

Quantenmechanik I

Prof. A. Wipf

Theoretisch-Physikalisches-Institut
Friedrich-Schiller-Universität, Max Wien Platz 1, 07743 Jena

WS 2005/2006

©2006 Andreas Wipf, Universität Jena

Kopieren für den privaten Gebrauch unter Angabe des Autors gestattet. Kommerzielle
Verwertung ist nicht gestattet.

Hinweise auf Druckfehler nehme ich gerne entgegen (wipf@tpi.uni-jena.de)

Inhaltsverzeichnis

1	Urspr[Pleaseinsertintopreamble]nge der Quantentheorie	1
1.1	Literaturhinweise	1
1.2	Einführung	3
1.2.1	Erste Probleme mit der klassischen Physik	8
1.3	Hohlraumstrahlung	10
1.3.1	Plancksches Strahlungsgesetz	14
1.4	Lichtquanten	17
1.4.1	Einsteins Lichtquantenhypothese	17
1.4.2	Lichtelektrischer Effekt (Photoeffekt)	18
1.4.3	Comptoneffekt	18
1.5	Materiewellen	21
1.5.1	Elektronenstreuung	23
1.6	Quantisierungsregeln von Bohr-Sommerfeld	25
1.6.1	Bohrsches Modell des Wasserstoffatoms	26
1.7	Emission, Absorption und Strahlungsgesetz	29
1.8	Zusammenfassung	31
1.9	Anhang: Theorie der Hohlraumstrahlung	33
1.10	Anhang: Einheitensysteme, Konstanten	40
2	Wellenmechanik	44
2.1	Unbestimmtheitsprinzip für materielle Teilchen	44
2.1.1	Orts- und Impulsmessung von Teilchen	45

2.2	Materiewellen für kräftefreie Teilchen	48
2.2.1	Allgemeine Lösung der freien Schrödingergleichung	51
2.2.2	Zerfließen von Wellenpaketen	52
2.2.3	Impulsoperator	54
2.3	Wellenmechanik mit Kräften	57
2.3.1	Von der klassischen Mechanik zur Wellenmechanik	58
2.3.2	Wellengleichung bei elektromagnetischen Kräften	62
2.3.3	Allgemeine Potentialprobleme	64
2.4	Erhaltung der Wahrscheinlichkeit	67
3	Formalismus der Quantenmechanik	71
3.1	Hilberträume und lineare Operatoren	71
3.1.1	Dirac-Notation	75
3.1.2	Symmetrische Operatoren	76
3.2	Eigenfunktionen und Spektralzerlegung	81
3.2.1	Operatoren mit diskretem Spektrum	82
3.2.2	Operatoren mit kontinuierlichen Spektren	84
3.2.3	Orts- und Impulsoperator	87
3.2.4	Spektralprojektoren	89
3.3	Unitäre Operatoren	90
3.3.1	Unitäre Translationsoperatoren	92
3.3.2	Cayley-Transformation	92
4	Observable, Zustände und Unbestimmtheit	94
4.1	Die Postulate der Quantenmechanik	94
4.2	Allgemeine Unbestimmtheitsrelation	98
4.3	Reine und gemischte Zustände	99
4.3.1	Spinpolarisierte Elektronen	103
5	Zeitentwicklung und Bilder	105

5.1	Dysons Lösung der Schrödingergleichung	106
5.2	Die Bilder der Quantenmechanik	109
5.2.1	Der Übergang vom Schrödinger- zum Heisenbergbild	109
5.2.2	Heisenberg-Gleichung und Ehrenfest-Theorem	110
5.2.3	Das Wechselwirkungsbild und die Streumatrix	112
5.3	Zeitentwicklung von Gemischen	114
6	Eindimensionale Systeme	116
6.1	Potentialprobleme	116
6.2	Knotensatz	117
6.3	Barrieren	120
6.4	Tunneleffekt	124
6.5	Resonanzen	127
6.5.1	Analytische Eigenschaften von $S(E)$	129
6.6	Zerfallsbreiten	130
6.7	Numerische Lösung der stationären Gleichung	132
6.7.1	Numerov-Algorithmus und Schieß-Verfahren	132
6.7.2	Matrizenmechanik auf dem Computer	137
7	Der harmonische Oszillator	143
7.1	Auf- und Absteigeoperatoren	144
7.1.1	Energien und Eigenfunktionen	145
7.1.2	Interpretationen	149
7.2	Kohärente Zustände	151
7.2.1	Erwartungswerte und Unschärfen	153
8	Symmetrien in der Quantenmechanik	157
8.1	Raumspiegelungen	158
8.2	Translationen	160
8.3	Periodische Potentiale	161

8.3.1	Blochwellen	163
8.3.2	Kronig-Penney-Modell und Energiebänder	164
8.4	Drehungen	168
8.4.1	Unitäre Darstellung der Drehungen	168
8.4.2	Einteilchensysteme	169
8.4.3	Drehimpulsoperatoren	171
8.5	Eigenvektoren/werte des Drehimpulses	174
8.5.1	Kugelflächenfunktionen	178
8.6	Darstellung der Drehungen	182
9	Zentralkräfte - Das Wasserstoffatom	185
9.1	Elektronen im Zentralfeld	186
9.2	Elektron im kugelförmigen Potentialtopf	190
9.3	Wasserstoffatom - diskretes Spektrum	192
9.3.1	Separation der Schwerpunktsbewegung	194
9.3.2	Dynamik der Relativbewegung	195
9.3.3	Eigenfunktionen und Erwartungswerte	201
10	Geladene Teilchen im elektromagnetischen Feld	204
10.1	Elektronen im Magnetfeld	206
10.2	Wasserstoffatom im Magnetfeld	211
10.3	Der Spin des Elektrons	214
10.4	Magnetische Momente	219
10.5	Spinpräzession	221
10.6	Lie Gruppen und Algebren	223
11	Stationäre Näherungsverfahren	227
11.1	Rayleigh-Schrödingersche Störungstheorie	228
11.1.1	Störung des harmonischen Oszillators	231
11.1.2	Anharmonischer Oszillator	232

11.2 Entartete Störungstheorie	234
11.3 Stark-Effekt	236
11.4 Van-der-Waals-Wechselwirkung	238
11.5 Hellmann-Feynman-Formel	241
11.5.1 Virialsatz	242
11.6 Das Rayleigh-Ritzsche Variationsprinzip	244
11.6.1 Nochmals der anharmonische Oszillator	245
11.7 Heliumartige Atome	247
Index	258

Kapitel 1

Ursprünge der Quantentheorie

In den letzten Jahren haben wir erkannt, dass Elektronen in manchen Situationen sinnvollerweise, ja vielleicht notwendigerweise, als Wellen und nicht als Teilchen betrachtet werden sollten, und Begriffe wie Beugung, Brechung, Reflexion und Dispersion zu ihrer Beschreibung anzuwenden sind.

C. Davisson; Nobelpreis 1937

1.1 Literaturhinweise

Folgende Bücher können empfohlen werden:

Zur Vorlesung:

K. GOTTFRIED UND Y. TUNG-MONG, *Quantum Mechanics: Fundamentals*; Springer, 2003.

S. GASIOROWICZ, *Quantenphysik*; Oldenbourg, 2002.

C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU UND F. LALOE, *Quantenmechanik I,II*; de Gruyter, 1997.

N. STRAUMANN, *Quantenmechanik - Ein Grundkurs über nichtrelativistische Quantentheorie*; Springer, 2002.

F. SCHECK, *Theoretische Physik*, Band 3, *Nichtrelativistische Quantentheorie - Vom Wasserstoffatom zu den Vielteilchensystemen*; Springer, 1999.

M. SCHUBERT UND G. WEBER, *Quantentheorie*; Spektrum Akademischer Verlag, 1993

U. SCHERZ, *Quantenmechanik: Eine Einführung mit Anwendungen auf Atome, Moleküle und Festkörper*; Teubner Studienbücher, 1999.

- F. SCHWABL, *Quantenmechanik I*; Springer, 2002;
Quantenmechanik für Fortgeschrittene; Springer, 2000.
W. NOLTING, *Grundkurs Theoretische Physik*; Springer, 2000;
Band 5/1, *Quantenmechanik - Grundlagen*,
Band 5/2, *Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*.
E. SCHMUTZER, *Grundlagen der Theoretischen Physik II*, BI-Wissenschaftsverlag, 1989.
A. MESSIAH, *Quantenmechanik I,II*; de Gruyter, 1990/91.

Klassiker

- P.A.M. DIRAC, *The Principles of Quantum Mechanics*; 4th edition; Clarendon Press, 1958.
W. PAULI, *Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik*; Springer, 1990.
R. FEYNMAN, *The Feynman Lectures on Physics*; Bd. III; Addison - Wesley, 1965.
L.D. LANDAU UND E.M. LIFSHITZ, *Lehrbuch der theoretischen Physik III, Quantenmechanik*; Hrsg. Paul Ziesche; 1986.
G. BAYM, *Lectures on Quantum Mechanics*; Lecture Notes and Supplements in Physics, Addison-Wesley, 1969.
A. BOHM, *Quantum Mechanics*; Springer, 1994.

Geschichte und Interpretation der Quantenmechanik

- F. HUND, *Geschichte der Quantenmechanik*; Hochschultaschenbücher.
M. JAMMER, *The Philosophy of Quantum Mechanics*; Wiley & Sons, 1974.
B. D'ESPAGNAT, *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*; Benjamin, 1976.
K. BAUMANN UND R.U. SEXL, *Die Deutungen der Quantentheorie*; Vieweg, 1984.
J.A. WHEELER and W.H. ZUREK (eds.), *Quantum Theory and Measurement*; Princeton University Press, 1983.
A. RAE, *Quantenphysik: Illusion oder Realität?* Reclam 9607, 1996.
J. Audretsch, *Verschränkte Welt - Faszination der Quanten*, Wiley, Berlin, 2002.

Mathematik zur Quantenmechanik:

- J. VON NEUMANN, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*; Springer, 1996.
H. WEYL, *The Theory of groups and quantum mechanics*; Dover, 1931.
G. HELLWIG, *Differentialoperatoren der Mathematischen Physik*; Springer, 1964.
T.F. JORDAN, *Linear Operators for Quantum Mechanics*; Wiley & Sons, 1969.
G. LUDWIG, *Foundations of Quantum Mechanics I und II*; Springer, 1983 und 1985.

W. THIRRING, *Lehrbuch der mathematischen Physik*, Vol. III, IV; Springer 1994.

Weitere Literatur wird im Laufe der Vorlesung angegeben.

1.2 Einführung

Ein Verständnis der modernen Naturwissenschaften ist ohne Kenntnis der Quantenmechanik, deren Grundgleichungen das Verhalten mikroskopischer Objekte beschreibt, undenkbar. Ohne Quantenmechanik gäbe es keine Laser, Kernkraftwerke oder ein Verständnis, warum die Sonne schon mehrere Milliarden Jahre Energie ausstrahlt. Die Quantentheorie darf wohl zu recht als eine der größten naturwissenschaftlichen Errungenschaften des zwanzigsten Jahrhunderts angesehen werden - revolutionär und von großem praktischen Nutzen.

Die quantenmechanischen Gesetze beschreiben Wahrscheinlichkeiten und machen einige sehr seltsame Vorhersagen. Selbst ALBERT EINSTEIN und ERWIN SCHRÖDINGER, die wesentlich zur Entwicklung und einem tieferen Verständnis der Quantenmechanik beitrugen, konnten die von BORN, JORDAN, HEISENBERG und BOHR stammende Interpretation nie akzeptieren. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik kann ein radioaktives Element während eines Zeitintervalls ein Elektron ausstrahlen oder auch nicht. Man kann sich Experimente denken, bei denen eine 50-prozentige Chance besteht, dass ein Atom in einem Klumpen radioaktiven Materials zerfällt oder nicht.

SCHRÖDINGER versuchte diese prinzipielle Unbestimmtheit des Zerfallszeitpunktes durch sein berühmt gewordenes *Katzenexperiment* ad absurdum zu führen [1]. Man schließe eine lebendige Katze, zusammen mit einer Apparatur, die Gift entlässt, sobald ein in ihr enthaltenes radioaktives Atom zerfällt, in einen Kasten ein. Nach der Quantenmechanik hat keine der beiden Möglichkeiten - radioaktiver Zerfall und Vergiftung der Katze oder kein Zerfall und lebende Katze - eine Realität, solange man nicht nachschaut, was wirklich passiert ist. Der Zerfall ist weder geschehen noch nicht geschehen, die Katze ist weder lebendig noch tot, solange wir den Kasten nicht öffnen. Sie ist in einem Zwischenzustand zwischen lebendig und tot. Mit Schrödingers Worten:

Man kann auch ganz burleske Fälle konstruieren. Eine Katze wird in eine Stahlkammer gesperrt, zusammen mit folgender Höllenmaschine (die man gegen den direkten Zugriff der Katze sichern muss): in einem Geigerschen Zählrohr befindet sich eine winzige Menge radioaktiver Substanz, so wenig, dass im Laufe einer Stunde vielleicht eines von den Atomen zerfällt, ebenso wahrscheinlich aber auch keines; geschieht es, so spricht das Zählrohr an und betätigt über ein Relais ein Hämmerchen, das ein Kölbchen mit Blausäure

zertrümmert. Hat man dieses ganze System eine Stunde lang sich selbst überlassen, so wird man sich sagen, dass die Katze noch lebt, wenn inzwischen kein Atom zerfallen ist. Der erste Atomzerfall würde sie vergiften haben. Die Psi-Funktion des ganzen Systems würde das so zum Ausdruck bringen, dass in ihr die lebende und die tote Katze zu gleichen Teilen gemischt oder verschmiert sind.

EINSTEIN hat diesen nichtdeterministischen Charakter der Quantenmechanik nie akzeptiert und glaubte an eine tiefergehende deterministische Theorie. Eine solche Theorie hätte verborgene, dem Experimentator unbekannte, Parameter. Der Wahrscheinlichkeitscharakter der Quantenmechanik wäre dann ganz analog dem der klassischen statistischen Mechanik. EINSTEIN ersann viele ingeniose Gedankenexperimente, die die zugrunde liegende Realität der Erscheinungen klar machen sollten. Eine wichtige Rolle spielte dabei eine Argumentation von EINSTEIN, PODOLSKY und ROSEN [2], oft *EPR-Paradox* genannt. Dabei zerfalle, wie in der Abbildung (1.1) (nach der Version von A. BOHM) gezeigt, ein Teilchen mit verschwindendem Drehimpuls in zwei Teilchen A und B , die sich voneinander wegbewegen. Misst man die z -Komponente des Spins von Teilchen A , so kennt man wegen der Drehimpulserhaltung die z -Komponente des Spins von Teilchen B . Das Experiment an A beeinflusst den Ausgang des Experiments an B , obwohl A und B weit getrennt sind.

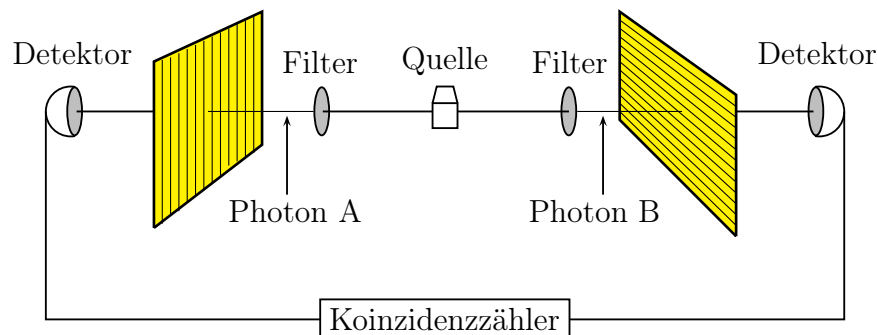


Abbildung 1.1: Jedes Photon trifft auf einen Polarisationsanalysator. Die Quantenmechanik sagt vorher, dass zwischen dem Durchgang der Photonen durch die beiden Analysatoren eine Korrelation besteht, obwohl die Photonen sich offensichtlich nicht miteinander verständigen können.

Auch wenn die beiden Zerfallsteilchen beliebig weit voneinander entfernt sind und nicht mehr kommunizieren können, findet man eine Korrelation bei der Messung der Einteilchen-Zustände. Diese *Nichtlokalität* der Quantenmechanik führt allerdings zu keinerlei Widersprüchen mit der speziellen Relativitätstheorie. Zwar ist nach Messung einer

Spinkomponente des ersten Teilchens sofort bekannt, welchen Wert die gleiche Spinkomponente des zweiten Teilchens besitzt, aber es lässt sich dadurch keine Information übertragen. EINSTEIN, PODOLSKY und ROSEN haben dieses Gedankenexperiment als Argument für die Existenz einer vollständigeren *Theorie mit verborgenen Parametern* angesehen: Wegen der Trennung der beiden Teilchen hat keine gegenseitige Beeinflussung stattgefunden und die Spinkomponenten müssen deshalb schon vor deren Messung festgelegt sein [3].

In einer Serie von Experimenten von ALAIN ASPECT und Mitarbeitern in Paris wurden 1982 die Korrelationen zwischen den Polarisierungen zweier von einer Quelle in entgegengesetzter Richtungen emittierter Photonen gemessen [4], siehe Abbildung (1.1). Die Quantenmechanik und (lokale) Theorien mit verborgenen Parametern sagen für bestimmte Korrelationskoeffizienten hier verschiedene Resultate voraus. Die Messresultate von ASPECT waren in vollständiger Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Quantenmechanik. Sie sind unverträglich mit der Bellschen Ungleichung [5], die für (lokale) Theorien mit verborgenen Parametern Gültigkeit hat. Die beiden Photonen bilden einen verschränkten Zustand. Es ist unmöglich, dem einzelnen Photon lokale Eigenschaften zuzuordnen.

Bevor wir die Quantenmechanik zu verstehen suchen, möchte ich einige *historische Bemerkungen* anbringen. Ende des 19. Jahrhunderts schien die Physik zu einem gewissen Abschluss gekommen zu sein. Dies geht aus dem folgenden Zitat von A. MICHELSON (aus 'Light Waves and Their Uses', 1903) hervor:

Die wichtigsten Grundgesetze und Grundtatsachen der Physik sind alle schon entdeckt, und diese haben sich bis jetzt so fest bewährt, dass die Möglichkeit, sie wegen neuer Entdeckungen beiseite zu schieben, außerordentlich fern zu liegen scheint Unsere künftigen Entdeckungen müssen wir in den 6. Dezimalen suchen.

Am Ende der klassischen Periode bestand das Universum nur aus Materie und Strahlung:

Materie: Die Dynamik der Materie wird durch die deterministischen Newtonschen Gleichungen beschrieben. Der Zustand jedes Teilchens ist in jedem Augenblick durch Angabe seiner Position und seines Impulses eindeutig bestimmt.

Die Korpuskulartheorie der Materie wurde zunächst auf die Mechanik der Himmelskörper und auf makroskopische feste Körper beschränkt. Nach der Atomhypothese der Chemiker LAVOISIER, PROUST, GAY-LUSSAC und DALTON wurde sie auch zur grundlegenden Theorie der Materie im mikroskopischen Bereich. Anfang des 19. Jahrhunderts hat JOHN DALTON mit seiner atomistischen Erklärung der *Gesetze von der Konstanz und*

von den multiplen Proportionen der Verbindungsgewichte der Substanzen der Atomhypothese in der Chemie wichtige Impulse gegeben. Sein Gesetz wurde durch die Annahme leicht verständlich, dass sich Atome mit bestimmter Masse zu Molekülen verbinden. Heute rechnet man mit relativen Atommassen und diese werden bezüglich der vereinheitlichten atomaren Masseneinheit (die Masse des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C wird gleich 12 gesetzt) gemessen.

Inspiziert von dem Gesetz über die Volumenverhältnisse reagierender Gase von GAY-LUSSAC stellte AVOGADRO 1811 seine berühmte Hypothese auf, dass für feste Temperatur und Druck gleiche Volumina von Gasen die gleiche Anzahl Moleküle enthalten, unabhängig von deren chemischer Zusammensetzung,

$$N_A = \frac{pv}{kT} \quad p: \text{Druck, } v: \text{molares Volumen.}$$

Spätere Experimente bestätigten AVOGADRO und nach den gegenwärtig genauesten Messungen beträgt die *Avogadro-Konstante*

$$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}.$$

In der deutschsprachigen Literatur wird sie häufig auch *Loschmidtsche Zahl* genannt.

