f ⁷ 8S _{7/2}	Gd ⁶⁴ 6s ² 5d4f ⁷ 9D ₂	Tb ⁶⁵ 6s ² 5d4f ⁸ 6S _{5/2}	Dy ⁶⁶ 6s ² 4f ¹⁰ 6S _{5/2}	Ho ⁶⁷ 6s ² 4f ¹¹ 6S _{5/2}	Er ⁶⁸ 6s ² 4f ¹² 2F _{7/2}	Tm ⁶⁹ 6s ² 4f ¹³ 2F _{7/2}	Yb ⁷⁰ 6s ² 4f ¹⁴ 1S ₀	Lu ⁷¹ 6s ² 5d4f ¹⁴ 2D _{3/2}	La ⁵⁷ 6s ² 5d 2D _{3/2}	Ce ⁵⁸ 6s ² 5d 3H ₅	Pr ⁵⁹ 6s ² 4f ³ 4I _{3/2}	Nd ⁶⁰ 6s ² 4f ⁴ 5I ₄	Pm ⁶¹ 6s ² 4f ⁵ 6H _{5/2}	Sm ⁶² 6s ² 4f ⁶ 7F ₀	Eu ⁶³ 6s ² 4f ⁷ 8S _{7/2}	Gd ⁶⁴ 6s ² 5d4f ⁷ 9D ₂	Tb ⁶⁵ 6s ² 5d4f ⁸ 6S _{5/2}	Dy ⁶⁶ 6s ² 4f ¹⁰ 6S _{5/2}	Ho ⁶⁷ 6s ² 4f ¹¹ 6S _{5/2}	Er ⁶⁸ 6s ² 4f ¹² 2F _{7/2}	Tm ⁶⁹ 6s ² 4f ¹³ 2F _{7/2}	Yb ⁷⁰ 6s ² 4f ¹⁴ 1S ₀	Lu ⁷¹ 6s ² 5d4f ¹⁴ 2D _{3/2}									
Actinoide	Ac ⁸⁹ 7s ² 6d 2D _{3/2}	Th ⁹⁰ 7s ² 6d 2D _{3/2}	Pa ⁹¹ 6d5f ³ 5I ₆	U ⁹² 6d5f ² 5I ₆	Np ⁹³ 5f ⁶ 5I ₆	Pu ⁹⁴ 5f ⁶ 5I ₆	Am ⁹⁵ 5f ⁷ 8S _{7/2}	Cm ⁹⁶ 6d5f ⁷ 6S _{5/2}	Bk ⁹⁷ 5f ⁹ 5I ₆	Cf ⁹⁸ 5f ¹⁰ 5I ₆	Es ⁹⁹ 5f ¹¹ 5I ₆	Fm ¹⁰⁰ 5f ¹² 5I ₆	Mv ¹⁰¹ 5f ¹³ 5I ₆	Ac ⁸⁹ 7s ² 6d 2D _{3/2}	Th ⁹⁰ 7s ² 6d 2D _{3/2}	Pa ⁹¹ 6d5f ³ 5I ₆	U ⁹² 6d5f ² 5I ₆	Np ⁹³ 5f ⁶ 5I ₆	Pu ⁹⁴ 5f ⁶ 5I ₆	Am ⁹⁵ 5f ⁷ 8S _{7/2}	Cm ⁹⁶ 6d5f ⁷ 6S _{5/2}	Bk ⁹⁷ 5f ⁹ 5I ₆	Cf ⁹⁸ 5f ¹⁰ 5I ₆	Es ⁹⁹ 5f ¹¹ 5I ₆	Fm ¹⁰⁰ 5f ¹² 5I ₆	Mv ¹⁰¹ 5f ¹³ 5I ₆	Ac ⁸⁹ 7s ² 6d 2D _{3/2}	Th ⁹⁰ 7s ² 6d 2D _{3/2}	Pa ⁹¹ 6d5f ³ 5I ₆	U ⁹² 6d5f ² 5I ₆	Np ⁹³ 5f ⁶ 5I ₆	Pu ⁹⁴ 5f ⁶ 5I ₆	Am ⁹⁵ 5f ⁷ 8S _{7/2}	Cm ⁹⁶ 6d5f ⁷ 6S _{5/2}	Bk ⁹⁷ 5f ⁹ 5I ₆	Cf ⁹⁸ 5f ¹⁰ 5I ₆	Es ⁹⁹ 5f ¹¹ 5I ₆	Fm ¹⁰⁰ 5f ¹² 5I ₆	Mv ¹⁰¹ 5f ¹³ 5I ₆