Ende des 19. Jahrhunderts brachten J.C. MAXWELL und L. BOLTZMANN die kinetische Theorie der Gase zu einem gewissen Abschluss. Nach dieser Theorie ist Wärme eine Form von Bewegung der Atome: eine Temperaturerhöhung bedeutet eine schnellere Bewegung der Teilchen und entsprechend mehr Stöße gegen die Wand des umgebenden Behälters oder einen höheren Druck. In der kinetischen Gastheorie berechnen sich makroskopische Größen wie Temperatur und Druck als Mittelwerte von sehr vielen ($\sim 10^{23}$) mikroskopischen Freiheitsgraden. Die entstehende statistische Mechanik beschränkt sich dabei auf statistische Untersuchungen und versucht nicht die mikroskopische Dynamik exakt zu lösen. Die Ergebnisse bei der Untersuchung von Gasen (kinetische Gastheorie) und in der Thermodynamik (statistische Thermodynamik) bestätigten die Korpuskulartheorie der Materie qualitativ und quantitativ. Aufgrund der Untersuchung der *Brownschen Bewegung* von sehr feinen Teilchen in Flüssigkeiten oder Gasen wurde die reale Existenz von Atomen und Molekülen dann endgültig akzeptiert. Die vom englischen Botaniker ROBERT BROWN 1827 entdeckte Zick-Zack-Bewegung wird den zahlreichen Stößen mit benachbarten Atomen und Molekülen zugeschrieben. A. EINSTEIN und M. SMOLUCHOWSKI zeigten 1905, wie diese Bewegung mittels statistischer Bewegungsgesetze Rückschlüsse auf die Moleküle erlaubt [6]. Zum Beispiel wurde die Avogadrosche Zahl auf diese Art bestimmt.

Strahlung: I. NEWTON versuchte die Eigenschaften des *Lichts* durch eine Teilchentheorie zu erklären. Diese konnte zum Beispiel die Refraktion leicht erklären, falls sich Lichtteilchen in optisch dichteren Medien schneller bewegen würden. Die etwa zur selben Zeit entwickelte *Huygensche Wellentheorie* des Lichts fand anfänglich wenige Anhänger (L. EULER und B. FRANKLIN waren Ausnahmen), da damals nur Schatten mit scharfen Kanten beobachtet wurden. Erst nach Youngs und insbesondere Fresnels Interferenzversuchen an engen Schlitzen Anfang des 19. Jahrhunderts änderte sich die Situation grundlegend. Als dann Mitte des Jahrhunderts L. FOUCAULT demonstrierte, dass sich Licht in Wasser langsamer als in der Luft fortpflanzte, war dies keine sonderliche Überraschung mehr, da sich die Wellentheorie des Lichts zu dieser Zeit schon durchgesetzt hatte. Die Theorie des Lichts kam mit der *Maxwellschen Theorie* des Elektromagnetismus von 1855 zu einem gewissen Abschluss und die vorhergesagten Radiowellen wurden dann auch von H. HERTZ nachgewiesen. Seither fand die Maxwellsche Theorie ihre volle Bestätigung in der Behandlung von Wellenausbreitungsproblemen. Sie führte zu einer einheitlichen Behandlung von Optik und Elektrodynamik. Nach der Maxwellschen Feldtheorie hat die Strahlung unendlich viele Freiheitsgrade, nämlich die Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes an jedem Raumpunkt. Die Strahlung kann nicht in lokalisierte Teilchen zerlegt werden.

Das mechanistische Weltbild: Gegen Ende des vorletzten Jahrhunderts konnten alle bekannten physikalischen Phänomene durch eine allgemeine Theorie der Materie und Strahlung erklärt werden. Es bestand ein hoher Grad an *Vereinheitlichung* und die Physik stellte sich als abgeschlossenes und scheinbar widerspruchsfreies Gebäude dar.

Aber nur scheinbar. Es gab Probleme bei der Erklärung der elektromagnetischen Erscheinungen. Die Wellenausbreitung war schon von den akustischen Vorgängen bekannt, wo sie eine makroskopische Erscheinung ist, die sich aus der mikroskopischen Bewegung von Atomen oder Molekülen ableiten lässt. In Analogie suchte man nach einem Träger der elektromagnetischen Wellen, dem sogenannten *Äther*. Auf diese Weise wollte man die Wellenausbreitung ebenfalls auf die Kraftgesetze der Newtonschen Mechanik, angewandt auf einen geeigneten Träger, zurückführen. Dieser Wunsch nach einer weiteren Vereinheitlichung der physikalischen Theorien im Rahmen einer mechanistischen Weltauffassung hat LORD KELVIN etwa 1884 zum Ausdruck gebracht:

Ich bin niemals zufrieden, bevor ich ein mechanisches Modell des Gegenstandes konstruiert habe, mit dem ich mich beschäftige. Wenn es mir gelingt, ein solches herzustellen, verstehe ich, andernfalls nicht. Daher kann ich die elektromagnetische das Licht so vollständig verstehen wie möglich, ohne Dinge einzuführen, die ich noch weniger verstehe. Daher halte ich an der einfachen

Dynamik fest, denn dort kann ich ein Modell finden, jedoch nicht in der elektromagnetischen Theorie.

Der negative Ausgang des Michelson-Morley-Experiments drei Jahre später machte klar, dass eine mechanistische Erklärung des Elektromagnetismus nicht möglich war [7]. Das augenscheinliche Paradoxon wurde endgültig von A. EINSTEIN im „Wunderjahr“ 1905 im Rahmen seiner speziellen Relativitätstheorie erklärt [8]. Diese erweiterte die nichtrelativistische klassische Theorie, stellte ihr Programm, und insbesondere den Determinismus, aber nicht in Frage.

1.2.1 Erste Probleme mit der klassischen Physik

Um 1900 konzentrierten sich die Experimentalphysiker auf zwei Forschungsgebiete:

- Die genaue Untersuchung der mikroskopischen Struktur der Materie.
- Die Wechselwirkung der Teilchen untereinander und mit dem elektromagnetischen Feld.

J.J. THOMSON entdeckte 1897 das *Elektron* als Teilchen der Kathodenstrahlung [9]. Seine Apparatur war so angelegt, dass er durch eine Kompensation der elektrischen und magnetischen Kraft das Verhältnis e/m der elektrischen Ladung zur Elektronenmasse bestimmen konnte. Im Folgenden wurde das Verhalten der Elektronen in gekreuzten elektromagnetischen Feldern $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ (KAUFMANN 1901-1906), in parallelen Feldern (J.J. THOMSON 1911) und mittels der magnetischen Längsfokussierung (H. BUSCH, 1926) eingehend studiert, und unter Anwendung der Lorentzschen Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen und elektromagnetischen Feldern konnte e/m genau bestimmt werden.

Die Vervollkommnung der experimentellen Techniken ermöglichte die Beobachtung einzelner mikroskopischer Vorgänge und das Zählen von mikroskopischen Teilchen. Zu erwähnen sind die Messung der elektrischen Elementarladung (MILLIKAN 1911) durch Beobachtung schwebender geladener Öltröpfchen zwischen den Platten eines Kondensators mittels eines Mikroskops, die Beobachtung von Teilchenbahnen in Wilson-Kammern (1912) und die Entwicklung des Geigerzählers (1913).

Parallel dazu wurde mit der Entdeckung der *Radioaktivität* durch BECQUEREL (1896) und den bahnbrechenden Experimenten von MARIE und PIERRE CURIE an der Sorbonne Eigenschaften von Atomkernen erkennbar. H. GEIGER, E. MARSDEN und E. RUTHERFORD untersuchten systematisch die Streuung von α -Teilchen (He-Kerne) an Atomen in

dünnen Substanzschichten. Die abgelenkten α -Teilchen wurden durch Beobachtung der Lichtblitze auf einem um das streuende Präparat herumgelegten bzw. herum bewegbaren Szintillationsschirm nachgewiesen. Nach Entdeckung der Wilsonschen Nebelkammer war es möglich, die Bahnen der α -Teilchen direkt sichtbar zu machen und auszumessen. Man sah, dass sie nur selten mehr als 3° von ihrer Richtung abgelenkt wurden. Nur in gerade mal einem von achttausend Fällen gab es Ablenkwinkel von 90° bis 180° .

RUTHERFORD entwickelte das erste moderne Bild von Atomen¹. Sein Atommodell bestand aus einem sehr kleinen ($\sim 10^{-13} - 10^{-12}\text{cm}$) positiv geladenen Kern der Ladung Ze , um den Z Elektronen kreisen. Darin unterschied es sich von älteren Modellen, erwähnenswert ist das Rosinenpudding-Modell von J.J THOMSON, das als erster Schritt auf dem Weg zu einer theoretischen Deutung des Periodensystems angesehen werden kann. Nach RUTHERFORD vereinigt der Kern fast die ganze Masse des Atoms in sich. Das Modell ähnelt einem Sonnensystem im Kleinen, bei dem die Gravitationskräfte durch die elektrischen Kräfte ersetzt werden. Die Coulomb-Anziehung des Kerns, die Zentrifugalkräfte und die gegenseitige Abstoßung der Elektronen sollten bewirken, dass diese stabile Bahnen mit Radien von etwa 10^{-8}cm um den Kern vollführen. Das Rutherfordsche Modell hatte aber ein großes Problem, dessen Lösung den Anfang der Quantenmechanik bedeutete. Um nicht in den Atomkern zu fallen, mussten die Elektronen um den anziehenden Kern kreisen. Nach den Gesetzen der Elektrodynamik strahlt aber ein kreisendes Elektron und sollte aufgrund des Energieverlustes in den Kern stürzen. Eine kurze Abschätzung zeigt, dass im Rutherfordschen Modell für das Wasserstoffatom das Elektron aufgrund der Dipolabstrahlung in nur $1.1 \cdot 10^{-10}\text{s}$ seinen Abstand vom Kern von 10^{-10}m auf 10^{-14}m verringern würde.

Einige Monate vor der Radioaktivität fand W. RÖNTGEN durch Zufall die nach ihm benannte Strahlung. Deren Wellencharakter wurde 1912 von LAUE mit Beugungsexperimenten an Kristallen nachgewiesen. Seither vervollständigte sich die Kenntnis des Spektrums der elektromagnetischen Wellen im Bereich kleiner Wellenlängen. So wurde auch die elektromagnetische Struktur der γ -Strahlung radioaktiver Stoffe erkannt. Die Spektralanalyse erweiterte dabei nicht nur ihren Bereich, sondern wurde gleichzeitig immer genauer. Sie lieferte eine Fülle von Daten über Emission, Streuung und Absorption von Licht durch Materie. Beim Vergleich der Voraussagen der Lorentzschen Theorie mit den Daten zeigten sich erste Widersprüche zwischen klassischer Theorie und Erfahrung. Die Probleme traten bei der Untersuchung der Spektralverteilung der elektromagnetischen Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Materie auf. Die Lösung des Problems gelang MAX PLANCK 1900 und gilt als Geburtsstunde der Quantentheorie. Wir wollen uns nun dieses Problem und seine Lösung etwas näher ansehen.

¹LENARD kam aufgrund seiner Deutung des Durchgangs von Elektronen durch Metallfolien zu ähnlichen Schlüssen wie RUTHERFORD.

1.3 Hohlraumstrahlung

Hier sei nur eine kurze Zusammenfassung gegeben. Mehr Details finden sich im Anhang zu diesem Kapitel und in der Vorlesung über Thermodynamik und Statistik.

Die Wände eines Hohlraums seien auf die (absolute) Temperatur T gebracht. Die Atome in den Wänden wechselwirken mit den elektromagnetischen Wellen im Hohlraum: sie absorbieren und emittieren Wellen. Dabei stellt sich bald ein von T abhängiges Gleichgewicht ein. Die Strahlung im Hohlraum enthält elektromagnetische Schwingungen mit verschiedenen Frequenzen und Wellenzahlvektoren. Um die spektrale Energieverteilung dieser Strahlung zu untersuchen, zerlegen wir das Strahlungsfeld in Normalmoden.

Bekanntlich lassen sich die beiden homogenen Maxwellgleichungen durch Einführung von elektromagnetischen Potentialen lösen

$$\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A} \quad \text{und} \quad \mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}}. \quad (1.1)$$

Im materiefreien Hohlraum dürfen wir $\phi = 0$ setzen und die Coulombbeziehung

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (1.2)$$

wählen. Die verbleibenden Maxwellgleichungen

$$\nabla \wedge \mathbf{B} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{E}} = 0 \quad \text{und} \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

sind dann gleichbedeutend mit

$$\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{A}} - \triangle \mathbf{A} \equiv \square \mathbf{A} = 0. \quad (1.3)$$

Der Hohlraum sei ein Kubus mit Seitenlänge L . Die elektromagnetischen Felder bilden darin stehende Wellen, für die \mathbf{E}_{tang} und \mathbf{B}_{norm} an der Wand verschwinden. Statt mit diesen annähernd realistischen Randbedingungen zu arbeiten², wollen wir periodische Randbedingungen für das Vektorpotential fordern. Die unten angegebene Spektraldichte stimmt dann bis auf Terme der Ordnung $O(\partial V)$ und für die zu berechnenden Dichten verschwindet der Fehler für große Hohlraumvolumina. Nun entwickeln wir \mathbf{A} in eine Fourierreihe,

$$\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k} \in K} \mathbf{a}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}(t, -\mathbf{k}) = \mathbf{a}^*(t, \mathbf{k}), \quad 0 \leq x_i \leq L,$$

²Für kleine Wellenlängen ist jede realistische Hohlraumwand durchlässig.

wobei wegen der Periodizität des Potentials die Wellenzahlvektoren \mathbf{k} aus

$$K = \left\{ \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) \mid n_i \in \mathbb{Z} \right\}$$

sein müssen. Aus der Coulomb-Eichbedingung

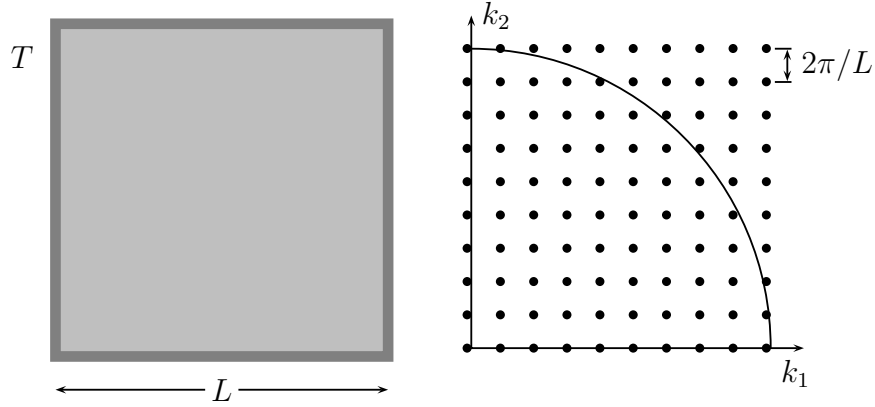


Abbildung 1.2: Hohlraumstrahlung und mögliche Wellenzahlvektoren

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = i \sum \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = 0$$

folgt, dass \mathbf{a} senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung der Welle steht,

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}(t, \mathbf{k}) = 0.$$

Zu jedem Wellenzahlvektor \mathbf{k} gehören also zwei unabhängige Polarisationsvektoren $\mathbf{a}(t, \mathbf{k})$. Die Polarisation ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und man sagt, das Strahlungsfeld sei *transversal*³. Mit (1.1) finden wir das elektrische und magnetische Feld:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \sum_K \dot{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad \text{und} \quad \mathbf{B} = i \sum_K \mathbf{k} \wedge \mathbf{a}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}.$$

Um die Energie des Strahlungsfeldes zu bestimmen, benutzen wir die Orthogonalität der stehenden Wellen im Hohlraum,

$$\int_V d^3x e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}} = V \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}.$$

³Der Spezialfall $\mathbf{k} = 0$ verlangt eine separate Behandlung. Aber eine genauere Analyse führt für große Volumen ebenfalls auf die unten bestimmten Dichten.

Man findet nun leicht für die Energie der Hohlraumstrahlung den Ausdruck

$$U = \frac{1}{8\pi c^2} \sum_K (|\dot{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k})|^2 + \omega^2(\mathbf{k})|\mathbf{a}(t, \mathbf{k})|^2), \quad \omega = 2\pi\nu = c|\mathbf{k}|. \quad (1.4)$$

Die Größe ω heißt Kreisfrequenz. Die Maxwellgleichungen (1.3) schreiben sich gemäß

$$\square \mathbf{A} = \frac{1}{c^2} \sum_K (\ddot{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) + \omega^2 \mathbf{a}(t, \mathbf{k})) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = 0,$$

oder äquivalent dazu

$$\ddot{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) + \omega^2(\mathbf{k}) \mathbf{a}(t, \mathbf{k}) = 0. \quad (1.5)$$

Aus (1.4,1.5) entnehmen wir, dass das Strahlungsfeld im Hohlraum V einem System von unendlich vielen harmonischen Oszillatoren äquivalent ist, und zwar 2 je Wellenzahlvektor.

Spektrale Dichte der Oszillatoren: Wir wollen die Anzahl Freiheitsgrade mit Frequenzen kleiner als $\nu = \omega/2\pi$, gegeben durch

$$N(\nu) = \# \left\{ \mathbf{k} : |\mathbf{k}| < \frac{2\pi\nu}{c} \right\},$$

berechnen. Zu jedem Wellenzahlvektor gibt es 2 Oszillatoren. Das Gitter im \mathbf{k} -Raum hat die Dichte $(L/2\pi)^3$ und wir finden

$$N(\nu) \cong 2 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\pi\nu}{c} \right)^3 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3$$

oder auch

$$N(\nu) \cong \frac{8\pi}{3c^3} V \nu^3. \quad (1.6)$$

Die Anzahl Oszillatoren pro Frequenzintervall um die Frequenz ν ist demnach

$$n(\nu) \equiv \frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2. \quad (1.7)$$

Energiedichte: Im thermischen Gleichgewicht ist die mittlere Energie je Oszillator wegen der Isotropie unabhängig von der Polarisation und der Richtung von \mathbf{k} , also eine Funktion $E(T, \nu)$, die nur von der Temperatur und der Frequenz abhängt. Damit finden

wir für die *Energiedichte* pro Frequenzintervall, auch spektrale Energiedichte genannt,

$$\rho(T, \nu) = \frac{1}{V} n(\nu) E(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E(T, \nu). \quad (1.8)$$

Durch eine Kombination von Thermodynamik und Lichttheorie gelang es W. WIEN 1886 zu zeigen (siehe Anhang), dass ρ die folgende funktionale Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur haben muss:

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT P\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (1.9)$$

Man sieht leicht, dass daraus bereits das Stefan-Boltzmannsche Gesetz [10] für die Energie der Hohlraumstrahlung folgt:

$$u(T) = \int \rho(T, \nu) d\nu = \frac{8\pi k}{c^3} T \int \nu^2 P\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu = \frac{8\pi k}{c^3} T^4 \int y^2 P(y) dy \equiv aT^4, \quad (1.10)$$

wobei wir die Variablensubstitution $\nu = Ty$ vornahmen.

Aus dem Vergleich von (1.9) mit der Beziehung (1.8) ergibt sich unmittelbar, dass $E(T, \nu)/kT$ nur eine Funktion des Verhältnisses ν/T sein kann

$$E(T, \nu) = kT P\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (1.11)$$

Einen expliziten Ausdruck für die universelle Funktion P konnte WIEN mit Hilfe lediglich thermodynamischer Überlegungen nicht erhalten.

Rayleigh-Jeans-Formel: Ein sehr allgemeines Gesetz der klassischen Statistik, der *Gleichverteilungssatz*, bietet sich hier geradezu an. Nach diesem Satz kommt auf jeden Freiheitsgrad die mittlere kinetische Energie $kT/2$. Da für einen harmonischen Oszillator diese gleich der mittleren potentiellen Energie ist (siehe Anhang), sollten wir für die mittlere Energie je Oszillator kT wählen. Durch Einsetzen in (1.8) kam RAYLEIGH im Juni 1900 zu folgender Formel:⁴

$$\rho_R(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (1.12)$$

Für *große Wellenlängen* oder kleine Frequenzen hat sich diese Formel als korrekt erwiesen. Allerdings stand sie bei hohen Frequenzen im krassen Widerspruch zu den Messungen von LUMMER, PRINGSHEIM, RUBENS und KURLBAUM [11]. Dass das klassische Ergebnis

⁴RAYLEIGH irrte sich um einen Faktor 8. Dies wurde einige Jahre später von JEANS korrigiert.

(1.12) nicht in Ordnung sein kann, erkennt man auch, wenn man damit die Energiedichte der elektromagnetischen Strahlung im Hohlraum zu berechnen versucht:

$$u = \int \rho_R d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty.$$

Diese *Ultraviolett katastrophe* wie auch die Diskrepanz zwischen (1.12) und den experimentellen Daten zeugen eindeutig vom Versagen der klassischen Physik bei der Erklärung der Hohlraumstrahlung.

Wiensches Strahlungsgesetz: Unter der Annahme, dass ein Zusammenhang zwischen dem Strahlungsgesetz und der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung existieren müsse, wobei die Geschwindigkeit durch eine nur von der Frequenz abhängige Größe ersetzt werden sollte, hat WIEN die folgende spektrale Energiedichte angegeben [13]:

$$\rho_W(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot h\nu e^{-h\nu/kT} = \rho_R(T, \nu) \cdot x e^{-x}, \quad x = \frac{h\nu}{kT}. \quad (1.13)$$

Die Größe x muß dimensionslos sein und deshalb ist $h\nu$ eine Energie. Die hier auftretende Naturkonstante h ist das *Plancksche Wirkungsquantum*. Oft führt man das reduzierte Wirkungsquantum

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.14)$$

ein, so dass $h\nu = \hbar\omega$ gilt. Die theoretische Begründung der Wienschen Spektraldichte war äußerst unbefriedigend, und PLANCK versuchte ihr in den Jahren 1897 bis 1899 ein besseres theoretisches Fundament zu geben. Das Gesetz stimmt für *kurze Wellenlängen* (große x) sehr gut, aber mit den oben erwähnten Messungen konnte eindeutig seine begrenzte Gültigkeit nachgewiesen werden.

1.3.1 Plancksches Strahlungsgesetz

Im Herbst 1900 stellte sich die Situation in Bezug auf die schwarze Strahlung wie folgt dar. Es existieren zwei theoretisch abgeleitete Gesetze, das Wien-Planck-Gesetz und das Rayleigh-Jeans-Gesetz. Die theoretische Herleitung des ersteren ist problematisch, und eine Übereinstimmung mit den Experimenten wird nur bei hohen Frequenzen erreicht. Das Rayleigh-Jeans-Gesetz steht auf einer festeren theoretischen Grundlage, denn es stützt sich auf ein sehr allgemeines Prinzip der klassischen Statistik, den Gleichverteilungssatz.

Trotzdem stimmt das Gesetz nur für kleine Frequenzen mit den Beobachtungen überein. Um die beiden Lösungen zu kombinieren, hat nun PLANCK zwischen ρ_R und ρ_W interpoliert [12] (tatsächlich hat er die zweiten Ableitungen der Entropie nach der Energie auf möglichst einfache Weise miteinander verbunden), was auf das *Plancksche Strahlungsgesetz*

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \rho_R(T, \nu) \frac{x}{e^x - 1} \quad \text{oder} \quad E(T, \nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.15)$$

führt. In der Abbildung (1.3) ist die Spektraldichte für drei Temperaturen geplottet. Folgende Eigenschaften dieser Formel dienen als Hinweise für ihre Richtigkeit:

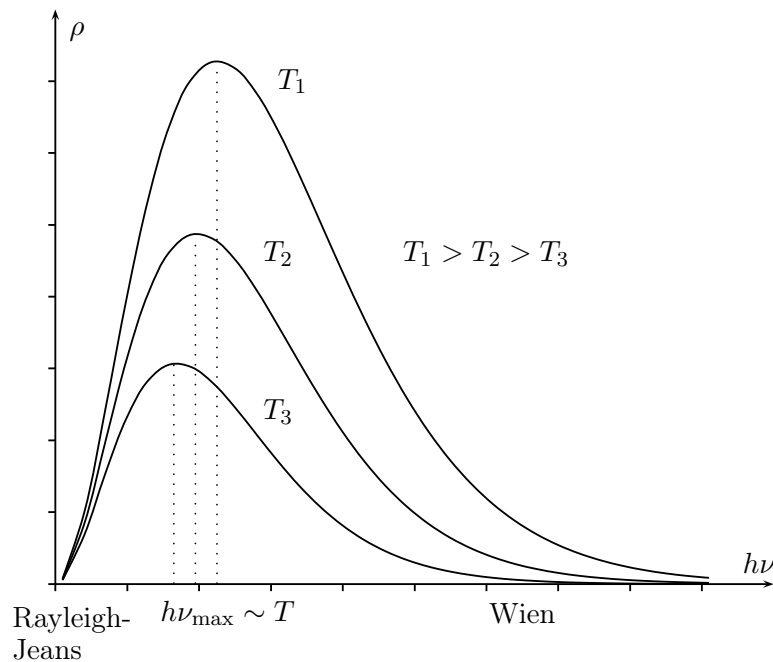


Abbildung 1.3: Frequenzverteilung der Wärmestrahlungsintensität für 3 verschiedene T

- Im Nieder- und Hochfrequenzbereich gelten ($x = h\nu/kT$)

$$\frac{x}{e^x - 1} \longrightarrow \begin{cases} 1 & \text{falls } x \rightarrow 0 \\ xe^{-x} & \text{falls } x \rightarrow \infty, \end{cases}$$

in Übereinstimmung mit der Formeln von Rayleigh-Jeans und Wien.

- PLANCK konnte aus dem Experiment bekannten Stefan-Boltzmann-Konstanten und

der Konstanten im Wienschen Verschiebungsgesetz

$$\sigma = \frac{ca}{4} = 5.67051(19) \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

$$x_{\max} = \frac{\nu_{\max}}{T} = 5.88 \cdot 10^{10} \text{ Hz K}^{-1}$$

die Boltzmann-Konstante k und Plancksche Konstante h wie folgt bestimmen: Mit seiner Formel für die spektrale Energiedichte ist die Konstante a im Stefan-Boltzmann-Gesetz (1.10) gegeben durch

$$a = T^{-4} \int \rho(\nu, T) d\nu = 8\pi k \left(\frac{k}{hc} \right)^3 \int \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{15} \frac{k^4}{(\hbar c)^3}$$

und für die Konstante im Verschiebungsgesetz (siehe Anhang) ergibt sich

$$\frac{\nu_{\max}}{T} = x_{\max} \frac{k}{h} \sim 2.8221 \frac{k}{h}.$$

Nach Vergleich mit den experimentellen Werten ergeben sich daraus die Naturkonstanten k und h , deren heutigen Werte

$$\begin{aligned} k &= 1.380658(12) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ h &= 6.6260755(40) \cdot 10^{-34} \text{ J s} \end{aligned} \tag{1.16}$$

sind. Aus der Boltzmann- und Gaskonstanten folgt die Loschmidtsche Zahl,

$$N_A = \frac{R}{k} \sim 6.0221367(36) \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1},$$

und schließlich ergibt sich aus der Loschmidtschen Zahl und Faraday-Konstanten die elektrische Ladung des Elektrons

$$e = F/N_A = 1.60217733(49) \cdot 10^{-19} \text{ C}.$$

- Das Plancksche Strahlungsgesetz beschreibt die spektrale Energieverteilung der schwarzen Strahlung im gesamten Frequenzbereich richtig.

RUBENS und KURLBAUM haben 1901 die verschiedenen Strahlungsformeln überprüft und Plancks Formel für richtig befunden [14]. Das physikalische Problem, dessen Lösung die Quantentheorie gebar, war, $E(T, \nu)$ zu erklären.

1.4 Lichtquanten

Zahlreiche in ihrer Beweiskraft zwingende Versuche haben gezeigt, dass das Licht ein Wellenvorgang ist. Es gibt jedoch eine Reihe genauso überzeugender Versuche, die sich mit einer solchen Vorstellung nicht erklären lassen. Man versteht sie aber sofort mit der Annahme, dass das Licht aus *Photonen* besteht, die qualitativ ähnliche Eigenschaften haben wie materielle Teilchen.

1.4.1 Einsteins Lichtquantenhypothese

Die Einsteinsche Lichtquantenhypothese (1905) besagt, dass die von einer elektromagnetischen Welle der Frequenz ν transportierte Energie immer ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu = \hbar\omega$ ($\hbar = h/2\pi$) ist [15]. EINSTEIN wurde über die Analyse der für große Frequenzen gültigen Wienschen Strahlungsformel auf die Lichtquantenhypothese geführt. Er war sich der Radikalität seiner Hypothese bewusst und suchte nach Möglichkeiten der experimentellen Bestätigung. Eine solche findet man im *lichtelektrischen Effekt* (*Photoeffekt*), den wir im folgenden Abschnitt besprechen werden.

Doch zuerst wenden wir die Lichtquantenhypothese auf die Hohlraumstrahlung an. Wir nehmen an, dass zur Beschreibung des thermischen Gleichgewichts der Strahlung das Boltzmann-Gibbssche Postulat gültig sei: im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T ist die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes mit Energie E proportional zu

$$e^{-\beta E}, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Mit der Lichtquantenhypothese findet man dann für die mittlere Energie eines Oszillators mit Frequenz ν die Formel

$$E(T, \nu) = \sum_{n=0}^{\infty} (nh\nu) w_n$$

$$w_n = \frac{e^{-\beta nh\nu}}{Z}, \quad Z = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta mh\nu} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}.$$

Daraus berechnet sich nun die mittlere Energie gemäß

$$E(T, \nu) = -\frac{d}{d\beta} \log Z = \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

in Übereinstimmung mit der Planckschen Strahlungsformel (1.15).

1.4.2 Lichtelektrischer Effekt (Photoeffekt)

1888 bestrahlte *W. Hallwachs* negativ geladene Metallplatten mit ultravioletter Licht und stellte mit dem angeschlossenen Elektrometer fest, dass diese Ladung allmählich verschwand [16]. Eine positive Ladung blieb dagegen erhalten. Allgemein löst hinreichend kurzwelliges Licht aus Metalloberflächen negative Ladungsträger, nämlich die 1897 von J.J. THOMSON entdeckten *Elektronen*, aus. Die Stärke des Stromes ist proportional zur Intensität der Strahlung, vorausgesetzt, die Frequenz des Lichts ist größer als eine für das bestrahlte Metall charakteristische kritische Frequenz ν_c . LENARD fand 1902 den klassisch unerklärlichen Effekt, dass die mit einer Gegenspannung gemessene Energie der Elektronen nur von der Frequenz der Strahlung, nicht aber von ihrer Intensität abhängt [17].

EINSTEIN erklärte dies 1905 mit Hilfe seiner Lichtquantenhypothese und dem Energiesatz wie folgt: die einfallende Strahlung besteht aus Lichtquanten (Photonen), die eine Energie $h\nu$ haben. Ein Elektron im Metall kann nun ein Photon absorbieren und gewinnt dabei nach dem Energiesatz die Energie $h\nu$. Nach Abzug der Austrittsarbeit W bleibt dem austretenden Elektron noch die kinetische Energie

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - W \implies \nu \geq \nu_c = \frac{W}{h}.$$

Offensichtlich hängt die Bewegungsenergie der austretenden Elektronen nur von der Frequenz des eingestrahnten Lichts oder der Energie der auftreffenden Photonen ab. Dieses Gesetz wurde von MILLIKAN 1916 bestätigt [18]. Die Konstante h hat genau denselben Wert wie die im Ausdruck für das Spektrum der Hohlraumstrahlung auftretende Konstante. EINSTEIN erhielt 1921 für seine Erklärung des Photoeffektes den Nobelpreis. Die klassische Wellentheorie ist nicht in der Lage, den Photoeffekt zu erklären (siehe MESSIAH I, Seite 23).

1.4.3 Comptoneffekt

Wenn wir die Energie $E = h\nu$ der mit Materie wechselwirkenden Photonen allmählich steigern, wird zuerst das Stadium der Absorption durch den Photoeffekt an gebundenen Elektronen durchlaufen. Ist schließlich E wesentlich größer als die Elektronenbindung, so wird die Absorption abgelöst durch die Streuung an quasifreien Elektronen. Dieser Effekt wurde 1922 von COMPTON entdeckt [19], wofür er 1927 den Physik-Nobelpreis erhielt. Für einen geradlinig durch Materie gehenden Strahl bedeutet die Streuung durch den Compton-Effekt eine Schwächung wie die Absorption durch den Photoeffekt.

Elektromagnetische Strahlung breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Nach den Formeln der relativistischen Mechanik ist

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \sim mc^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \dots,$$

und da mit $h\nu$ die Energie eines Photons beliebig klein werden kann, muß ein Lichtquant verschwindende Ruhemasse haben. Nun gilt allgemein, dass

$$E^2 - (c\mathbf{p})^2 = (mc^2)^2, \quad (1.17)$$

also für Lichtquanten mit Frequenz ν

$$|\mathbf{p}| = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \hbar|\mathbf{k}|,$$

wobei \mathbf{k} der Wellenzahlvektor ist. Dies kann man auch der Maxwellschen Theorie entnehmen. Für eine monochromatische Welle,

$$\mathbf{E} = \Re \left(\vec{\mathcal{E}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)} \right), \quad \mathbf{B} = \Re \left(\frac{c}{\omega} (\mathbf{k} \wedge \vec{\mathcal{E}}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)} \right),$$

wobei $\vec{\mathcal{E}} \perp \mathbf{k}$ und $\omega = c|\mathbf{k}|$ gilt, zeigt eine kurze Rechnung, dass

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\omega} \mathbf{k} \cdot u \implies u = \frac{1}{c} |\mathbf{S}| \quad (1.18)$$

gilt, wobei

$$u = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) \quad \text{und} \quad \mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \wedge \mathbf{B}$$

die Energiedichte und der Poynting-Vektor (die Impulsdichte) sind. Wenden wir dies auf einen Quant des Strahlungsfeldes der Energie $h\nu$ an, dann folgt

$$\mathbf{p} \stackrel{(1.18)}{=} \frac{1}{2\pi\nu} \mathbf{k} \cdot h\nu = \frac{h}{2\pi} \mathbf{k} \equiv \hbar \mathbf{k}.$$

Also sind die Energie und der Impuls eines Photons

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (1.19)$$

Glaubt man an die unbeschränkte Gültigkeit des Energie-Impuls-Erhaltungssatzes, so kann man die Formeln (1.19) bei Stößen von Lichtquanten an Teilchen, z.B. Elektronen, testen. In der Tat hat die Photonenvorstellung folgenden zunächst rätselhaften Effekt

aufgeklärt: Monochromatisches Röntgenlicht wird durch Materie gestreut, und zwar im Gegensatz zum sichtbaren Licht unter Vergrößerung seiner Wellenlänge. Die Wellenlänge des Streulichts ist um so größer, je größer der Streuwinkel θ ist. Rückwärtsstreuung mit $\theta = \pi$ liefert eine Wellenlängenzunahme um $4.85 \text{ pm} = 0.0485 \text{ \AA} (\text{ngström})$, unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge⁵. Die fehlende Energie wird von den auftretenden ‘Rückstoßelektronen’, die beim Streuprozess aus dem Atom des streuenden Materials herausgeschlagen werden, weggetragen.

Betrachten wir nun die Kollision zwischen einem längs der x -Achse einlaufenden Photon mit Energie $h\nu$ und Impuls $\hbar k_x = h/\lambda$ und einem ruhenden Elektron, $\mathbf{p} = 0$. Die

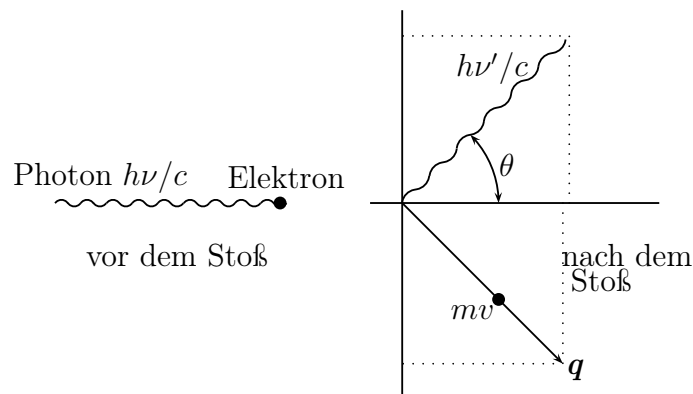


Abbildung 1.4: Die Streuung eines Photons an einem ruhenden Elektron. Die Erhaltungssätze für Energie und Impuls sind auch mikroskopisch streng gültig.

Impulserhaltung impliziert

$$\begin{aligned} \frac{h}{\lambda} &= q_x + \frac{h}{\lambda'} \cos \theta \\ 0 &= q_y + \frac{h}{\lambda'} \sin \theta \end{aligned}$$

und die Energieerhaltung

$$mc^2 + \frac{hc}{\lambda} = c\sqrt{m^2c^2 + q_x^2 + q_y^2} + \frac{hc}{\lambda'}.$$

Bringen wir den rechten Term in der Energiebilanz nach links, dividieren durch c und

⁵ $1 \text{ \AA} (\text{ngström}) = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$ und $1 \text{ Fermi} = 10^{-15} \text{ m} = 1 \text{ fm}$ sind Atom- und Kerndimensionen.

quadrieren, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \left(mc + h \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} \right) \right)^2 &= (mc)^2 + q_x^2 + q_y^2 \\ &= (mc)^2 + h^2 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{\cos \theta}{\lambda'} \right)^2 + \left(\frac{h \sin \theta}{\lambda'} \right)^2, \end{aligned}$$

wobei wir in der letzten Gleichung die Impulserhaltung benutzten. Nach Ausmultiplikation ergibt sich

$$mc(\lambda' - \lambda) = h(1 - \cos \theta)$$

oder mit $1 - \cos \theta = 2 \sin^2 \theta / 2$ die Beziehung

$$\lambda' - \lambda = \Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (1.20)$$

Das Experiment bestätigt diese Formel glänzend; speziell ist $2h/mc$ der bei einer Rückstreuung gefundene Wert von 0.0485 \AA . Die Hälfte davon,

$$\lambda_c = \frac{h}{mc} = 0.0243 \text{ \AA}, \quad (1.21)$$

heißt *Compton-Wellenlänge des Elektrons*. Ein Photon mit Wellenlänge λ_c hat die Energie $h\nu = hc/\lambda_c = mc^2$, also die der Ruhemasse des Elektrons entsprechende Energie. Es würde bei Rückwärtsstreuung seine Wellenlänge verdoppeln. Die Annahme eines gestoßenen Elektrons in Ruhe ist gerechtfertigt, solange gilt

$$\frac{h}{\lambda} \gg |\mathbf{p}|.$$

1.5 Materiewellen

Die Schwierigkeit der klassischen Physik mit kleinen Strukturen, man denke an die Instabilität des Atoms, führten LOUIS DE BROGLIE auf die Idee, dass es in der Optik ähnlich sei [20]⁶: Für Beugung und Streuung von Licht an Objekten, die gross verglichen mit der Wellenlänge sind, kann man die Lichtausbreitung mit den Methoden der geo-

⁶de Broglie formulierte diese These 1923 in seiner Doktorarbeit. Sie war so revolutionär, dass der Prüfungsausschuss völlig im Dunkeln darüber tappte, was davon zu halten sei. Der bekannte Physiker Paul Langevin sandte ein Exemplar der Arbeit an Einstein mit der Bitte um Kritik. Auf Grund Einsteins positiver Fürsprache wurde die Arbeit akzeptiert.

metrischen Optik (Strahlenoptik) beschreiben, genauso wie in der klassischen Mechanik die Teilchenausbreitung mit klassischen Bahnen. Erst für kleine Objekte offenbart das Licht seinen Wellencharakter und Beugungserscheinungen treten auf. Sind auch Teilchen in Wirklichkeit *Materiewellen*? Falls ja, müssen die Frequenz und Wellenlänge der postulierten Materiewelle auf ganz bestimmte Weise mit den Teilchenparametern wie Masse und Impuls zusammenhängen.