Sachverzeichnis

- Abschirmung 214, 218
- Absorption 268ff, 301f
- Actinoide 225
- Adiabatische Näherung 243ff
- Aharonov-Bohm-Effekt 132ff
- Airy-Funktionen 185
- Alpha-Zerfall 60ff
- Anschlußbedingung 58f, 284
- Antikommutator 325
- Antiquark 81
- Atomkerne 283
- Atommodell
 - Rutherford 8
 - Thomson 8
- Atomphysik 9
- Atomradius 219
- Atomstruktur 199ff
- Atomtheorie 8ff, 199ff, 301
- Aufenthaltswahrscheinlichkeit 84
 - klassische 49
 - radiale 117
- Austauschterm 208, 211f, 218, 222, 248, 252
- Austrittsarbeit 4f
- Auswahlregeln 210f, 238, 273ff
- Axiome der Quantentheorie 37, 149, 327f

- Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten 100ff
- Bahndrehimpulsoperator 95
- Baker-Hausdorff-Formel 24
- Balmer-Formel 8f
- Balmer-Serie 119
- Baryon 200, 204
- Basis 92
- Basissystem 151, 346
- Bellsche Ungleichung 349ff
- Besetzungszahloperator 42
- Bessel-Funktionen 287f, 312
 - sphärische 278ff, 283, 287, 296
- Beugung 7f, 312
- Beugungsexperiment 11
- Bewegungsgleichung 13, 25, 27, 260, 263
- Bindung 254
- Bindungszustand 71, 73, 77, 110ff, 185, 247, 253, 280f, 320, 323f
- Bohrsche Postulate 9
- Bohrscher Radius 116, 123
- Bohrsches Magneton 130
- Bohr-Sommerfeld-Quantisierung 9, 186
- Boltzmann-Konstante 4

- Born-Oppenheimer-Näherung 245ff
- Bornsche Näherung 300f, 314
- Bose-Einstein-Kondensation 204
- Bose-Einstein-Statistik 200
- Bose-Sektor 318, 325
- Boson 162, 200f
- Breit-Wigner-Formel 79, 82, 306
- de Broglie-Wellenlänge 7

- Clebsch-Gordan-Koeffizienten 175ff
- Compton-Effekt 6f
- Compton-Wellenlänge 6, 122
- Cooper-Paare 64, 136
- Coulomb-Barriere 62, 81
- Coulomb-Potential 112ff, 314, 321ff
 - gebundene Zustände 112ff, 116
- Coulomb-Wellenfunktion 116, 283, 314

- Darwin-Term 193ff
- Davison-Germer-Versuch 7
- Determinismus 327ff
- Deuterium 63
- Diagonalmatrix 32
- Diamagnetismus 128
- Dichte-Matrix 329ff
- Dipolmoment 240f, 256
- Dipolstrahlung 210, 272ff
- Dirac-Darstellung 263
- Dirac-Gleichung 1, 189
- Dirac-Notation 145
- Diracsche Delta-Distribution 35, 52, 266
- Distribution 353ff
- Doppelspalt 11
- Drehimpuls 95ff
- Drehimpulsaddition 169ff
- Drehimpulsquantenzahl 114, 323
- Drehimpulsquantisierung 10, 98ff
- Drehimpulsvertauschungsrelationen 95
- Drehimpulszustände 101ff, 295, 361ff
- Drehung im Ortsraum 95ff
- Drehung im Spinraum 335
- Dualität 7
- Durchgangsamplitude 78
- Durchlässigkeitskoeffizient 59

- Ehrenfestsche Adiabatenhypothese 9
- Ehrenfestsches Theorem 26ff, 54
- Eichtransformation 131
- Eichung, transversale 269

- Eigenfunktion 31, 45, 50, 69
 - gemeinsame 90ff
 - radiale 295
- Eigenwert 31, 316ff, 330ff
 - physikalische Bedeutung 33f
- Eigenwertgleichung 30ff
- Eigenzustand 34, 44, 316ff
- Einheitsoperator 22
- Einstein-Podolski-Rosen-Argument 347ff
- Eisengruppe 225
- Elektrische Stromdichte 268
- Elektrodynamik 2, 10
- Elektromagnetische Übergänge 272ff
- Elektron 4ff, 8ff, 201
- Elektron-Elektron-Wechselwirkung 207ff
- Elektronenemission 5, 60, 64
- Elektronen im Magnetfeld 137f, 156ff
- Elementarladung 8, 366
- Elementarteilchen 81, 200f
- Energiedichte 5
- Energieeigenwert 35, 65
- Energieeigenzustand 46
- Energiemessung 88
- Energieniveau 8ff, 317
- Energiestromdichte 5
- Energieunschärfe 87ff, 267
- Energie-Zeit-Unschärfe 87ff
- Entartung 32, 120, 175, 282
- Entwicklung nach Eigenfunktionen 32f, 143
- Erhaltungssätze 155
- Erwartungswert 27, 331, 333, 337
- Erzeugungsoperator 45, 269f

- Feinstruktur 123, 189ff
- Feinstrukturaufspaltung 193ff
- Feinstrukturkonstante 116, 190
- Feld, elektromagnetisches 360f
- Fermi-Dirac-Statistik 200
- Fermi-Energie 203
- Fermi-Impuls 203
- Fermi-Kugel 203
- Fermion 162, 200, 283
- Fermi-Sektor 318, 325
- Flußquantisierung 136f
- Fourier-Transformation 353
- Franck-Hertz-Versuch 9
- Funktion, charakteristische 34
- Funktionalableitung 215

- Gauss'scher Integralsatz 14, 29
- Gauss'sches Integral 15
- Gauss-Verteilung 16
- Geiger-Nutall-Regel 63
- Gesamtdrehimpuls 169
- Gesamtheit
 - gemischte 329ff
 - reine 329ff
- Gesamtspin 197

- Gluonen 200
- Goldene Regel 264ff
- Greensche Funktion 290f, 358ff
 - avancierte 360
 - retardierte 291, 359
- Grundzustand 203, 315f
- Grundzustandsenergie 47, 315
- Gruppengeschwindigkeit 16, 38
- Gyromagnetisches Verhältnis 161

- Hadronen 81f, 200
- Halbwertsbreite 17
- Halbwertszeit 62
- Hamilton-Funktion 25, 41
- Hamilton-Operator 25, 41, 315f
- Hankel-Funktionen, sphärische 279f
- Hartree-Fock-Näherung 213, 216ff
- Hartree-Näherung 213, 214ff
- Hauptquantenzahl 114, 323f
- Heisenberg-Darstellung 153ff, 259ff, 334
- Heisenberg-Mikroskop 19, 329
- Heisenberg-Operator 260f
- Heisenbergsche Bewegungsgleichung 260
- Heisenbergsche Unschärferelation 86
- Heitler-London-Methode 250, 251ff
- Helium 205ff
- Helizität 274
- Hermite-Polynome 41, 46f
- Hermitizität 23
- Hertzscher Dipol 8
- Hohlraumstrahlung 3f
- Homöopolare Bindung 253
- Hundsche Regeln 223, 227ff
- Hyperfeinstruktur 124, 196ff
- Hyperfeinwechselwirkung 197
- H₂⁺ Molekül 247ff
- H₂ Molekül 249ff

- Identische Teilchen 199f
- Impuls 17ff, 20f, 24
 - kanonischer 131, 360f
 - kinetischer 131, 360f
- Impulsdarstellung 150
- Impulseigenfunktionen 35, 142
- Impulsmittelwert 19f
- Impulsoperator 21
- Impulsunschärfe 19, 39
- Indeterminismus 328, 347
- Integraldarstellung 357f
- Interferenz 7, 12f, 39, 76, 313
- Interferenzstrom 299
- Interferenzterm 12, 297, 299, 337
- Ionische Bindung 254
- Ionisierungsenergie 206, 216, 218, 226