Da auch Licht aus Teilchen, den Photonen, mit Energie

$$E = h\nu \quad (1.22)$$

besteht, ist es naheliegend diesen Zusammenhang für beliebige Teilchen zu übernehmen. Ein massives Teilchen, zum Beispiel ein Elektron, hat in seinem Ruhesystem die Energie $E_0 = m_0 c^2$ und Frequenz

$$\nu_0 \stackrel{(1.22)}{=} m_0 c^2 / h. \quad (1.23)$$

Dem ruhenden Teilchen werde eine stationäre Welle

$$\psi = \psi_0 e^{2\pi i \nu_0 t} = \psi_0 e^{i \omega_0 t}$$

zugeordnet. In einem Inertialsystem, welches sich bezüglich dem Ruhesystem mit der Geschwindigkeit v in die negative x -Richtung bewegt, hat ein Punkt (t, x) die Koordinaten

$$t' = \gamma \left(t + \frac{v}{c^2} x \right) \quad , \quad x' = \gamma (vt + x), \quad \text{wobei} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

der relativistische γ -Faktor ist. In diesem System bewegt sich das Teilchen mit Geschwindigkeit v in die x -Richtung und wegen

$$\begin{pmatrix} t \\ x \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} 1 & -v/c^2 \\ -v & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t' \\ x' \end{pmatrix}$$

hat die Wellenfunktion in diesem System die Gestalt

$$\psi = \psi_0 e^{i \omega_0 t} = \psi_0 e^{i \omega_0 \gamma (t' - vx'/c^2)} = \psi_0 e^{i(\omega' t' - k' x')}.$$

Ein mit v bewegtes Teilchen hat also die Frequenz und den Wellenzahlvektor

$$\nu = \gamma \nu_0 \quad \text{und} \quad k = \frac{\omega_0 v}{c^2} \gamma.$$

Mit $\lambda = 2\pi/k$ findet man auch

$$\lambda = \frac{1}{\gamma} \frac{c^2}{\nu_0 v} \stackrel{(1.23)}{=} \frac{h}{p}, \quad \text{wobei} \quad p = \gamma m_0 v$$

der relativistische Teilchenimpuls ist. Berücksichtigen wir noch, dass die Energie eines Teilchens gleich $E = \gamma m_0 c^2 = \gamma h \nu_0$ ist, so finden wir folgende Beziehungen zwischen den *Teilchengrößen* Energie und Impuls und den zugeordneten *Welleneigenschaften* Kreisfrequenz und Wellenzahlvektor:

$$E = \hbar \omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \gamma m_0 \mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}. \quad (1.24)$$

Wird ein Elektron aus der Ruhe auf die Geschwindigkeit $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ gebracht, indem man es eine Potentialdifferenz U durchlaufen lässt, so gilt gemäß dem Energiesatz im nichtrelativistischen Grenzfall

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} = eU \quad \text{mit} \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Aufgelöst nach der de Broglie-Wellenlänge des Elektrons,

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2meU}} \sim \left(\frac{150}{U[\text{V}]} \right)^{1/2} \text{Å}.$$

Für eine Spannung von 100 – 1000 Volt liegt diese im Röntgenbereich.

1.5.1 Elektronenstreuung

Wenn die Bewegung von Teilchen durch Materiewellen beschrieben wird, müssten sich auch Beugungs- und Interferenzerscheinungen nachweisen lassen. Dies wird in der Tat beobachtet. Allerdings wurde die Wellennatur der Elektronen erst nach Schaffung der Quantenmechanik überzeugend nachgewiesen. C. DAVISSON und L. GERMER sahen 1927 deutliche Interferenzmaxima bei der Reflexion von Elektronen an Nickeleinkristallen [21]. Im gleichen Jahr konnte G.P. THOMSON an Interferenzen beim Durchgang von Elektronen durch dünne Metallfolien die Beziehung von DE BROGLIE, $\lambda = h/mv$, gut prüfen und bestätigen [22]⁷. Auch bei Atomstrahlen wurden 1929 Andeutungen von Interferenzen gefunden, nämlich von O. STERN bei He-Strahlen an Steinsalzkrystallen [23], deutlichere von I. ESTERMANN und O. STERN mit He- und H₂-Strahlen an LiF-Kristallen [24].

⁷J.J. Thomson erhielt den Nobelpreis für den Nachweis, dass Elektronen Teilchen sind und sein Sohn G.P. Thomson für den Nachweis, dass sie Wellen sind.

Der Wellencharakter von Elektronen ist uns heutzutage von Elektronenmikroskopen [25] her wohlbekannt. Im Elektronenmikroskop begrenzt die de Broglie-Wellenlänge des Elektrons genauso das Auflösungsvermögen wie die optische Wellenlänge das im Lichtmikroskop. Das wohl einfachste Experiment, welches diesen Wellencharakter zeigt, ist die Streuung von Elektronen an einem langen, geraden und positiv geladenen Faden, siehe Abbildung (1.5). Das Biprisma von DÜKER und MÖLLENSTEDT trennt zwei Strahlen freier Elektronen, die aus der gleichen Quelle kommen, und lässt sie dann fast parallel wieder zusammenlaufen [26]. Als Quelle dient das elektronenoptisch auf 50nm verkleinerte Bild einer Elektronenquelle. Die Elektronen fliegen an einem positiv geladenen Metallfaden vorbei und werden von ihm zur Mitte hin abgelenkt. Man kann sich überzeugen, dass im Feld eines langen geraden Drahtes der Gesamtablenkwinkel nicht von dem Abstand abhängt, in dem das Elektron den Draht passiert, sondern nur von seiner Energie. Aus dem beobachteten Interferenzmuster für Elektronen mit 1eV kann man deren Wellenlänge bestimmen. Man misst $\lambda = 1.2\text{ nm}$. Dies ist genau die Wellenlänge, die wir aufgrund der de Broglie-Beziehung erwarten. Das erste *Doppelspaltexperiment* mit Elektronen wurde

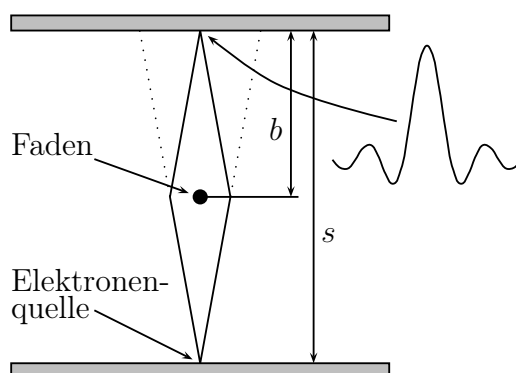


Abbildung 1.5: Elektronenbeugung am 'Biprisma' nach Düker und Möllenstedt [26].

von C. JÖNSSON 1960 in Tübingen durchgeführt⁸ [27] und danach schrittweise verbessert [28]. Elektronen wechselwirken stark mit Materie und auch deshalb verwendet man gerne Neutronen in Interferenzversuchen [29]. Da Neutronen etwa 2000-mal schwerer als Elektronen sind, müssen nach $\lambda = h/mv$ diese sehr langsam sein, damit ihre Wellenlänge noch messbar ist.

⁸In einer Umfrage des Organs der englischen physikalischen Gesellschaft „Physics World“ nach dem schönsten Experiment aller Zeiten, kam der Versuch von Claus Jönsson auf den ersten Platz.

1.6 Quantisierungsregeln von Bohr-Sommerfeld

Die ältere Quantentheorie beruht auf folgendem Verfahren: Man nehme an, dass Systeme materieller Teilchen den Gesetzen der klassischen Mechanik folgen. Man postuliere aber darüber hinaus, dass von allen Lösungen der Bewegungsgleichungen nur diejenigen übrig bleiben sollten, die bestimmten, *ad hoc* eingeführten Quantisierungsregeln genügen [30]. Die Regeln sondern spezielle Bewegungen aus, die auf Grund der Hypothese als allein realisierbar vorausgesetzt werden. Zu jeder dieser Bewegungen gehört ein bestimmter Wert der Energie. Die so ermittelten diskreten Energiewerte bilden das quantisierte Energiespektrum. In derselben Weise erhält man ein Spektrum von erlaubten Werten für die anderen Konstanten der Bewegung.

Das Aufstellen der 'Quantisierungsregeln' war vor allem eine Sache der Intuition: Man postulierte gewisse Regeln und verglich die sich daraus ergebenden Energiespektren mit den Experimenten. Bei dieser Suche spielte das Bohrsche Korrespondenzprinzip eine wertvolle Rolle. Dieses Prinzip besagt, dass die klassische Theorie makroskopisch richtig ist, d.h. im Grenzfall, wo die quantenhaften Unstetigkeiten noch als unendlich klein angesehen werden können. Oder anders ausgedrückt:

*Die Quantentheorie muss für große Quantenzahlen
asymptotisch in die klassische Theorie übergehen⁹.*

Insbesondere die Hohlraumstrahlung gehorcht dem Korrespondenzprinzip: Für hohe Temperaturen, $kT \gg h\nu$, wenn die typische Energie der Strahlungsmoden wesentlich größer als die Energiedifferenz $h\nu$ ist, geht die Plancksche Strahlungsformel in die klassische Strahlungsformel von Rayleigh-Jeans über.

Für periodische Systeme führt das Korrespondenzprinzip auf natürliche Weise zu folgender Quantisierungsbedingung:

$$S = \oint pdq = nh \quad (\text{PLANCK 1911, BOHR, SOMMERFELD 1913-17}) \quad (1.25)$$

Hier bedeutet \oint das Integral über eine volle Periode der Bewegung mit der Energie E . Offensichtlich ist S die von der Bahn eingeschlossene Fläche im Phasenraum, hat die Dimension einer Wirkung und wird Wirkungsintegral genannt.

Wir wollen diese Quantisierungsregel nun auf die *Oszillatoren der Hohlraumstrahlung* anwenden: Wir haben gesehen, dass die Moden mit Kreisfrequenz $2\pi\nu$ folgende Energie

⁹Eventuell muss man einige quantenmechanische Zustände mit großen Quantenzahlen überlagern, um einen klassischen Zustand zu erhalten.

haben,

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2).$$

Die Lösungen der Bewegungsgleichung $\ddot{q} + \omega^2 q = 0$ sind

$$\begin{aligned} q(t) &= \alpha \cos \omega t + \beta \sin \omega t \\ p(t) &= \omega \beta \cos \omega t - \omega \alpha \sin \omega t \end{aligned}$$

und haben die Energie $\frac{1}{2}\omega^2(\alpha^2 + \beta^2)$. Das Wirkungsintegral ist

$$S = \oint p dq = \oint p \dot{q} dt = \omega \pi (\alpha^2 + \beta^2).$$

Nach der Quantisierungsregel $S = nh$ muss also

$$H = \frac{\omega}{2\pi} \omega \pi (\alpha^2 + \beta^2) = \frac{\omega}{2\pi} nh = nh\nu$$

gelten, d.h. die Einsteinsche Lichtquantenhypothese folgt aus der Bedingung (1.25).

1.6.1 Bohrsches Modell des Wasserstoffatoms

Das Rutherfordsche Atommodell beschreibt wasserstoffähnliche Atome als einen winzigen Kern mit positiver Ladung Ze , um den das Elektron auf einer „Planetenbahn“ kreist. Am Elektron greift infolge der Kernladung Ze die Kraft

$$F_e = \frac{Ze^2}{r^2}$$

an, die entgegengesetzt gleich der Zentrifugalkraft

$$F_z = m\omega^2 r$$

ist. Entsprechend gilt

$$m\omega^2 r^3 = Ze^2. \quad (1.26)$$

Wird das umlaufende Elektron durch eine Welle beschrieben, dann entspricht seinem Impuls p eine Wellenlänge $\lambda = h/mv$. Man kann sich nun leicht vorstellen, dass nur solche Wellen erlaubt sind, bei denen auf den Umfang der entsprechenden Bahn eine ganze Anzahl von Wellenlängen passt; nur so entsteht eine stehende Welle und interferiert sich

nicht weg. Also muss gelten

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv} = n \frac{h}{m\omega r}. \quad (1.27)$$

Nun quadrieren wir diese Beziehung und eliminieren ω mit Hilfe von (1.26) mit dem Resultat

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{Zme^2}.$$

Eingesetzt in (1.26) finden wir die erlaubten Kreisfrequenzen

$$\omega_n = \frac{mZ^2 e^4}{n^3 \hbar^3}.$$

Für die entsprechenden Energien findet man

$$E_n = \frac{m}{2} v_n^2 - \frac{Ze^2}{r_n} = \frac{m}{2} \omega_n^2 r_n^2 - \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{Z^2 m e^4}{2n^2 \hbar^2}.$$

Führen wir den Bohrschen Radius und die Rydberg-Energie gemäß

$$\begin{aligned} r_B &= \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0.529 \text{ \AA} \\ \text{Ry} &= \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} \end{aligned} \quad (1.28)$$

ein, so ergeben sich für die erlaubten Radien und Energien die Formeln

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot r_B \quad \text{und} \quad E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \text{Ry}. \quad (1.29)$$

Je größer die Quantenzahl, desto ausgedehnter ist das Atom und desto dichter liegen die Energiewerte E_n . Zu denselben Schlüssen kommt man übrigens auch vermittle der Bohr-Sommerfeldschen Quantenbedingungen. Es ergeben sich drei Bedingungen der Art $\oint pdq = nh$, da das Elektron zu einer räumlichen Bewegung fähig ist. Da die zugrunde liegenden Annahmen heute überholt sind, wollen wir diese Rechnung hier nicht durchführen.

Die Bohrschen Postulate: Als neue, mit der klassischen Physik unvereinbare Postulate führte BOHR 1913 zur Deutung der Lichtemission folgende Postulate ein [30, 31]:

- Für jedes Atom gibt es eine Anzahl stationärer Zustände, in denen das Atom nicht

strahlt. Eine Änderung seines Energieinhaltes kann nur durch Übergang von einem stationären Zustand in einen anderen erfolgen.

- Die Frequenz der bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen ausgestrahlten oder absorbierten Wellen genügt der Bedingung

$$h\nu = E_m - E_n, \quad (1.30)$$

wobei E_n und E_m die Energien der stationären Zustände sind.

Nach diesen Postulaten kann ein Wasserstoffatom ($Z = 1$) also nur Licht mit den Frequenzen

$$\nu(n, m > n) = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) R_\infty, \quad \text{wobei} \quad R_\infty = \frac{\text{Ry}}{h} = 3.2899 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (1.31)$$

die Rydbergfrequenz ist, emittieren oder absorbieren. Für festes n erhält man verschiedene Serien von möglichen Frequenzen oder Wellenlängen. Die niedrigsten sind

Lyman-Serie (1906) im Ultraviolett [32]:

$$\nu(1, m) = R_\infty \left(1 - \frac{1}{m^2} \right), \quad \lambda_0 = 121,568 \text{ nm}, \quad \lambda_\infty = 91,176 \text{ nm}.$$

Balmer-Serie (1885) im Sichtbaren [33]:

$$\nu(2, m) = R_\infty \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \lambda_0 = 656,470 \text{ nm}, \quad \lambda_\infty = 364,705 \text{ nm}.$$

Paschen-Serie (1908) im Infraroten [34]:

$$\nu(3, m) = R_\infty \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \lambda_0 = 1.875,628 \text{ nm}, \quad \lambda_\infty = 820,587 \text{ nm}.$$

Brackett-Serie (1922) im Infraroten [35]:

$$\nu(4, m) = R_\infty \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \lambda_0 = 4.052,283 \text{ nm}, \quad \lambda_\infty = 1458.822 \text{ nm}.$$

Pfund-Serie (1924) im Ultraroten [36]:

$$\nu(5, m) = R_\infty \left(\frac{1}{25} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \lambda_0 = 7.459,884 \text{ nm}, \quad \lambda_\infty = 2.279,409 \text{ nm}.$$

Ähnliche Serienformeln findet man für die wasserstoffähnlichen Ionen He^+ , Li^{++} , ...

1.7 Emission, Absorption und Strahlungsgesetz

Die Strahlung im Hohlraum ist in Kontakt mit den Atomen der begrenzenden Wände. Ausgehend von der Bohrschen Atomtheorie nahm EINSTEIN bei der Herleitung der Formel für $\rho(T, \nu)$ an [37]:

- dass Atome Energie nur in wohldefinierten Beträgen aufnehmen oder abgeben können. Diese Beobachtung führte zur Annahme, dass Atome Zustände mit *diskreten Energien*

$$E_1 < E_2 < \dots < E_k < \dots$$

annehmen. Durch *Absorption von Licht* der Energie $h\nu = E_l - E_k$ kann das Atom im Zustand k mit Energie E_k in einen Zustand l mit größerer Energie E_l angeregt werden. Durch *Emission von Licht* derselben Frequenz kann l dann wieder in k 'zerfallen'.

- Die Zahl der Atome im Energieniveau E_k ist

$$N_k = A e^{-\beta E_k} \quad A \quad \text{aus} \quad \sum_k N_k = N_{\text{tot}}, \quad \beta = 1/kT.$$

Nun stellen wir die verschiedenen Möglichkeiten des Energieaustausches zwischen Atomen und Strahlung zusammen und geben die Häufigkeit der entsprechenden Ereignisse an:

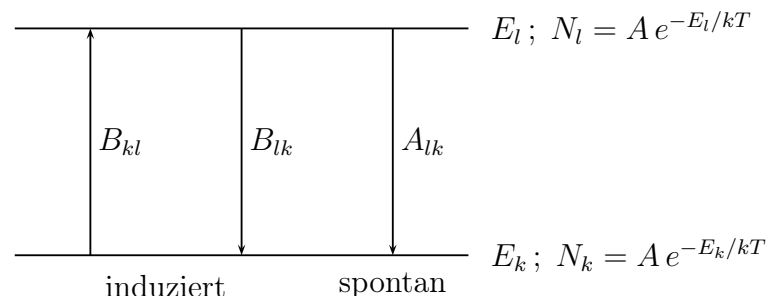


Abbildung 1.6: Übergangsraten mit entsprechenden Einsteinkoeffizienten.