- j*-*j* Kopplung 229
- Josephson-Effekt 64, 135f
- Jost-Funktionen 308, 310

- Kastenpotential, sphärisch symmetrisches 277, 281, 307
 Kathodenstrahl 8
 Kausalität 327ff
 Kern 61, 284
 Kernkräfte 61
 Kernmagneton 167
 Kernphysik 81, 277
 Kernspin 196
 Knoten 47, 73
 Knotenzahl 66ff, 283
 Kombinationsprinzip, Ritzsches 119
 Kommutator 22, 28, 32, 42, 316
 Konfiguration 224
 Konjugation 70
 Kontinuierliches Spektrum 8, 35f
 Kontinuitätsgleichung 29, 55
 Kontinuumszustand 39f, 284, 318
 Korrespondenzprinzip 24f
 Kovalente Bindung 253
 Kronecker-Symbol 35, 354
K-Schale 117
 Kugel, harte 303f, 312f, 314
 Kugelfunktionen 101, 103, 285ff, 295ff, 363ff
 Kugelwelle 285, 291, 296, 359f
- Laborsystem 313f
 Lagrange-Funktion 360f
 Laguerre-Polynome 115
 — zugeordnete 115f
 Lamb-Verschiebung 124, 196
 Landau-Diamagnetismus 129
 Landau-Niveaus 138
 Landé-Faktor 166
 Lanthanoide 225
 Larmor-Energie 345
 Larmor-Frequenz 129
 Lebensdauer 81, 89, 271
 Legendre-Funktion, assoziierte 102
 Legendre-Polynome 102, 286
 Leiteroperatoren 315ff, 361, 364
 Lenzscher Vektor 119
 Lepton 200f
 Levinson-Theorem 309f
 Lorentz-Kraft 361
 Lorentz-Kurve 76, 79
L-Schale 117
LS-Kopplung 189, 191f, 209, 227, 228
 Lyman-Serie 119
 L^2 -Raum 21
- Magnetfeld, inhomogenes 10, 338
 Magnetisches Moment 10, 166, 196, 338
 Masse, reduzierte 313
 Matrix, hermitesche 32, 139
 Matrixdarstellung 317, 325, 336
 Matricelement 260
 Matrizenmechanik 9
 Mechanik, klassische 2, 26, 328, 339, 360
- Mehrteilchensysteme 26, 152f, 199ff, 219ff
 Meson 200, 204
 Meßgröße 25, 31
 Meßprozeß 35, 327ff
 Messung, ideale 35, 37, 328
 Metallische Bindung 254
 Millikan-Versuch 8
 Mittelwert 16, 25, 37, 327
 Molekül-Bahn-Theorie 250f
 Moleküle 243ff
 Momente einer Wahrscheinlichkeitsverteilung 33f
M-Schale 117
 Multiplett 176, 201
 Multipolübergänge 272f
- Neumann-Funktionen, sphärische 279
 Von-Neumann-Gleichung 333f
 Neumann-Reihe 263
 Neutron 283f
 Nicht-Kommutativität 327
 Niederenergie-Streuung 304, 308ff
 Normierbarkeit 30, 39f, 64, 280, 326
 Normierung 13, 317f, 341
 — zeitliche Unabhängigkeit 30
 Normierungsvolumen 40
 Nukleon 283f
 Nulloperator 22
 Nullpunktschwankungen 48, 196
 Nullpunktenergie 47f
- Observable 26, 31, 37, 327ff
 Operator 21ff
 — adjungierter 23, 149
 — Dipol 272
 — Erzeugungs- 269
 — Heisenbergbild 260
 — hermitescher 23, 37, 327, 331
 — linearer 21
 — Matrixdarstellung 139, 142
 — Schrödingerbild 260
 — selbstadjungierter 23
 — unitärer 326
 — Wechselwirkungsbild 263
 Operatoren, kommutierende 90ff
 Orbital 104f, 224
 Orthogonalisierungsverfahren 91
 Orthogonalitätsrelation 32, 35, 47, 286f
 Orthohelium 207
 Orthornormalsystem, vollständiges 32, 40, 148
 Ortsbestimmung 19
 Ortsdarstellung 150, 362
 Ortseigenfunktion 36, 142
 Orts-Impuls-Unschärfe 86
 Ortsmittelwert 16
 Ortsunschärfe 16, 39
 Oszillator, harmonischer eindimensionaler 4, 41ff, 315, 319, 321

Paladiumgruppe 225
 Parahelium 207
 Paramagnetismus 128
 Parameter, verborgener 347ff
 Parität 69f
 Paritätsoperator 69, 103
 Parsevalsche Gleichung 18
 Partialwellen 295ff
 Partialwellenamplitude 295ff
 Paschen-Back-Effekt 232f, 237f
 Pauli-Gleichung 168, 338
 Pauli-Paramagnetismus 129
 Pauli-Prinzip 201f
 Pauli-Spin-Matrizen 164f, 335
 Periodensystem 224ff
 Periodische Störung 267f
 Permutation 199f
 Phase 38
 Phasenfaktor 38, 132
 Phasengeschwindigkeit 16
 Phasenverschiebung 73, 79, 285, 295ff
 Photoelektrischer Effekt 4ff
 Photon 5ff, 200
 Plancksche Konstante 2, 366
 Plancksches Strahlungsgesetz 4
 Platingruppe 225
 Plötzliche Parameteränderung 261f
 Poisson-Gleichung 220
 Poisson-Klammer 27
 Polardiagramme 104f
 Polarisation 4, 270, 274, 337, 340
 Polarisierbarkeit 239, 258
 Pole
 — der Durchgangsamplitude 78
 — des Transmissionskoeffizienten 76ff
 Potential
 — abgeschirmtes 214, 218
 — abstoßendes 285, 304, 312
 — anziehendes 285, 311
 — komplexes 303
 — kurzreichweitiges 277, 283, 303ff, 306, 310
 — langreichweitiges 293
 — reflexionsfreies 74, 318ff
 — rotationssymmetrisches 283
 Potentialbarriere 57
 Potentialberg 60f
 Potentialschwelle 57ff
 Potentialstreuung 296, 313
 Potentialstufe 51ff
 — unendlich hohe 57
 Potentialtopf
 — eindimensionaler 40, 64, 74ff, 281
 — sphärischer 280f, 284f, 295f, 305ff
 — unendlich tiefer 67, 283
 Produkt, direktes 152f, 332
 Projektionsoperator 147f, 332f
 Proton 283
 Quadratintegrale Funktionen 21
 Quadrupolübergänge 210, 272
 Quantentheorie, supersymmetrische 315ff
 Quantenzahl, radiale 113, 283
 Quantisierung 4, 8, 269
 Quark 81, 200f, 204
 Quasiklassische Näherung 339
 Q -Wert 63
 Ramsauer-Effekt 310
 Randbedingung 57, 68
 Raum, linearer 145
 Raumquantisierung 10
 Rayleigh-Jeans-Gesetz 3
 Reaktionsquerschnitt 302
 Reduktion der Wellenfunktion
 (des Wellenpakets) 93, 341
 Reduzierte Masse 213, 254
 Reflexion 54, 56, 312
 Reflexionsamplitude 56
 Reflexionskoeffizient 54, 75
 Reichweite, effektive 310
 Relativistische Korrekturen 189ff
 Relativitätstheorie, spezielle 2, 5, 327, 348
 Relativkoordinaten 254
 Resonanz 74ff, 81ff, 293, 305ff
 Resonanzbedingung 305
 Resonanzenergie 78, 83
 Resonanzstreuung 305ff
 Riemannsches Blatt 78, 307f
 Ritzsches Variationsprinzip 212
 Röntgen-Strahlen 6f
 Rotationen 243, 254ff
 Rotationsinvarianz 295
 Russell-Saunders-Kopplung 228
 Rydberg-Atome 214, 275
 Rydberg-Ritzsches Kombinationsprinzip 8
 Rydberg-Zustände 214, 275
 Schalenmodell des Kerns 283f
 Schalenstruktur des Atoms 224
 Schattenstreuung 303, 313
 Schrödinger-Darstellung 153, 260, 334
 Schrödinger-Gleichung 1, 11ff, 24f, 37, 70ff
 — freie 13f, 290
 — im elektromagnetischen Feld 127
 — in Impulsdarstellung 151
 — für Mehrteilchensysteme 26
 — mit Potential 25
 — radiale 110, 277, 280, 321f
 — zeitabhängige 14
 — zeitunabhängige 30
 Schrödinger-Katze 343
 Schwankungsquadrat 16, 47
 Schwarzsche Ungleichung 85
 Schwerefeld 338f
 Schwerpunkt eines Wellenpakets 80
 Schwerpunktssystem 213, 254, 313f
 Schwingung, harmonische 319
 Selbstkonsistente Felder 213ff
 Seltene Erden 225
 Separation 30, 101, 109, 125