- *Absorption:* Die Übergangsrate von k nach l durch Absorptionsprozesse ist proportional zu N_k und zur Intensität der Strahlung im entsprechenden Frequenzbereich

$$\dot{N}_{kl}^{\text{abs}} = B_{kl}\rho(T, \nu) \cdot N_k.$$

- *Induzierte Emission:* Man erwartet, dass es zum Prozess der induzierten Absorption auch den Umkehrprozess gibt: Das Strahlungsfeld sollte Übergänge aus dem Zustand l in den Zustand k induzieren. Diese induzierte (erzwungene) Emission ist entscheidend für das Funktionieren von Maser und Laser. Sie ist proportional zu N_l und ρ :

$$\dot{N}_{lk}^{\text{ind}} = B_{lk}\rho(T, \nu) \cdot N_l$$

- *Spontane Emission:* Angeregte Atome können auch spontan zerfallen wenn kein Strahlungsfeld vorhanden ist, ähnlich wie Atomkerne radioaktiv zerfallen können. Die Emissionsrate von l ist proportional zu N_l und entsprechend

$$\dot{N}_{lk}^{\text{spontan}} = A_{lk} \cdot N_l.$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$\dot{N}_{kl}^{\text{abs}} = \dot{N}_{lk}^{\text{ind}} + \dot{N}_{lk}^{\text{spontan}}$$

oder

$$\rho(T, \nu)B_{kl}N_k = \rho(T, \nu)B_{lk}N_l + A_{lk}N_l.$$

Das Einsetzen der Boltzmannverteilung für N_k und N_l ergibt wegen $E_l - E_k = h\nu$

$$\rho(T, \nu)B_{kl}e^{\beta h\nu} = \rho(T, \nu)B_{lk} + A_{lk},$$

beziehungsweise

$$\rho(T, \nu) = \frac{A_{lk}}{B_{kl}e^{\beta h\nu} - B_{lk}}. \quad (1.32)$$

Die Einstein-Koeffizienten A_{lk} , B_{lk} , B_{kl} hängen von der Atomsorte ab, sind aber unabhängig von der Temperatur. Für $\beta h\nu \ll 1$, das heißt für große Temperaturen, muss nach dem

Korrespondenzprinzip das Rayleigh-Jeans-Gesetz gelten, also

$$\rho(T, \nu) \sim \frac{A_{lk}}{(B_{kl} - B_{lk}) + \beta h \nu B_{kl}} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT. \quad (1.33)$$

Dies führt auf die wichtigen Einsteinschen Beziehungen:

$$B_{kl} = B_{lk} \quad \text{und} \quad \frac{A_{lk}}{B_{lk}} = 8\pi h \left(\frac{\nu}{c}\right)^3, \quad \text{mit} \quad h\nu = E_l - E_k. \quad (1.34)$$

Eingesetzt in (1.32) ergibt sich das Plancksche Gesetz

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{\beta h \nu} - 1}.$$

1.8 Zusammenfassung

Der Wellencharakter des Lichts ist zum Beispiel durch Beugung an Strich- oder Kristallgittern glänzend bestätigt. Eine wichtige Konsequenz der Wellennatur der elektromagnetischen Strahlung sind die Unschärferelationen:

$$\Delta\omega \cdot \Delta t \geq 1 \quad \text{und} \quad \Delta x^j \Delta k_j \geq 1, \quad j = 1, 2, 3. \quad (1.35)$$

Die Zweite kann man folgendermaßen einsehen: Sei $u(t, x)$ ein Wellenpaket

$$u(t, x) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} a(k) e^{i[kx - \omega(k)t]} dk$$

d.h. eine Überlagerung von ebenen Wellen, deren Wellenzahlvektoren in die x -Richtung zeigen und Werte im Intervall

$$k_0 - \Delta k \leq k \leq k_0 + \Delta k$$

haben. Ist u zum Beispiel eine Komponente des elektrischen Feldes, dann lautet die Dispersionsrelation $\omega = c|k|$. Wir führen nun eine Variablensubstitution $\xi = k - k_0$ ein und entwickeln $\omega(k)$ in eine Potenzreihe in ξ , $\omega(k) = \omega_0 + \omega'_0 \xi + \dots$. Beschränken wir uns auf die ersten beiden Glieder, dann finden wir

$$u(t, x) = a(k_0) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} d\xi e^{i(x - \omega'_0 t)\xi} = 2a(k_0) \frac{\sin(\Delta k [x - \omega'_0 t])}{x - \omega'_0 t} \cdot e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}.$$

Den Faktor vor der schnell oszillierenden Funktion $e^{i(k_0x - \omega_0t)}$ kann man als Amplitude der Funktion bezeichnen. Eine schematische Darstellung dieser Amplitude zur Zeit $t = 0$ zeigt die folgende Abbildung. Der Maximalwert der Amplitude ist $2a(k_0)\Delta k$ und gehört

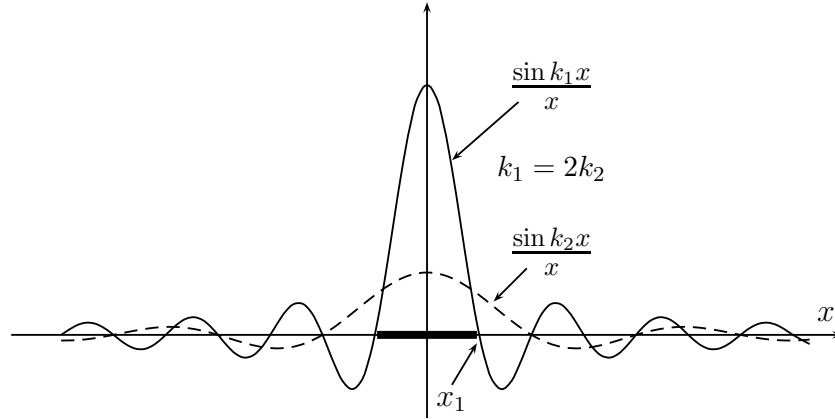


Abbildung 1.7: Die Amplitude des Wellenpaketes ist um $x = 0$ konzentriert

zum Wert $x = 0$. Für $x = x_n = n\pi/\Delta k$ mit $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ verschwindet die Amplitude. $\Delta x = 2x_1 = 2\pi/\Delta k$ kann man als minimale räumliche Ausdehnung des Wellenpaketes ansehen. Je kleiner Δk ist (die Streuung der Wellenzahlvektoren oder Photonenimpulse), desto größer ist die räumliche Ausdehnung des Paketes. Wir finden also

$$\Delta x \cdot \Delta k \geq 2\pi. \quad (1.36)$$

Der *Teilchencharakter* der Lichtquanten kommt im Wien-Planckschen Gesetz der Hohlraumstrahlung, im Photoeffekt und in der Comptonstreuung klar zum Ausdruck. Die wichtigsten Formeln, die die Einsteinsche Lichtquantenhypothese wiedergeben, sind

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1.37)$$

Damit wird (1.35) zu

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad \text{und} \quad \Delta x^j \cdot \Delta p_j \geq 2\pi\hbar. \quad (1.38)$$

Dies sind die *Heisenbergschen Unschärferelationen* [38].

Innerhalb einer klassischen, deterministischen Theorie kann man Interferenzerscheinungen, die auf dem Superpositionsprinzip der Wellentheorie beruhen, mit der Korpuskulartheorie des Lichts nicht vereinbaren. Nötig ist daher eine neue Theorie, die diese beiden komplementären Aspekte der elektromagnetischen Strahlung vereinigt. Eine solche Theo-

rie wird auf geeignet gestellte Fragen notwendigerweise nur *statistische Antworten* geben können. Zum Beispiel: Wo treffen Lichtquanten nach Beugung einer elektromagnetischen Welle am Spalt oder Gitter auf einem Schirm auf? Die statistische Antwort ist dann, dass die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen eines Photons in einem kleinen Gebiet um \mathbf{x} des Schirms proportional zur Intensität des klassischen Interferenzmusters im Punkte \mathbf{x} des Schirmes ist. Diese Feststellung kann experimentell mit Hilfe des Photoeffektes getestet werden.

1.9 Anhang: Theorie der Hohlraumstrahlung

Jeder Körper tauscht mit seiner Umgebung Wärme aus. Dieser Austausch erfolgt auch, wenn er sich in einem evakuierten Raum befindet, so dass die gewöhnliche Wärmeleitung ausgeschaltet ist. Die Energieabgabe und -aufnahme erfolgt durch Emission und Absorption von Strahlung. Je nach Temperatur des Körpers oder seiner Umgebung ist diese Strahlung im infraroten, sichtbaren oder ultravioletten Bereich. Wir nennen diese Strahlung *Wärmestrahlung*. Das Wesen dieser Strahlung ist in einer Umwandlung eines Teiles der Wärmeenergie des strahlenden Körpers in Energie des elektromagnetischen Strahlungsfeldes zu suchen. Besteht zwischen einem Körper und seiner Umgebung eine Temperaturdifferenz, so wird diese Differenz durch Strahlung ausgeglichen. Bei Emission kühlt sich der Körper ab und umgekehrt erwärmt er sich bei Absorption von Wärmestrahlung. Im Gleichgewicht ist die ausgestrahlte Energie gleich der aus der Umgebung aufgenommenen. Die Strahlung hängt von der Temperatur des Strahlers und von der Beschaffenheit seiner Oberfläche ab. Die Ausstrahlung eines Körpers wird durch sein *Emissionsvermögen* E , die von der Flächeneinheit seiner Oberfläche in den Halbraum pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie, gemessen. Das Emissionsvermögen einer blanken Fläche ist bei gleicher Temperatur kleiner als das einer schwarzen. Das *Absorptionsvermögen* A ist das Verhältnis

$$0 \leq A = \frac{\text{absorbierte Strahlungsenergie}}{\text{auffallende Strahlungsenergie}} \leq 1.$$

Kirchhoffsches Gesetz: Der Quotient E/A ist von der stofflichen Beschaffenheit des Körpers unabhängig und hängt nur von der Temperatur des Körpers und der Frequenz der Strahlung ab. Ein Körper, der viel Strahlung emittiert, kann auch viel Strahlung absorbieren und umgekehrt.

Wäre dem nicht so, so kann man eine Vorrichtung konstruieren, mit deren Hilfe sich im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik eine Wärmemenge von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übertragen liesse: Es mögen sich zwei Platten mit gleicher Temperatur T wie in der Figur 1.8 gegenüberstehen. Die erste sei ein schwarzer

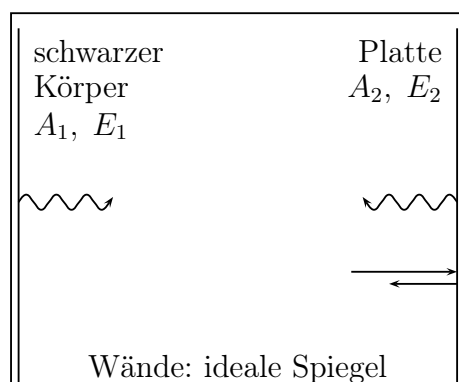


Abbildung 1.8: Zur Ableitung des Kirchhoffschen Gesetzes

Körper und absorbiere alle auffallende Strahlung, d.h. habe maximales Absorptionsvermögen $A_1 = 1$, und die zweite habe ein Absorptionsvermögen $A_2 < 1$. Der Raum zwischen den Platten sei durch ideale Spiegel nach außen abgeschlossen, so dass keine Strahlung entweichen kann. Die ganze Anordnung sei von adiabatischen Wänden eingeschlossen.

Die Emissionsvermögen der Platten seien E_1 und E_2 . Im Gleichgewicht muss die Ausstrahlung jeder Platte gleich der absorbierten Energie sein. Wäre dem nicht so, müsste eine Platte sich abkühlen, die andere sich erwärmen, im Widerspruch zum 2. Hauptsatz. Also:

$$\begin{aligned} \text{schwarze Platte:} \quad E_1 &= E_2 + E_1 \cdot (1 - A_2) \\ \text{andere Platte :} \quad E_2 &= A_2 \cdot E_1. \end{aligned}$$

Hieraus folgt $E_2/A_2 = E_1$ und der Kirchhoffsche Satz ist gezeigt. Wir haben zusätzlich gesehen, dass für jedes Material das Verhältnis E/A gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bei dieser Temperatur ist. Es ist ausschließlich eine Funktion von T und der Wellenlänge λ :

$$\frac{E}{A} = f(\lambda, T).$$

Nun erinnern wir uns an die beiden ersten Hauptsätze der Thermodynamik.

1. Hauptsatz: Die Konstruktion einer energie-erzeugenden Maschine (Perpetuum Mobile 1. Art) ist unmöglich.

Bezeichnet dU die Änderung der inneren Energie U des Systems, δQ die aufgenommene

Wärmemenge und δA die abgegebene Arbeit, dann ist

$$dU = \delta Q - \delta A.$$

Für ein einatomiges Gas ist $\delta A = pdV$ und für einen Magneten $\delta A = HdM$. Weiter gilt der

2. Hauptsatz: *Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die nichts weiter macht als Arbeit zu leisten und dabei einen Wärmespeicher abzukühlen (Perpetuum Mobile 2. Art).*

Aus diesem Hauptsatz folgt, dass es eine Zustandsfunktion $S(U, V)$, genannt Entropie, gibt, so dass gilt

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Stefan-Boltzmannsches Gesetz: Körper, die das Absorptionsvermögen 1 haben, die also alle auffallende Strahlung absorbieren, bezeichnet man als schwarze Körper. Es wurde bald erkannt, dass die schwarze Strahlung in einem Hohlraum mit metallischen Wänden (aus Platin-Iridium) realisiert ist. Wird die Hohlraumwandung auf einer festen Temperatur gehalten, dann bildet sich im Hohlraum die schwarze Strahlung aus. Bringt man in der Hohlraumwandung eine so kleine Öffnung an, dass das Strahlungsgleichgewicht nicht gestört wird, dann kann die durch diese Öffnung emittierte Strahlung in sehr guter Näherung als schwarze Strahlung angesehen werden.

K. STEFAN hat 1879 Messungen an Tyndall analysiert und dabei festgestellt, dass ein Probekörper bei einer Temperatur von 1473 K eine 11.7 mal größere Energie abstrahlt als bei einer Temperatur von 798 K. Er hat bemerkt, dass

$$11.7 \sim \left(\frac{1473}{798} \right)^4$$

ist, und daraus geschlossen, dass die gesamte Emissionsintensität eines schwarzen Körpers proportional zur vierten Potenz der Temperatur ist,

$$I(T) = \sigma T^4. \quad (1.39)$$

Bemerkenswert ist, dass erstens Tyndall nicht einmal annähernd ein schwarzer Körper ist und zweitens die Messung fehlerhaft war. Der richtige Quotient ist 18.6 und nicht 11.7. Hier hat offensichtlich eine fehlerhafte Messung ihre guten Dienste geleistet. BOLTZMANN verdanken wir die strenge thermodynamische Begründung des Gesetzes (1.39) und wir

wollen seine Herleitung nun geben:

Nach dem zweiten Hauptsatz ist das Strahlungsfeld in einem Hohlraum homogen, isotrop (keine Richtung ist ausgezeichnet) und unpolarisiert. Aus der Maxwellschen Theorie ergibt sich für die Energie der Strahlung

$$u = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)$$

und deren Spannungstensor

$$T_{ij} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{2} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) \delta_{ij} - E_i E_j - B_i B_j \right).$$

Die Spur des Spannungstensors ist

$$3p = \text{Sp } T = \frac{3}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) - \frac{1}{4\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = u$$

und entsprechend lautet die *Zustandsgleichung* für das Strahlungsfeld

$$u = 3p. \quad (1.40)$$

Die Strahlungsenergie im Hohlraum ist also gleich

$$U(T, V) = V u(T) = 3pV.$$

Nun folgt aus dem ersten und zweiten Hauptsatz

$$dU = \delta Q - p dV = T dS - p dV$$

oder

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{3d(pV) + p dV}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial T} dT. \quad (1.41)$$

Durch Koeffizientenvergleich finden wir

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4p}{T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{3V}{T} \frac{dp}{dT}. \quad (1.42)$$

Wegen $S_{,VT} = S_{,TV}$ folgt dann

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{4p}{T} \right) = \frac{3}{T} \frac{dp}{dT}$$

und damit

$$\frac{1}{T} \frac{dp}{dT} = \frac{4p}{T^2} \implies \frac{dp}{p} = 4 \frac{dT}{T}.$$

Nach Integration findet man den Druck $p(T) = aT^4/3$, woraus mit der Zustandsgleichung (1.40) sofort das Gesetz von Stefan und Boltzmann folgt,

$$u(T) = aT^4.$$

Die gesamte Emissionsintensität $I(T)$ eines absolut schwarzen Körpers ist [41]

$$I(T) = \frac{c}{4} u(T) = \frac{ca}{4} T^4$$

und damit folgt (1.39) mit der Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma = ca/4$. Aus (1.42) folgt weiter, dass

$$\frac{\partial S}{\partial T} = 4aVT^2 \quad \text{oder} \quad S(V, T) = \frac{4a}{3} VT^3 + S_0(V). \quad (1.43)$$

Abermalige Benutzung von (1.42) führt auf

$$\frac{\partial S}{\partial V} = 4 \frac{p}{T} = \frac{4a}{3} T^3 = \frac{4a}{3} T^3 + \frac{\partial S_0}{\partial V},$$

wobei wir beim letzten Schritt (1.43) benutzten. Also ist S_0 volumenunabhängig und

$$S(V, T) = \frac{4a}{3} VT^3, \quad (1.44)$$

wobei wir eine Version des 3. Hauptsatzes bemühten, nach der S für $T \searrow 0$ verschwindet.

Immer noch auf der Grundlage der klassischen Physik ist es WIEN 1894 gelungen, ein weiteres Gesetz aufzustellen, dem eine Kontrollfunktion zuerkannt werden kann. Als ersten Schritt hat er das folgende Gedankenexperiment ausgeführt: Stellen wir uns einen 'mit schwarzer Strahlung angefüllten' Hohlraum vor, der von einem verspiegelten und beweglichen Kolben verschlossen wird. Verringern wir mit Hilfe des Kolbens das Hohlraumvolumen langsam (adiabatisch), so dass

$$\delta Q = 0 \quad \text{oder} \quad dS = 0$$

gilt, dann nehmen Energieinhalt und Temperatur im Hohlraum zu, da vom Kolben Arbeit

geleistet wird:

$$dU = -pdV.$$

Wegen $p = U/3V$ ist

$$\frac{dU}{U} = -\frac{pdV}{U} = -\frac{U}{3V} \frac{dV}{U} \Rightarrow 3\frac{dU}{U} + \frac{dV}{V} = 0$$

und entsprechend sind das Volumen des Hohlraumes und die darin enthaltene Strahlungsenergie folgendermaßen verknüpft:

$$U^3V = \text{konstant.}$$

Aufgrund des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes ist $U = aT^4V$ und damit

$$T^3V = \text{konstant.} \quad (1.45)$$

Wiensches Gesetz und Wiensches Verschiebungsgesetz: Durch eine Kombination von Thermodynamik und Lichttheorie gelang es W. WIEN 1886 zu zeigen, dass die auf Seite 13 eingeführte universelle Funktion $\nu^{-1} \cdot E(T, \nu)$ nur eine Funktion des Verhältnisses ν/T sein kann. Um dies einzusehen bemerken wir, dass die Mode des Strahlungsfeldes mit Koeffizient $\mathbf{a}(t, \mathbf{k})$ die Frequenz $c|\mathbf{k}|/2\pi$ hat, welche proportional zu $1/L$ ist. Deshalb werden die Frequenzen bei Vergrößerung des Hohlraumes gemäß

$$\nu^3V = \text{konstant} \quad (1.46)$$

rotverschoben. Wir wollen nun das Volumen des Hohlraumes adiabatisch vergrößern, das heißt $V = V(t)$ nehme mit der Zeit langsam zu. Der Beitrag der Strahlung im Frequenzintervall $[\nu_1, \nu_2]$ zum Strahlungsdruck,

$$p(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{3}u(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{3} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho(T, \nu) d\nu$$

drückt auf die Wände und verrichtet bei einer infinitesimalen Vergrößerung des Kastens die Arbeit $\delta A = dt \dot{V}(t) \cdot p(\nu_1(t), \nu_2(t))$. Damit wird die verrichtete Leistung

$$\dot{A}(0) = \frac{1}{3} \dot{V}(0) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho(T, \nu) d\nu, \quad (1.47)$$

wobei $\dot{A}(0)$ die Ableitung der Arbeit nach der Zeit zur Zeit $t = 0$ bedeutet.

Andererseits ist die Arbeit auch $\delta A = -dU$ und damit

$$A(t) = U_0 - U(t) = V_0 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho(T, \nu) d\nu - V(t) \int_{\nu_1(t)}^{\nu_2(t)} \rho(T(\tau), \nu) d\nu, \quad V_0 = V(t = 0). \quad (1.48)$$

Deshalb kann die verrichtete Leistung auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\dot{A}(0) = -\dot{V}(0) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho(T, \nu) d\nu - V_0 \dot{\nu}(0) \rho(T, \nu)|_{\nu_1}^{\nu_2} - V_0 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\partial \rho}{\partial T}(T, \nu) \dot{T}(0) d\nu. \quad (1.49)$$

Wegen (1.46, 1.45) ist bei adiabatischer Expansion

$$T^3(\tau)V(\tau) = T_0^3 V_0 \quad \text{und} \quad \nu^3(\tau)V(\tau) = \nu_0^3 V_0. \quad (1.50)$$

Dies benutzen wir, um $V_0 \dot{\nu}(0)$ und $V_0 \dot{T}(0)$ durch $-\frac{1}{3}\nu_0 \dot{V}(0)$ und $-\frac{1}{3}T_0 \dot{V}(0)$ zu ersetzen. Der Vergleich von (1.47) und (1.49) ergibt die folgende Beziehung für $\rho(T, \nu)$:

$$\frac{1}{3} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho d\nu = - \int_{\nu_1}^{\nu_2} \rho d\nu + \frac{1}{3} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\partial \rho}{\partial T} T d\nu + \frac{1}{3} [\nu \rho]_{\nu_1}^{\nu_2}. \quad (1.51)$$

Die Ableitung dieser Gleichung nach ν_2 an der Stelle $\nu_2 = \nu$ ergibt

$$4\rho = T \frac{\partial \rho}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial \nu}(\nu \rho).$$

Diese partielle Differentialgleichung für die spektrale Energiedichte kann man leicht integrieren und dies führt auf das *Wiensche Gesetz* (1.9).

Wenn ρ als Funktion der Frequenz ein Maximum bei ν_{\max} hat, dann muss

$$\frac{d\rho}{d\nu}(T, \nu) = 3\nu^2 P\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu^3}{T} P'\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

für $\nu = \nu_{\max}$ verschwinden. Dies ist gleichbedeutend mit

$$\left[\frac{3}{x} P(x) + P'(x) \right]_{x_{\max}} = 0, \quad \text{mit} \quad x = \nu/T.$$

Die Lösung dieser Gleichung ist ein bestimmter Zahlenwert x_{\max} und

$$\frac{\nu_{\max}}{T} = x_{\max}, \quad (\text{Verschiebungsgesetz}) \quad (1.52)$$

Aus diesem Gesetz folgt eine Verschiebung des Maximums der Intensitätsverteilung mit wachsender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen hin, deshalb der Name *Wiensches Verschiebungsgesetz*. Die der maximalen spektralen Energiedichte entsprechende Frequenz ist der Temperatur direkt proportional.

Gleichverteilungsgesetz: Ein sehr allgemeines Gesetz der klassischen Statistik, *der Gleichverteilungssatz*, bietet sich hier zur Anwendung an. Nach diesem Satz kommt auf jeden Freiheitsgrad die mittlere kinetische Energie $\frac{1}{2}kT$, wobei k die Boltzmannsche Konstante ist. Da für einen harmonischen Oszillator die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen Energie ist, sollten wir für die mittlere Energie $E(T, \nu)$ in (1.8) gleich kT wählen. Etwas genauer: Wir haben gesehen, dass jeder Freiheitsgrad des Strahlungsfeldes ein harmonischer Oszillator mit Kreisfrequenz $\omega = c|\mathbf{k}|$ ist. Nach der klassischen statistischen Mechanik ist die Wahrscheinlichkeit, den Oszillator mit Impuls in der Phasenraumzelle $dpdq$ um p, q herum zu finden, durch die Boltzmannverteilung

$$P(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(p, q)} \frac{dpdq}{h} \quad \text{mit} \quad H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$$

gegeben. Darin ist $\beta = 1/kT$ proportional zur inversen Temperatur. Die Division durch die Zustandssumme

$$Z = \int e^{-\beta H(p, q)} \frac{dpdq}{h} = \frac{2\pi}{\beta h \omega}$$

macht $P(p, q)$ zu einem Wahrscheinlichkeitsmaß. Für die mittlere Energie des Oszillators ergibt sich dann wie erwartet

$$E(T, \nu) = \frac{1}{Z} \int H e^{-\beta H(p, q)} \frac{dpdq}{h} = kT.$$

1.10 Anhang: Einheitensysteme, Konstanten

Auf der 10. Generalkonferenz für Maß und Gewicht (1954) wurde die Einführung des sogenannten Internationalen Einheitensystems empfohlen (Système International d'Unités, Kurzbezeichnung: SI). In der Lehrbuchliteratur und Forschung ist aber bis heute neben diesem System auch noch das traditionelle Gaußsche Maßsystem weit verbreitet. Im fol-

genden gebe ich einen Überblick über beide Einheitensysteme (vgl. die Vorlesung über Elektrodynamik). Für weitere Informationen verweise ich auf die particle data group [39].

Internationales Einheitensystem:

Basisgrößen:

- Länge mit der Einheit Meter (m)
- Zeit mit der Einheit Sekunde (s)
- Masse mit der Einheit Kilogramm (kg)
- elektrische Stromstärke mit der Einheit Ampere (A)
- Temperatur mit der Einheit Kelvin (K)
- Stoffmenge mit der Einheit Mol (mol)
- Lichtstärke mit der Einheit Candela (cd)

Name, Symbol	Einheit	Einheitszeichen
elektrische Ladung Q, e	Coulomb	$C=As$
elektrischer Strom I	Ampere	$A=Cs^{-1}$
elektrische Feldstärke E		$ms^{-3}kg\ A^{-1}$
magnetischer Fluss Φ	Weber	$Wb=Vs$
magnetische Induktion B	Tesla	$Wb\ m^{-2}$
Vektorpotential A		$ms^{-2}kg\ A^{-1}$
skalares el. Potential ϕ	Volt	$V=WA^{-1}=m^2s^{-3}\ kg\ A^{-1}$
Frequenz ν	Hertz	$Hz=s^{-1}$
Kraft F	Newton	$N=ms^{-2}kg$
Energie E	Joule	$J=Nm=m^2s^{-2}kg$
Leistung P	Watt	$W=Js^{-1}$
Kapazität C	Farad	$F=CV^{-1}$
Induktivität L	Henry	$H=Wb\ A^{-1}$

Gaußsches Maßsystem:

Basisgrößen:

- Länge mit der Einheit Zentimeter (cm)

- Zeit mit der Einheit Sekunde (s)
- Masse mit der Einheit Gramm (g)

Name der Größe, Symbol	Einheit	Einheitszeichen
elektrische Ladung Q, e		$\text{cm}^{3/2}\text{s}^{-1}\text{g}^{1/2}$
elektrischer Strom I		$\text{cm}^{3/2}\text{s}^{-2}\text{g}^{1/2}$
elektrische Feldstärke E		$\text{cm}^{-1/2}\text{s}^{-1}\text{g}^{1/2}$
magnetischer Fluss Φ	Maxwell	$\text{cm}^{3/2}\text{s}^{-1}\text{g}^{1/2}$
magnetische Induktion B	Gauß	$\text{cm}^{-1/2}\text{s}^{-1}\text{g}^{1/2}$
Vektorpotential A		$\text{cm}^{1/2}\text{s}^{-1}\text{g}$
skalares elektrisches Potential ϕ		$\text{cm}^{1/2}\text{s}^{-1}\text{g}$
Frequenz ν	Hertz	$\text{Hz}=\text{s}^{-1}$
Kraft F	dyn	$\text{dyn}=\text{cm s}^{-2}\text{g}$
Energie E	erg	$\text{erg}=\text{cm}^2\text{s}^{-2}\text{g}$
Leistung		$\text{cm}^2\text{s}^{-3}\text{g}$
Kapazität		cm
Induktivität		cm^{-1}s^2

Die *Umrechnungsbeziehungen* zwischen diesen beiden Einheitensystemen lauten:

1 Coulomb	$2.997\,924\,58 \cdot 10^9 \text{cm}^{3/2}\text{s}^{-1}\text{g}^{1/2}$
1 Joule	10^7erg
1 Volt	$\frac{1}{300} \text{cm}^{1/2}\text{s}^{-1}\text{g}^{1/2}$
1 Elektronenvolt (eV)	$1.602\,177\,33 \cdot 10^{-12} \text{erg}$
1 eV/c ²	$1.782\,622\,70 \cdot 10^{-33} \text{g}$
kT bei 300 K	$(38.681\,49)^{-1} \text{eV}$

Die Zahlenwerte für die wichtigsten physikalischen Konstanten sind

Name	Symbol	Wert	Einheit
Zahl π	π	3.14159265359	
Zahl e	e	2.71828182846	
Euler's Konstante	$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_{k=1}^n 1/k - \ln(n) \right)$	0.577215665	
Elementarladung	e	$1.60217733 \cdot 10^{-19}$	C
Feinstrukturkonstante	$\alpha = e^2/2hc\varepsilon_0$	$\approx 1/137$	
Lichtgeschwindigkeit	c	$2.99792458 \cdot 10^8$	m/s (def)
Influenzkonstante	ε_0	$8.854187 \cdot 10^{-12}$	F/m
Induktionskonstante	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m
$(4\pi\varepsilon_0)^{-1}$		$8.9876 \cdot 10^9$	Nm ² C ⁻²
Planck's Konstante	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34}$	Js
Dirac's Konstante	$\hbar = h/2\pi$	$1.0545727 \cdot 10^{-34}$	Js
Bohrsches Magneton	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.2741 \cdot 10^{-24}$	Am ²
Bohrradius	a_0	0.52918	Å
Rydberg's Konstante	Ry	13.595	eV
Compton-Wellenlänge e^-	$\lambda_{Ce} = h/m_e c$	$2.4263 \cdot 10^{-12}$	m
Compton-Wellenlänge p	$\lambda_{Cp} = h/m_p c$	$1.3214 \cdot 10^{-15}$	m
red, Masse des H-Atoms	μ_H	$9.1045755 \cdot 10^{-31}$	kg
Stefan-Boltzmann Konst.	σ	$5.67032 \cdot 10^{-8}$	Wm ² K ⁻⁴
Wien's Konstante	k_W	$2.8978 \cdot 10^{-3}$	mK
Molare Gaskonstante	R	8.31441	J/mol
Avogadro-Konstante	N_A	$6.0221367 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹
Boltzmann-Konstante	$k = R/N_A$	$1.380658 \cdot 10^{-23}$	J/K
Elektronenmasse	m_e	$9.1093897 \cdot 10^{-31}$	kg
Protonenmasse	m_p	$1.6726231 \cdot 10^{-27}$	kg
Neutronenmasse	m_n	$1.674954 \cdot 10^{-27}$	kg
elementare Masseneinheit	$m_u = \frac{1}{12}m(^{12}_6\text{C})$	$1.6605656 \cdot 10^{-27}$	kg
Kern-Magneton	μ_N	$5.0508 \cdot 10^{-27}$	J/T

Kapitel 2

Wellenmechanik

Der Gedanke, dass ein in einem Strahl ausgesetztes Elektron aus freiem Entschluss den Augenblick und die Richtung wählt, in der es fortspringen will, ist mir unerträglich. Wenn schon, dann möchte ich lieber Schuster oder gar Angestellter in einer Spielbank sein als Physiker.

A. Einstein; Nobelpreis 1921

2.1 Unbestimmtheitsprinzip für materielle Teilchen

Wir wollen uns davon überzeugen, dass die Unbestimmtheitsrelationen für Lichtquanten und der für die Kollisionen zwischen Photonen und geladenen Teilchen vorausgesetzte Energie-Impulssatz uns zwingen, Unbestimmtheitsrelationen auch für materielle Teilchen als gültig anzusehen. Daraus werden wir auf die Teilchen-Welle-Doppelnatur der Materie schließen. Als Folge werden wir auf die eindeutige Objektivierbarkeit der Naturvorgänge verzichten müssen, und die Naturgesetze werden die Form statistischer Gesetze annehmen.

Die Unbestimmtheitsrelationen für materielle Teilchen werden dieselbe Form wie diejenigen für Lichtquanten annehmen,

$$\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar \quad \text{und} \quad \Delta x^j \cdot \Delta p_j \gtrsim \hbar, \quad (2.1)$$

und wir werden sehen, dass sie aus den de Broglieschen Relationen

$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (2.2)$$

und der Teilchen-Welle-Doppelnatur des Lichts folgen.

2.1.1 Orts- und Impulsmessung von Teilchen

Wir wollen analysieren, ob es möglich ist, den Zustand eines Teilchens zu einer bestimmten Zeit durch gleichzeitige Angabe seines Ortes und Impulses zu charakterisieren. Wir versuchen zuerst den Ort durch Lichtstreuung zu bestimmen. Die Frequenz des einfallenden Lichts sei ν und die des gestreuten Lichts sei ν' . Wir detektieren die gestreute Lichtwelle mit einem Mikroskop, einer photographischen Platte oder einem Zählrohr.

Ortsmessung: Nach der Abbeschen Theorie nimmt das Auflösungsvermögen eines Mikroskops und damit die Genauigkeit der Ortsmessung des Teilchens in Abbildung (2.1) mit zunehmender Wellenlänge ab. Ein Mikroskop kann Objekte bis zu einer Größe $\Delta x_{\text{Teilchen}}$ auflösen, die bei einem Öffnungswinkel θ und einer Strahlungswellenlänge λ' durch die Beziehung

$$\Delta x_{\text{Teilchen}} \sim \frac{\lambda'}{\sin \theta} \quad (2.3)$$

gegeben ist¹. Für eine genaue Ortsbestimmung ist eine kurze Wellenlänge λ' und ein großer

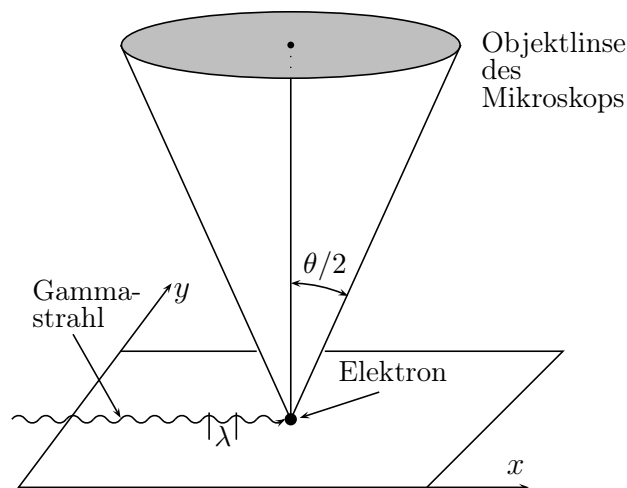


Abbildung 2.1: Das Gammastrahl-Mikroskop von Heisenberg als Gedankenexperiment.

Öffnungswinkel θ wünschenswert.

¹HEISENBERG hat bei seinem Promotionsrigrorum 1923 gerade auf die von Wien gestellte Frage nach dem Auflösungsvermögen des Mikroskops nicht antworten können.

Impulsmessung: Die Richtung des gestreuten Lichts ist innerhalb des Öffnungswinkel θ unbestimmt. Seine Impulsunschärfe ist demnach $\Delta p_{\text{Photon}} \sim \hbar \Delta k' \sim h \sin \theta / \lambda'$. Aufgrund der Impulserhaltung ist der Impuls des streuenden Teilchens nach dem Streuprozess dann auch nur bis auf einen Fehler der Größe

$$\Delta p_{\text{Teilchen}} \sim \Delta p_{\text{Photon}} \sim \frac{h}{\lambda'} \sin \theta$$

bekannt. Für eine genaue Impulsmessung braucht es eine große Wellenlänge λ' und einen kleinen Öffnungswinkel θ . Für das Produkt von Orts- und Impulsunschärfe finden wir

$$\Delta p_{\text{Teilchen}} \cdot \Delta x_{\text{Teilchen}} \gtrsim h.$$

Zeitmessung: Der Zeitpunkt der Streuung ist bis auf einen Fehler der Größe

$$\Delta t \geq \frac{1}{\nu'} = \frac{\lambda'}{c}. \quad (2.4)$$

bestimmbar. Daraus folgt, dass der Zeitpunkt scharf bestimmbar wird im Grenzfall $\nu' \rightarrow \infty$. Nun kann die Wellenlänge λ' des gestreuten Lichts aber nicht beliebig klein sein. Nach der Theorie des Compton-Effekts ist die Wellenlänge der gestreuten Photonen größer als die Wellenlänge der einlaufenden Photonen,

$$\lambda' = \lambda + \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

und für $\theta \sim \pi/2$ größer gleich der Compton-Wellenlänge des streuenden Elektrons. Die Zeitauflösung ist also beschränkt durch

$$\Delta t \geq \frac{\lambda_c}{c}, \quad \lambda_c = \frac{h}{m_e c}.$$

Wir folgern, dass im *nicht-relativistischen Grenzfall* ($c \rightarrow \infty$, schwere Teilchen) der Zeitpunkt einer Ortsmessung und der Teilchenort genau messbar sind. Deswegen ist folgende *Grundannahme* natürlich:

Für jeden Zustand eines Teilchens kann man zu jedem Zeitpunkt eine Wahrscheinlichkeit $w(t, \mathbf{x})d^3x$ dafür angeben, bei einer Messung des Teilchenorts diesen innerhalb einer kleinen Umgebung des Punktes \mathbf{x} vom Volumen d^3x zu finden. Zu jeder Zeit muss die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo zu

finden, gleich Eins sein:

$$\int w(t, \mathbf{x}) d^3x = 1, \quad \forall t.$$

Diese Grundannahme gilt nur im nichtrelativistischen Grenzfall - also nicht für Photonen - und ist insbesondere keine direkte Folge der Unbestimmtheitsrelationen. Im nichtrelativistischen Limes kommen in der Grundannahme Zeit und Ort nicht symmetrisch vor.

Eine analoge Grundannahme kann auch für Messungen eines Teilchenimpulses gemacht werden. Ein Gedankenexperiment ähnlich dem soeben beschriebenen zeigt, dass im nichtrelativistischen Grenzfall $c \rightarrow \infty$ der Teilchenimpuls in beliebig kurzer Zeit beliebig genau bestimmt werden kann, allerdings unter Einhaltung der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation. Also fordern wir

Man kann für jeden Zustand eines Teilchens im nichtrelativistischen Grenzfall eine Wahrscheinlichkeit $\tilde{w}(t, \mathbf{p}) d^3p$ dafür angeben, bei einer Messung des Teilchenimpulses diesen in einer kleinen Umgebung von \mathbf{p} mit Volumen d^3p zu finden. Man findet mit Sicherheit irgendeinen Impuls,

$$\int \tilde{w}(t, \mathbf{p}) d^3p = 1, \quad \forall t.$$

Da w und \tilde{w} die Wahrscheinlichkeitsdichten für den Ort und Impuls des Teilchens sind, sind der mittlere Aufenthaltsort und der mittlere Impuls zur Zeit t gleich

$$\langle \mathbf{x} \rangle_t = \int \mathbf{x} w(t, \mathbf{x}) d^3x \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{p} \rangle_t = \int \mathbf{p} \tilde{w}(t, \mathbf{p}) d^3p. \quad (2.5)$$

Die Mittelwerte von Funktionen des Ortes oder des Impulses berechnen sich gemäß

$$\langle f(\mathbf{x}) \rangle_t = \int f(\mathbf{x}) w(t, \mathbf{x}) d^3x \quad \text{und} \quad \langle g(\mathbf{p}) \rangle_t = \int g(\mathbf{p}) \tilde{w}(t, \mathbf{p}) d^3p. \quad (2.6)$$

Im folgenden Abschnitt werden wir die Wahrscheinlichkeitsdichten w und \tilde{w} charakterisieren und angeben, wie sie sich mit der Zeit ändern. Wegen der Unbestimmtheitsrelation sollten w und \tilde{w} korreliert sein.

2.2 Materiewellen für kräftefreie Teilchen

Wir wollen nun kräftefreie Teilchen quantenmechanisch so beschreiben, dass die Unbestimmtheitsrelationen und die eben formulierten Grundannahmen, d.h. die Existenz von $w(t, \mathbf{x})$ und $\tilde{w}(t, \mathbf{p})$, automatisch erfüllt sind. Die Ideen von de BROGLIE, seine Relationen

$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (2.7)$$

und die Versuche von DAVISSON und GERMER sowie STERN und Mitarbeiter legen nahe, eine *Wellentheorie* der Teilchen zu konstruieren.

Relativistische Teilchen: Aus der relativistischen Mechanik ist folgende Beziehung zwischen Energie und Impuls bekannt,

$$\frac{E}{c} = \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2 c^2} \quad \text{und} \quad \mathbf{v} = \frac{c^2}{E} \mathbf{p} = \nabla_{\mathbf{p}} E. \quad (2.8)$$

Mit den de Broglie-Beziehungen folgt die entsprechende Beziehung zwischen Kreisfrequenz und Wellenzahlvektor,

$$\frac{\omega(\mathbf{k})}{c} = \sqrt{\mathbf{k}^2 + m^2 c^2 / \hbar^2} \quad \text{und} \quad \mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega = \frac{c^2}{\omega} \mathbf{k}. \quad (2.9)$$

Die Teilchengeschwindigkeit ist gleich der *Gruppengeschwindigkeit* und für massive Teilchen kleiner c . Dagegen ist die *Phasengeschwindigkeit* größer als die Lichtgeschwindigkeit,

$$u = \frac{\omega}{|\mathbf{k}|} = \frac{c^2}{|\mathbf{v}|} > c.$$

Wir stellen uns die Materiewelle als Überlagerung von monochromatischen Wellen vor: Das Wellenpaket ψ habe also die Form

$$\begin{aligned} \psi(t, \mathbf{x}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{R^3} \tilde{\psi}(t, \mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d^3 p \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{R^3} \tilde{\psi}(0, \mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x} - Et)/\hbar} d^3 p \end{aligned} \quad (2.10)$$

mit Dispersionsrelation $E(\mathbf{p})$. Nach der Umkehrformel der Fouriertransformationen ist

$$\tilde{\psi}(t, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{R^3} \psi(t, \mathbf{x}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d^3 x, \quad (2.11)$$

und wegen der Parsevalschen Gleichung sind dann die Integrale

$$\int d^3x |\psi(t, \mathbf{x})|^2 = \int d^3p |\tilde{\psi}(t, \mathbf{p})|^2 = \int d^3p |\tilde{\psi}(0, \mathbf{p})|^2 \quad (2.12)$$

zeitunabhängig. Wir können das letzte Integral gleich 1 wählen. Diese Normierung bleibt dann zu allen Zeiten erhalten. Dies legt nun nahe, in den Grundannahmen des vorherigen Abschnitts

$$w(t, \mathbf{x}) = |\psi(t, \mathbf{x})|^2 \quad \text{und} \quad \tilde{w}(t, \mathbf{p}) = |\tilde{\psi}(t, \mathbf{p})|^2 \quad (2.13)$$

zu setzen. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion im Ortsraum ist dann die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum und das Betragsquadrat ihrer Fouriertransformierten die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum.