Singulettzustand 171, 206, 347, 349
 Skalarprodukt 21ff, 146f
 Slater-Determinante 202, 216
 S-Matrix 296, 308
 Soliton 74, 319
 Spektralserien 119
 Spektroskopische Symbole 193, 210
 Spektrum 8f, 36, 73
 Spezifische Wärme 255
 Spiegelungsoperator 69
 Spiegelungssymmetrie 65, 69
 Spin 10, 161ff, 167f, 325, 334ff
 Spin-Bahn-Wechselwirkung 189, 191f, 209ff, 227, 228, 284
 Spinor 165, 335f
 Spin-Statistik-Theorem 200
 Spontane Emission 270ff
 Sprungfunktion 320, 357
 Spur 332f
 SQUID 135f
 Stark-Effekt 231, 238f
 Stationarität der Phase 38, 80
 Stern-Gerlach-Experiment 10, 161f, 338ff
 Stetigkeitsbedingungen 54, 58, 65f, 281, 283, 303
 Störstelle, abgeschirmte 64
 Störungstheorie
 — für entartete Zustände 181f
 — nichtentartete 180f
 — zeitunabhängige 179ff
 Stoßparameter 297, 300
 Strahlungsgesetz 4
 Strahlungskorrekturen 196
 Streuamplitude 79, 292, 295ff
 Streulänge 310ff
 Streulösung 73
 Streuquerschnitt
 — differentieller 293f, 297, 307, 312
 — elastischer 297, 302f
 — inelastischer 301ff
 — klassischer 304, 312f
 — totaler 82, 294, 297f
 Streutheorie 289ff, 359
 Streuung
 — elastische 297, 302f
 — inelastische 301ff
 Streuzustand 73f, 290ff, 320
 Stromdichte 14, 268, 270f, 291, 293f
 Sudden Approximation 261f
 Superposition, lineare 12, 14, 40, 336f
 Superpositionsprinzip 13
 Supersymmetrischer Partner 316, 318ff
 Supraleitung 136
 SUSY-Transformation 325
 s-Welle 285, 304, 307, 308ff
 Symmetrie 200
 Symmetrieeigenschaften 69f
 Symmetrisierung 200
 Teilchen, klassisches 2, 16
 Teilchenbegriff 7
 Teilchendichte 203, 268
 Teilchenfluß 55, 301
 Teilchenstromdichte 268
 Teilchenzahlerhaltung 55, 301
 Termschema 118
 Testfunktionen 353
 Theorem, optisches 298f
 Thomas-Fermi-Dirac-Näherung 222f
 Thomas-Fermi-Näherung 219ff
 Thomas-Präzession 191
 Transformationsmatrix, unitäre 32, 140
 Translation 243
 Transmission 59
 Transmissionsamplitude 56, 59
 Transmissionskoeffizient 54, 75, 79
 — analytische Eigenschaften 76ff
 Triplettzustand 171, 206
 Tunneleffekt 57ff, 60
 Tunnelwahrscheinlichkeit 60
 Übergangsamplituden 264, 346
 Übergangselemente 225
 Übergangsmatrixelement 267
 Übergangsmetalle 225
 Übergangsrates 266, 268
 Übergangswahrscheinlichkeit 264, 346
 Überlappung 340
 Überlappungsintegral 248
 Ultraviolett katastrophe 4
 Umkehrpunkte, klassische 62
 Umkehrradius, klassischer 298
 Unschärfe 2
 Unschärfeprodukt 47
 Unschärferektion 9, 19f, 85ff, 328, 347
 Unstetigkeitsstelle 52
 Van-der-Waals-Kraft 254, 256ff
 Variationsprinzip 183, 212
 Vektorraum, dualer 146
 Verbreiterung 17, 39
 Vernichtungsoperator 45, 269
 Vertauschungsrelationen 28, 42, 325, 361
 Verweilzeit 80
 Vibrationen 243, 254ff
 Vielteilchensysteme 152f, 199ff, 219ff
 Viererimpuls 6
 Viererskalarprodukt 6
 Vierervektor 6
 Virialsatz 194
 Vollständiger Satz von Observablen 92
 Vollständigkeitsrelation 32, 35, 47, 287
 Von-Neumann Gleichung 333f
 Wahrscheinlichkeit 12f, 25, 33
 Wahrscheinlichkeitsdichte 12, 29, 37, 55, 298
 — im Impulsraum 18, 36
 — im Ortsraum 36
 — radiale 118