Diese auf M.BORN zurückgehende Identifikation [40] kann durch folgende Betrachtungen weiter plausibel gemacht werden. Falls (2.13) gilt, finden wir für den mittleren Aufenthaltsort eines Teilchens zur Zeit t

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} \rangle_t &= \int \mathbf{x} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3x = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) \mathbf{x} \left\{ \int \tilde{\psi}(t, \mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d^3p \right\} d^3x \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) \left\{ \int \tilde{\psi}(t, \mathbf{p}) \frac{\hbar}{i} \nabla_p e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d^3p \right\} d^3x. \end{aligned}$$

Wir wollen annehmen, dass die Wellenfunktion und ihre Fourier-Transformierte im Unendlichen genügend schnell abfallen. Dann dürfen wir partiell integrieren, ohne Oberflächenterme aufzusammeln, und finden

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} \rangle_t &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) \left\{ \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} i\hbar \nabla_p \tilde{\psi}(t, \mathbf{p}) d^3p \right\} d^3x \\ &= \int \bar{\tilde{\psi}}(t, \mathbf{p}) i\hbar \nabla_p \tilde{\psi}(t, \mathbf{p}) d^3p. \end{aligned}$$

Mit der Zeitabhängigkeit

$$\tilde{\psi}(t, \mathbf{p}) = e^{-iEt/\hbar} \tilde{\psi}(0, \mathbf{p})$$

folgt dann unmittelbar die Zeitabhängigkeit für den mittleren Ort,

$$\langle \mathbf{x} \rangle_t = \langle \mathbf{x} \rangle_0 + t \int \frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \tilde{w}(0, \mathbf{p}) d^3p = \langle \mathbf{x} \rangle_0 + t \langle \mathbf{v}_{\text{Gruppe}} \rangle_0. \quad (2.14)$$

Also bewegt sich im Mittel das Teilchen gleichmäßig und geradlinig. Der Erwartungswert

des Ortes genügt damit dem Newtonschen Bewegungsgesetz der klassischen Mechanik. Aus (2.13) folgen auch sofort die Unbestimmtheitsrelationen zwischen Ort und Impuls (siehe erstes Kapitel). Schließlich ist $|\psi(t, \mathbf{x})|^2$ der einzige in $\psi, \bar{\psi}$ quadratische Ausdruck, dessen Integral über \mathbf{x} unabhängig von der Zeit ist.

Nun kehren wir zur Gleichung (2.10) zurück. Man sieht sofort, dass $\psi(t, \mathbf{x})$ die Wellengleichung

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} - \Delta \right) \psi(t, \mathbf{x}) &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \tilde{\psi}(0, \mathbf{p}) \left(\frac{-E^2 + \mathbf{p}^2 c^2}{\hbar^2 c^2} \right) e^{i(\mathbf{p}\mathbf{x} - Et)/\hbar} d^3 p \\ &\stackrel{(2.8)}{=} -\frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi(t, \mathbf{x}), \end{aligned}$$

also die sogenannte *Klein-Gordon-Gleichung*

$$\left(\square + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi(t, \mathbf{x}) = 0 \quad (2.15)$$

erfüllt. Diese relativistische Wellengleichung wurde zuerst von DE BROGLIE zur Beschreibung von Elektronen vorgeschlagen. Neben der Lösung (2.10) hat die Klein-Gordon-Gleichung allerdings auch Lösungen mit negativer Energie

$$E(\mathbf{p}) = -c\sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2 c^2}.$$

Es gibt also Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung mit beliebig negativer Energie. Das ist physikalisch unsinnig. Auch SCHRÖDINGER glaubte anfänglich, dass die Klein-Gordon-Gleichung im Coulombpotential die Wellengleichung für das Elektron im Wasserstoffatom sei. Es hat sich aber schnell herausgestellt, dass diese Wellengleichung die *Feinstruktur* des Wasserstoffspektrums nicht erklären konnte.

Nichtrelativistische Teilchen: Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die im letzten Abschnitt getroffenen Grundannahmen, wie dort bereits angedeutet, in einer relativistischen Theorie nicht gültig sein werden. Darum gehen wir zur *nichtrelativistischen Näherung* über und übernehmen aus der klassischen nichtrelativistischen Mechanik die Beziehung zwischen Impuls und Geschwindigkeit,

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k} \quad , \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_{\text{Gruppe}} = \frac{\partial \omega(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.16)$$

Daraus folgt der Zusammenhang zwischen Kreisfrequenz und Wellenzahlvektor

$$m \frac{\partial \omega(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k} \implies \omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} \quad \text{oder} \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (2.17)$$

Mit dieser nichtrelativistischen Dispersionsrelation erfüllt ein *Wellenpaket*

$$\psi(t, \mathbf{x}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \tilde{\psi}(0, \mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - E(\mathbf{p})t)/\hbar} d^3p \quad (2.18)$$

die zeitabhängige *Schrödinger-Gleichung* für ein kräftefreies Teilchen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \mathbf{x}). \quad (2.19)$$

Wiederum ist $\int d^3x |\psi(t, \mathbf{x})|^2$ zeitunabhängig, $\langle \mathbf{x} \rangle_t$ erfüllt das klassische Galileische Gesetz und die Unschärferelationen gelten. Die explizite Form der Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{k})$ geht in deren Beweis ja nicht ein.

Löst $\psi(t, \mathbf{x})$ die Schrödinger-Gleichung (2.19), so ist auch

$$\psi_T(t, \mathbf{x}) \equiv \bar{\psi}(-t, \mathbf{x})$$

eine Lösung. Daraus folgt die *Zeitumkehrinvarianz*, ähnlich wie in der klassischen Mechanik. Weiterhin ist selbst für reelle Anfangsbedingungen die Lösung $\psi(t, \mathbf{x})$ zu späteren Zeiten nicht mehr reell. Daraus folgt schon, dass ψ selbst nicht beobachtbar ist.

2.2.1 Allgemeine Lösung der freien Schrödingergleichung

Wir konstruieren nun die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (2.19) für beliebige Anfangsbedingungen. Dazu untersuchen wir das Anfangswertproblem

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad \text{mit} \quad \psi(0, \mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x}). \quad (2.20)$$

Im ersten Schritt lösen wir das Problem für die spezielle Anfangsbedingung

$$\psi_0(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \quad (2.21)$$

wobei δ die 3-dimensionale Diracsche δ -Distribution ist. Wir bezeichnen die entsprechende, von \mathbf{y} abhängige partikuläre Lösung mit $K(t, \mathbf{x}, \mathbf{y})$. Da

$$\psi_0(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \xrightarrow{(2.11)} \tilde{\psi}(0, \mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{y}} \quad (2.22)$$

ist, ergibt sich mit (2.10) und $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ folgende Form für die partikuläre Lösung

$$K(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = (2\pi)^{-3} \int e^{i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y}) - \hbar \mathbf{k}^2 t / 2m]} d^3 k.$$

Nun setzen wir $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{x} - \mathbf{y}$ und ergänzen quadratisch

$$\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\xi} - \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} t = - \left(\hbar \mathbf{k} - \frac{m}{t} \boldsymbol{\xi} \right)^2 \frac{t}{2m\hbar} + \frac{m}{2t\hbar} \boldsymbol{\xi}^2.$$

Nach Einführung der Variablen $\mathbf{q} = \hbar \mathbf{k} - m\boldsymbol{\xi}/t$ findet man

$$K(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{im(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2/2t\hbar} \int e^{-it\mathbf{q}^2/2m\hbar} d^3 q.$$

Ersetzen wir \mathbf{q} durch $\mathbf{q} = (1 - i\epsilon)\mathbf{l}$, $\epsilon > 0$, so konvergiert das Gaußsche Integral, und wir finden für $\epsilon \rightarrow 0$ das Resultat

$$K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{3/2} e^{im(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2/2\hbar t}. \quad (2.23)$$

Die allgemeine Lösung der linearen Schrödinger-Gleichung (2.20) mit $\psi(0, \mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x})$ ergibt sich nun aus (2.23) durch Überlagerung der partikulären Lösungen wie folgt,

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) \psi_0(\mathbf{y}) d^3 y. \quad (2.24)$$

2.2.2 Zerfließen von Wellenpaketen

Ein anfänglich lokalisiertes Wellenpaket ψ_0 zerfließt mit fortschreitender Zeit. Dies folgt unmittelbar aus der Darstellung (2.24), wenn wir annehmen, dass $|\psi_0(\mathbf{y})|$ integrierbar ist. Dann gilt wegen $|\int f g| \leq \int |f| |g|$ die Abschätzung

$$|\psi(t, \mathbf{x})| \leq \int |K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y})| |\psi_0(\mathbf{y})| d^3 y = \left(\frac{m}{2\pi \hbar t} \right)^{3/2} \int |\psi_0(\mathbf{y})| d^3 y = \frac{C}{t^{3/2}}, \quad (2.25)$$

mit einer für uns unbedeutenden Konstanten C . Also nimmt die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum mit der dritten Potenz der Zeit ab,

$$w(t, \mathbf{x}) = |\psi(t, \mathbf{x})|^2 \leq \frac{C^2}{t^3}. \quad (2.26)$$

Ist das Teilchen zum Zeitpunkt t in einem Gebiet mit Volumen $\Delta V(t)$ lokalisiert, so wächst wegen

$$1 = \int w(t, \mathbf{x}) d^3x \sim \bar{w}(t) \Delta V(t) \stackrel{(2.26)}{\sim} \frac{\sigma^3(t)}{t^3}$$

die Breite σ des Wellenpakets linear mit der Zeit an. Die Abnahme (2.26) ist also in Übereinstimmung mit der Geometrie des \mathbb{R}^3 .

Teilchen auf einer Geraden oder Ebene: In einer Dimension erwarten wir wegen

$$1 \sim \bar{w}(t)\sigma(t) \sim \bar{w}(t)t \implies w(t) \sim \frac{1}{t},$$

dass die Wahrscheinlichkeitsdichte an jedem Ort mit $1/t$ gegen Null strebt. Mit

$$\int d\xi e^{im\xi^2/2\hbar t} = \left(\frac{2\pi i\hbar t}{m} \right)^{1/2}$$

erhält man in der Tat nach Integration über die Koordinaten y^2 und y^3 in (2.24) für eine anfänglich nur von der ersten Koordinate abhängige Wellenfunktion die Lösung

$$\psi(t, x^1) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar t}} \int e^{im(x^1-y^1)^2/2\hbar t} \psi_0(y^1) dy^1 \quad (2.27)$$

und für eine anfänglich nur von x^1 und x^2 abhängige Wellenfunktion

$$\psi(t, x^1, x^2) = \frac{m}{2\pi i\hbar t} \int e^{im[(x^1-y^1)^2 + (x^2-y^2)^2]/2\hbar t} \psi_0(y^1, y^2) dy^1 dy^2. \quad (2.28)$$

Die Funktionen $\psi(t, x^1)$ und $\psi(t, x^1, x^2)$ sind Lösungen der Schrödinger-Gleichung (2.19), wobei Δ der Laplace-Operator in einer und zwei Dimensionen ist. Damit hängen die Lösungen der freien Schrödinger-Gleichung nur von denselben Koordinaten ab wie die anfängliche Wellenfunktion ψ_0 . Genau wie im dreidimensionalen Fall beweist man

$$\begin{aligned} |\psi(t, x^1)| &\leq \frac{C}{\sqrt{t}} && \text{in einer Dimension} \\ |\psi(t, x^1, x^2)| &\leq \frac{C}{t} && \text{in zwei Dimensionen.} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Die Wellenfunktion kann nur in eine oder zwei Dimensionen entweichen und zerfließt deshalb langsamer als in drei Dimensionen.

Zerfließen eines Gaußschen Wellenpakets: Wir untersuchen hier das Zerfließen eines Gaußschen Wellenpakets etwas näher. Dazu brauchen wir das folgende n -dimensionale Gaußsche Integral, das auch bei vielen anderen Untersuchungen auftritt:

$$\int d^n x \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) + (\mathbf{j}, \mathbf{x})\right) = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\sqrt{\det A}} \exp\left(\frac{1}{2}(\mathbf{j}, A^{-1}\mathbf{j})\right), \quad A = (A_{ij}). \quad (2.30)$$

Die Eigenwerte der symmetrischen $n \times n$ -Matrix A dürfen keinen negativen Realteil haben. Gemäß dieser Formel ist die Gaußsche Wellenfunktion

$$\psi_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{\det^{1/4}(2\pi\sigma^2)} \exp\left(-\frac{1}{4}(\mathbf{x}, \sigma^{-2}\mathbf{x})\right), \quad (2.31)$$

wobei σ^2 eine symmetrische, reelle und positive Matrix ist, auf Eins normiert. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(0, \mathbf{x}) = |\psi_0(\mathbf{x})|^2 = \frac{1}{\det^{1/2}(2\pi\sigma^2)} \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, \sigma^{-2}\mathbf{x})\right)$$

ist eine am Ursprung konzentrierte Gauß-Verteilung der 'Breite' σ . Nun können wir mit Hilfe von (2.24, 2.23) und (2.30) die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (2.19) mit Anfangsbedingung ψ_0 berechnen. Man findet

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{\det^{1/4}(2\pi\sigma^{-2}B^2)} \exp\left(-\frac{1}{4}(\mathbf{x}, B^{-1}\mathbf{x})\right), \quad \text{wobei} \quad B = \sigma^2 + \frac{i\hbar t}{2m} \quad (2.32)$$

bezeichnet. Für die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum erhalten wir

$$|\psi(t, \mathbf{x})|^2 = \frac{1}{\det^{1/2}(2\pi\sigma^2(t))} \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, \sigma^{-2}(t)\mathbf{x})\right), \quad \sigma^2(t) = \sigma^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2} \sigma^{-2}. \quad (2.33)$$

Wächst t von $-\infty$ bis 0, so nimmt die Breite des Pakets $\sigma(t)$ ab und erreicht für $t = 0$ ihr Minimum σ . Danach wird sie ständig größer: Das Wellenpaket zerfließt wie in der Abbildung (2.2) skizziert.

2.2.3 Impulsoperator

In diesem Abschnitt finden wir die wichtigen *Korrespondenzregeln* im Ortsraum. Dazu berechnen wir den mittleren Impuls eines Teilchens mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte

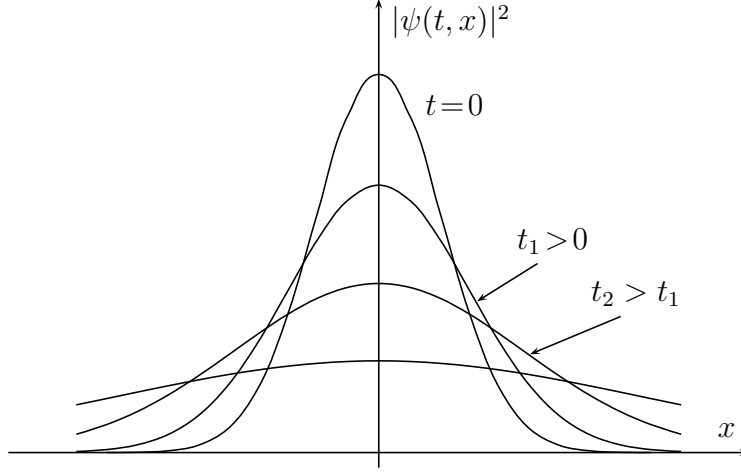


Abbildung 2.2: Mit der Zeit verbreitert sich das Gaußsche Wellenpaket.

im Impulsraum. Aus (2.13) und (2.11) folgt

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p} \rangle_\psi &= \int \mathbf{p} \tilde{w}(t, \mathbf{p}) d^3 p = \int \bar{\tilde{\psi}}(t, \mathbf{p}) \mathbf{p} \tilde{\psi}(t, \mathbf{p}) d^3 p \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \int d^3 x \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} \mathbf{p} \int d^3 y \psi(t, \mathbf{y}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{y}/\hbar}.\end{aligned}\quad (2.34)$$

Hier können wir \mathbf{p} durch $i\hbar\nabla_y$, angewandt auf die letzte Exponentialfunktion, ersetzen. Nach einer partiellen Integration unter dem \mathbf{y} -Integral ergibt sich der mittlere Impuls

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p} \rangle_\psi &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 x d^3 y \int d^3 p e^{i\mathbf{p}(\mathbf{x}-\mathbf{y})/\hbar} \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) \frac{\hbar}{i} \nabla_y \psi(t, \mathbf{y}) \\ &= \int d^3 x \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) \frac{\hbar}{i} \nabla_x \psi(t, \mathbf{x}),\end{aligned}\quad (2.35)$$

wobei wir (2.22) benutzten. Ganz analog schließt man, dass für eine beliebige Funktion $f(\mathbf{p})$ des Impulses der Erwartungswert durch

$$\langle f(\mathbf{p}) \rangle_\psi = \int d^3 x \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) f\left(\frac{\hbar}{i} \nabla_x\right) \psi(t, \mathbf{x}) \quad (2.36)$$

gegeben ist. Also wird im Ortsraum der Impuls durch den Ableitungsoperator dargestellt,

$$\mathbf{p} \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla_x. \quad (2.37)$$

Wegen der Schrödinger-Gleichung berechnet sich die mittlere Energie eines freien Teilchens gemäß

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_\psi &= \frac{1}{2m} \langle \mathbf{p}^2 \rangle_\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3x \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) \Delta \psi(t, \mathbf{x}) \\ &\stackrel{(2.19)}{=} \int d^3x \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) (i\hbar \partial_t) \psi(t, \mathbf{x}),\end{aligned}$$

und wir folgern, dass die Energie durch die Ableitung nach der Zeit dargestellt wird

$$E \longrightarrow i\hbar \partial_t. \quad (2.38)$$

Da weiter $w(t, \mathbf{x})$ die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum ist, ist der Mittelwert einer beliebigen Funktion des Teilchenorts

$$\langle f(\mathbf{x}) \rangle = \int d^3x \bar{\psi}(t, \mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \psi(t, \mathbf{x}). \quad (2.39)$$

Die soeben gefundenen Vorschriften

$$\begin{array}{ll} \text{Energie} & E \longrightarrow i\hbar \partial_t \\ \text{Ort} & \mathbf{x} \longrightarrow \mathbf{x} \\ \text{Impuls} & \mathbf{p} \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla_x \end{array} \quad (2.40)$$

sind die wichtigen *Korrespondenzregeln* im Ortsraum. Die klassische Hamilton-Funktion eines nichtrelativistischen freien Teilchens ist $H_0 = \mathbf{p}^2/2m$. Unter Benutzung der Korrespondenzregeln schreibt sich die Schrödinger-Gleichung (2.19) gemäß

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \mathbf{x})}{\partial t} = H_0(\mathbf{p}) \psi(t, \mathbf{x}), \quad \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla_x. \quad (2.41)$$

In dieser Form erweist sich die Schrödinger-Gleichung als verallgemeinerbar. Man kann sie *nicht deduktiv ableiten*. Ihre Rechtfertigung besteht in der Übereinstimmung ihrer Vorhersagen mit den experimentell gewonnenen Ergebnissen. Nichtsdestoweniger wird die Wahl der Wellengleichung durch die Deutung von ψ als Wahrscheinlichkeitsamplitude durch a priori-Bedingungen eingeschränkt:

- Die Wellengleichung muss *linear* und *homogen* sein. Die Welle besitzt dann die für Wellen charakteristische Superpositionseigenschaft, entsprechend der die Linearkombination $\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 \psi_2$ zweier Lösungen wieder eine Lösung der Gleichung ist. Wir haben diese Eigenschaft bei der Fourierdarstellung von ψ benutzt.