Wahrscheinlichkeitsinterpretation 11ff, 347
 Wahrscheinlichkeitsstromdichte 29, 54
 Wahrscheinlichkeitstheoretische Begriffe 33
 Wahrscheinlichkeitsverteilung 12f
 Wasserstoffatom 8, 117ff, 123
 Wasserstoffbrücke 254
 Wasserstoffmolekül 249
 Wechselwirkung
 — Dipol 257
 — Elektron-Elektron 207
 — elektromagnetische 200
 — retardierte 258
 — schwache 200
 — starke 200
 — mit dem Strahlungsfeld 268ff
 — van der Waals 254, 256ff
 Wechselwirkungsdarstellung 156, 263
 Welle
 — ebene 11, 14, 35, 280, 285ff, 294
 — elektromagnetische 2
 Welleneigenschaften 7, 11
 Wellenfunktion 11ff, 25, 37, 77
 — asymptotische 279, 292f, 295ff
 Wellengleichung 359f
 Wellenlänge 6f
 Wellenpaket 14ff, 38f, 74, 80ff, 289ff, 338f
 — Gauss'sches 15, 18, 39, 51
 — in Resonanznähe 80ff
 Wellenzahl 53
 Wiensches Gesetz 4
 Wigner-3j-Symbol 176f
 Wilson-Kammer 7
 WKB-Methode 61, 183ff, 339
 Yukawa-Potential 300
 Zahlen, magische 284
 Zeeman-Effekt 231ff
 — anomaler 130, 232
 — normaler 129ff
 Zeitabhängige Störungstheorie 262ff
 Zeitentwicklung 26, 37, 259ff
 Zeitentwicklungsoperator 260
 Zeitordnungsoperator 261
 Zentralpotential 107ff, 277ff
 Zentrifugalpotential 110, 298
 Zerfallsrate 84
 Zerfallswahrscheinlichkeit 62
 Zitterbewegung 193
 Zufallsvariable 33
 Zusammengesetzte Teilchen 204
 Zustand 37
 — angeregter 44, 67, 321
 — antisymmetrischer 200ff
 — gebundener 64, 247, 253, 281
 — gemischter 330ff
 — gerader 65
 — Heisenberg 260
 — kohärente 49ff
 — makroskopischer 341f
 — metastabiler 211, 341
 — mit minimaler Unschärfe 87
 — reiner 330ff
 — Schrödinger 260
 — stationärer 9, 30, 45, 73, 289ff, 295, 323, 339, 346
 — symmetrischer 200
 — ungerader 281
 — Vakuum 270
 — virtueller 306
 Zustandsdichte 73, 266
 Zustandsvektor 144
 Zwei-Körper-System 123f
 Zyklotronfrequenz 138

Quantenmechanik

Die einführende Quantenmechanik-Vorlesung im 4. oder 5. Semester legt die begrifflichen Grundlagen für die zumeist parallelen Vorlesungen zu Atom- und Molekül-, Kern- und Teilchenphysik, für die ganze Theorieausbildung und die „Allgemeinbildung“ des Physikers.

Aus dieser Sicht behandelt das vorliegende Lehrbuch nicht nur die Grundlagen der Quantenmechanik mit Sorgfalt, sondern auch zahlreiche ihrer Anwendungen. So kommt es zu einer nahezu vollständigen Darstellung der nichtrelativistischen Quantenmechanik ohne Feldquantisierung, die allein bei dem so wichtigen Abschnitt zur Quantisierung des Strahlungsfeldes behandelt wird. Kapitel zur supersymmetrischen Quantenmechanik und zur Theorie des Meßprozesses verdienen besondere Hervorhebung.

Die Darstellung geht stark auf die üblichen Verständnisprobleme des Studierenden ein; dementsprechend sind alle mathematischen Schritte angegeben, Zwischenrechnungen ausführlich und vollständig durchgeführt, viele Beispiele leiten zur eigenen erfolgreichen Problemlösung an.