- Sie muss eine Differentialgleichung *erster Ordnung in der Zeit* sein. Dann reicht die Kenntnis der Funktion ψ zu einem gegebenen Zeitpunkt aus, um ihre spätere Entwicklung zu bestimmen. Das entspricht der Forderung, dass der Zustand des physikalischen Systems vollständig durch die einmal gegebene ψ -Funktion bestimmt sein soll. Die relativistische Klein-Gordon-Gleichung erfüllt diese Forderung nicht.

2.3 Wellenmechanik mit Kräften

Nach dem Studium von freien Teilchen untersuchen wir nun die Dynamik von Teilchen, welche Potentialkräften ausgesetzt sind. Das betrachtete Potential $V(\mathbf{x})$ sei vorerst schwach ortsabhängig. Klassisch gilt der Energiesatz

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) = \text{konstant}, \quad (2.42)$$

den wir nach dem Impulsbetrag auflösen,

$$|\mathbf{p}| \equiv |\mathbf{p}(\mathbf{x})| = \sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}. \quad (2.43)$$

Für schwach veränderliche Potentiale ist der Betrag des ortsabhängigen Impulses quasi-konstant. Wir nehmen weiter an, dass auch seine Richtung $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ quasi-konstant sei, was wir durch Lösung der Hamiltonschen Gleichungen

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} \quad (2.44)$$

bestätigen können. Nach de Broglie beschreiben wir jedes Teilchen durch eine 'monochromatische Welle'

$$\begin{aligned} \psi(t, \mathbf{x}) &= \exp(i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - Et)/\hbar) \\ &= \exp\left(i\left\{\sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))} \mathbf{n}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{x} - Et\right\}/\hbar\right) \end{aligned}$$

beschreiben. Vernachlässigen wir die Ortsabhängigkeit des Potentials V und Einheitsvektors \mathbf{n} , so ergeben sich

$$i\hbar\partial_t\psi(t, \mathbf{x}) \sim E\psi(t, \mathbf{x}) \quad , \quad \Delta\psi(t, \mathbf{x}) \sim -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(\mathbf{x}))\psi(t, \mathbf{x}).$$

Ersetzen wir \sim durch ein Gleichheitszeichen, dann finden wir die im Zentrum dieser Vorlesung stehende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \mathbf{x})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta \psi)(t, \mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(t, \mathbf{x}), \quad (2.45)$$

von der wir annehmen wollen, dass sie auch für schnell variierende Potentiale Gültigkeit habe.

Offensichtlich hat die Schrödinger-Gleichung die Form

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \mathbf{x})}{\partial t} = H(\mathbf{p}, \mathbf{x})\psi(t, \mathbf{x}), \quad \text{wobei} \quad \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (2.46)$$

der Impulsoperator im Ortsraum ist, siehe (2.40). ERWIN SCHRÖDINGER veröffentlichte 1926 eine Reihe von Arbeiten, wovon vier den Titel '*Quantisierung als Eigenwertproblem*' tragen [42]. Der von SCHRÖDINGER gewählte Weg über die von HAMILTON angegebene Formulierung der Mechanik war voller Hindernisse. Der Weg zu seiner berühmten zeitunabhängigen Wellengleichung

$$\Delta \psi = \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi \quad (2.47)$$

für ein Elektron im Feld des Wasserstoffatomkerns war in seiner ersten Arbeit noch wenig durchsichtig. Diesem Punkt war der größte Teil seiner zweiten Arbeit gewidmet.

2.3.1 Von der klassischen Mechanik zur Wellenmechanik

Ähnlich wie die Strahlenoptik der Grenzfall der Wellenoptik für kleine Wellenlängen ist, sollte auch die klassische Mechanik als Grenzfall einer neuen Mechanik, der Wellenmechanik verstanden werden. Wir wollen diesen zentralen Schrödingerschen Gedankengang rekapitulieren. Dazu wiederholen wir zuerst die Grundidee der Hamilton-Jacobi Theorie.

Es seien $(q^1, \dots, q^N) \equiv q$ die verallgemeinerten Koordinaten eines klassischen mechanischen Systems mit Lagrangefunktion $L(q, \dot{q}, t)$. Zum Beispiel können (q^1, q^2, q^3) die kartesischen Koordinaten eines Teilchens oder aber dessen Polarkoordinaten sein. Sei weiter

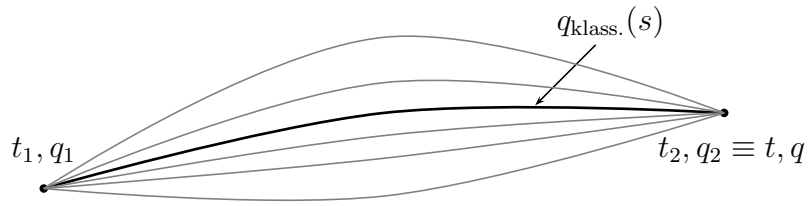
$$S = \int L(t, q, \dot{q}) dt \quad (2.48)$$

die Wirkung einer Bahn $q(t)$ im Konfigurationsraum. Die Variation der Wirkung berechnet

sich zu

$$\begin{aligned}\delta S &= \int (L_{,q} \delta q + L_{,\dot{q}} \delta \dot{q} + L_{,t} \delta t) dt \\ &= \int \left(\left\{ L_{,q} - \frac{d}{dt} L_{,\dot{q}} \right\} \delta q + L_{,t} \delta t \right) dt + L_{,\dot{q}} \delta q \Big|_{t_1}^{t_2}\end{aligned}\quad (2.49)$$

wobei beispielsweise $L_{,q} \delta q$ für $\sum L_{,q^k} \delta q^k$ steht. Nun wollen wir annehmen, dass $q(t)$ eine klassisch erlaubte Bahn sei, d.h. eine Lösung der Euler-Lagrange-Gleichungen.



Da eine Lösung durch Anfangsort und Anfangszeit sowie Endort und Endzeit bestimmt ist, hängt $S[q(t)]$ nur von den Orten und Zeiten zu Beginn und am Ende der klassischen Bahn ab, $S = S(t_2, q_2; t_1, q_1)$. Diese Funktion heißt *Hamiltonsche Prinzipalfunktion*. Für Lösungen verschwindet der Term zwischen den geschweiften Klammern in (2.49). Der verbleibende Integrand $L_{,t}$ ist eine totale Zeitableitung, da sich auf der rechten Seite von

$$\frac{d}{dt} (L_{,\dot{q}^k} \dot{q}^k - L) = \left(\frac{d}{dt} L_{,\dot{q}^k} \right) \dot{q}^k + L_{,\dot{q}^k} \ddot{q}^k - L_{,q^k} \dot{q}^k - L_{,\dot{q}^k} \ddot{q}^k - L_{,t}$$

wegen der Euler-Lagrange-Gleichungen alle Terme bis auf den letzten wegheben,

$$\frac{d}{dt} (L_{,\dot{q}^k} \dot{q}^k - L) = -L_{,t}$$

gilt. Die Variation der Prinzipalfunktion ist nun einfach

$$\delta S = \left(L_{,\dot{q}^k} \delta q^k + \left(L - \sum L_{,\dot{q}^k} \dot{q}^k \right) \delta t \right) \Big|_{t_1}^{t_2}.$$

Halten wir die Anfangswerte fest und variieren nur die Enddaten, dann ergibt sich wegen $L_{,\dot{q}^k} \equiv p_k$

$$S_{,q^k} = p_k \quad \text{und} \quad S_{,t} = - \left(\sum p_k \dot{q}^k - L \right), \quad (2.50)$$

wobei das Teilchen zur Zeit t am Zielort q ankommt. Da der kanonische Impuls senkrecht auf den Niveaulflächen von S steht, können die klassischen Bahnen aus S reproduziert werden.

Zwischen den Klammern in (2.50) steht die Legendre-Transformierte der Lagrange-funktion, also die Hamilton-Funktion. Damit ergibt sich die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung für die Prinzipalfunktion:

$$S_{,t} + H(t, q^k, p_k) = S_{,t} + H(t, q^k, S_{,q^k}) = 0. \quad (2.51)$$

Zum Beispiel, für den harmonischen Oszillator mit Hamilton-Funktion²

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{x}^2 \quad (2.52)$$

ist die klassische Lösung, welche zur Zeit $s = 0$ bei \mathbf{y} startet und zur Zeit $s = t$ bei \mathbf{x} ankommt, gleich

$$\mathbf{x}(s) = \mathbf{y} \cos \omega s + \frac{\mathbf{x} - \mathbf{y} \cos \omega t}{\sin \omega t} \sin \omega s. \quad (2.53)$$

Für die Prinzipalfunktion findet man

$$S = \frac{m}{2} \int_0^t (\dot{\mathbf{x}}^2(s) - \omega^2 \mathbf{x}^2(s)) ds = \frac{m\omega}{2} \left((\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2) \cot(\omega t) - \frac{2\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{\sin \omega t} \right). \quad (2.54)$$

Man prüft leicht nach, dass diese Funktion die Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$S_{,t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{x}^2 = 0 \quad (2.55)$$

erfüllt. Aus $\mathbf{p} = \nabla S = m\omega[\mathbf{x} \cot \omega t - \mathbf{y}/\sin \omega t]$ kann man nun die Bahnen $(\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t))$ des harmonischen Oszillators im Phasenraum rekonstruieren.

Im stationären Fall hängt die Hamilton-Funktion nicht explizit von der Zeit ab, $H = H(q, p)$, und wir können die Zeitabhängigkeit der Prinzipalfunktion abspalten, $S = -Et + W(q)$. Die Funktion W erfüllt dann die *zeitunabhängige Hamilton-Jacobi-Gleichung*

$$E = H\left(q, \frac{\partial W}{\partial q}\right) \quad (2.56)$$

mit fester Energie E .

Nun wollen wir den Abschluss zur Wellenmechanik a la SCHRÖDINGER herstellen. Eine allgemeine *lineare* Wellengleichung für die Materiewellen, welche erster Ordnung in der

²Sind die q^k kartesisch, dann setzen wir meistens $q^k = x^k$.

Zeitableitung ist, hat die Form

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \left(t, q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \right) \psi \quad (2.57)$$

mit einer noch unbestimmten Funktion H . Nun schreiben wir die Wellenfunktion gemäß

$$\psi = e^{iS(t,q)/\hbar} \quad (2.58)$$

mit einer langsam mit den q veränderlichen Phasenfunktion S . Vernachlässigen wir zweite und höhere Ableitungen von S nach q , so impliziert die Wellengleichung folgende Gleichung für die Phase S von ψ :

$$\partial_t S + H \left(t, q, \frac{\partial S}{\partial q} \right) = 0. \quad (2.59)$$

Dies ist aber gerade die Hamilton-Jacobi-Gleichung zur Hamilton-Funktion H .

Zur Illustration kehren wir zum harmonischen Oszillator mit Hamilton-Funktion (2.52) zurück. Setzen wir die Parametrisierung (2.58) in die Wellengleichung (2.57) ein, so finden wir

$$0 = S_{,t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{x}^2 - \frac{i\hbar}{2m} \Delta S.$$

Hier sehen wir explizit, dass die Phasenfunktion S die Hamilton-Jacobi-Gleichung erfüllt, wenn wir höhere Ableitungen von S vernachlässigen, oder äquivalent dazu, nur Terme der Ordnung \hbar^0 beibehalten. Für $\hbar \rightarrow 0$ sollte aber die Quantenmechanik in die klassische Mechanik übergehen. Wir können also die Wellengleichung (2.57), welche für $\hbar \rightarrow 0$ in die klassische Hamilton-Jacobi-Gleichung für die Phase S von ψ übergeht, als korrekte Wellengleichung für ein allgemeines System, das klassisch durch die Hamilton-Funktion $H(t, q, p)$ beschrieben wird, ansehen. Damit haben wir die Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung für ein Punktteilchen (2.46) auf *beliebige* Hamiltonsche Systeme gefunden.

Gleichzeitig ergeben sich die allgemeinen *Korrespondenzregeln*, wie ein klassisches System zu quantisieren ist. Man ersetze in der klassischen Hamilton-Funktion die kanonischen Impulse durch die partiellen Ableitungen nach den verallgemeinerten Koordinaten $p_i \rightarrow \frac{\hbar}{i} \partial_i$. Die zum System gehörige *zeitabhängige* Schrödinger-Gleichung lautet dann

$$i\hbar \partial_t \psi(t, q) = H(t, q^i, p_i) \psi(t, q), \quad p_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q^i}. \quad (2.60)$$

Im stationären Fall, $H = H(q, p)$, können wir wie bei der Hamilton-Jacobi-Gleichung die Zeitabhängigkeit abspalten,

$$\psi(t, q) = e^{-iEt/\hbar} \psi(q). \quad (2.61)$$

Nach Einsetzen in (2.60) ergibt sich die *stationäre* Schrödinger-Gleichung für die zeitunabhängige Wellenfunktion $\psi(q)$ in (2.61),

$$E\psi(q) = H(q^i, p_i)\psi(q), \quad p_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q^i}. \quad (2.62)$$

Diese *Eigenwertgleichung* ist die Verallgemeinerung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom (2.47) auf *beliebige* stationäre Hamiltonsche Systeme. Der Differentialoperator $H(q^i, p_i)$ heißt Hamilton-Operator und seine Eigenwerte E sind die möglichen Werte der Energie.

2.3.2 Wellengleichung bei elektromagnetischen Kräften

Wir wenden nun die soeben gewonnenen Erkenntnisse an, um die Quantenmechanik eines elektrisch geladenen Teilchens in elektrischen und magnetischen Feldern abzuleiten. In der klassischen Physik wird die Bewegung eines Teilchens mit Masse m und Ladung e durch eine Trajektorie eines (idealisierten) Punktteilchens beschrieben. Auf ein Teilchen, das sich zur Zeit t am Ort \mathbf{x} befindet und mit der Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{x}}$ bewegt, wirkt die Lorentz-Kraft

$$\mathbf{F} = e \left(\mathbf{E}(t, \mathbf{x}) + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{x}} \wedge \mathbf{B}(t, \mathbf{x}) \right). \quad (2.63)$$

Zur Lagrangeschen oder Hamiltonschen Formulierung der Bewegungsgleichung des Massenpunktes ist es notwendig, anstelle des elektromagnetischen Feldes die elektromagnetischen Potentiale $\varphi(t, \mathbf{x})$ und $\mathbf{A}(t, \mathbf{x})$ einzuführen,

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \quad , \quad \mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}. \quad (2.64)$$

Elektrodynamische Potentiale, die sich lediglich durch eine Eichtransformation mit einer Eichfunktion $\lambda(t, \mathbf{x})$ unterscheiden,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}'(t, \mathbf{x}) &= \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) - \nabla\lambda(t, \mathbf{x}) \\ \varphi'(t, \mathbf{x}) &= \varphi(t, \mathbf{x}) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \lambda(t, \mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.65)$$

liefern dasselbe elektromagnetische Feld. In der klassischen Mechanik wird nun gezeigt, dass die (nichtrelativistische) Lorentzgleichung äquivalent zu den kanonischen Gleichungen zur Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) \right)^2 + e\varphi(t, \mathbf{x}), \quad (2.66)$$

ist. Nach der Korrespondenzregel lautet die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für ein geladenes Teilchen mit Masse m und Ladung e , zum Beispiel ein Elektron, im elektromagnetischen Feld wie folgt,

$$i\hbar\partial_t\psi(t, \mathbf{x}) = H\psi(t, \mathbf{x}), \quad H = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) \right)^2 + e\varphi(t, \mathbf{x}). \quad (2.67)$$

Auf die Vieldeutigkeiten bei der Ordnung der Operatoren kommen wir später zu sprechen. Für zeitunabhängige Potentiale ist H zeitunabhängig und nach Faktorisierung der Zeitabhängigkeit ergibt sich die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$E\psi(\mathbf{x}) = H\psi(\mathbf{x}). \quad (2.68)$$

Die Schrödinger-Gleichung eines geladenen Punktteilchens erhält man also aus derjenigen des ungeladenen Teilchens durch die Ersetzungen

$$\begin{aligned} \partial_t &\longrightarrow \partial_t + \frac{ie}{\hbar} \varphi(t, \mathbf{x}) \\ \nabla &\longrightarrow \nabla - \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.69)$$

Die hierdurch gewonnene Wirkung eines elektromagnetischen Feldes auf das geladene Punktteilchen wird als *minimale Kopplung* bezeichnet.

Die minimale Kopplung des elektromagnetischen Feldes lässt sich direkt auf den Fall mehrerer Teilchen verallgemeinern. Für n unterscheidbare und spinlose Punktteilchen mit Massen m_i und Ladungen e_i in einem äußeren elektrischen und magnetischen Feld hat der Hamilton-Operator die Form

$$H = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(t, \mathbf{x}_i) \right)^2 + e_i\varphi(t, \mathbf{x}_i) \right\} + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n), \quad (2.70)$$

wobei die gesamte innere Wechselwirkung der Teilchen untereinander durch die hier nicht näher spezifizierte Potentialfunktion V beschrieben wird. Für nicht unterscheidbare Teilchen müssen die Wellenfunktionen $\psi(t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$ weiter eingeschränkt werden.

Das Lösen der zentralen partiellen Differentialgleichungen $i\hbar\psi = H\psi$ oder $E\psi = H\psi$ für spezielle elektromagnetische Felder ist ein Hauptanliegen der Quantenmechanik und aller Gebiete, welchen die Quantenmechanik zugrunde liegt. Eine geschlossene Lösung kann nur für einfache Systeme angegeben werden. Für realistische Vielkörpersysteme ist man auf Näherungen oder numerische Verfahren zur Lösung dieser komplizierten Gleichungen angewiesen.

2.3.3 Allgemeine Potentialprobleme

Wir betrachten ein System mit N Freiheitsgraden und beschreiben die Systemlage mit verallgemeinerten lokalen Koordinaten $q = \{q^1, \dots, q^N\}$ des Konfigurationsraums \mathcal{C} . Zum Beispiel ist der Konfigurationsraum eines Punktteilchens \mathbb{R}^3 und man kann kartesische Koordinaten oder Kugelkoordinaten zur Festlegung des Teilchenorts wählen. Im Konfigurationsraum des Kreisels \mathbb{RP}^3 wählt man oft die drei Eulerwinkel.

Der Abstand zweier infinitesimal benachbarter Punkte mit Koordinaten q und $q + dq$ wird durch den *metrischen Tensor* $g_{ij}(q)$ charakterisiert,

$$ds^2 = \sum_{ij} g_{ij}(q) dq^i dq^j, \quad (2.71)$$

und für eine Trajektorie $q(t)$ in \mathcal{C} ist das Geschwindigkeitsquadrat gleich

$$v^2 = \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 = \sum g_{ij} \dot{q}^i \dot{q}^j. \quad (2.72)$$

Damit lautet die klassische Lagrange-Funktion eines Systems mit Potentialkräften

$$L = \frac{1}{2} \sum_{ij} g_{ij}(q) \dot{q}^i \dot{q}^j - V(q). \quad (2.73)$$

Zum Beispiel hat der gestützte symmetrische Kiesel mit Masse M und Hauptträgheitsmomenten (A, A, C) im Schwerfeld die Lagrange-Funktion

$$L = \frac{A}{2} \left(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 \right) + \frac{C}{2} \left(\dot{\psi} + \cos \vartheta \dot{\varphi} \right)^2 - Mgl \cos \vartheta,$$

wobei ℓ den Abstand zwischen Stütz- und Schwerpunkt bezeichnet.

Der zur verallgemeinerten Koordinate q^i kanonisch konjugierte Impuls ist $p_i = \sum_j g_{ij} \dot{q}^j$,

und damit ist die zu L in (2.73) gehörige klassische Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} g^{ij}(q) p_i p_j + V(q) \quad \text{mit} \quad \sum_k g_{ik} g^{kj} = \delta_i^j. \quad (2.74)$$

Dabei ist g^{ij} die zu g_{ij} inverse Matrixfunktion. Wenn wir dem Korrespondenzprinzip folgend die klassischen Impulse durch Ableitungsoperatoren ersetzen, dann ergibt sich sofort das *Ordnungsproblem*: Klassisch sind zum Beispiel

$$g^{ij} p_i p_j \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{g}} p_i (\sqrt{g} g^{ij} p_j), \quad g = \det(g_{ij}), \quad (2.75)$$

gleich, quantenmechanisch aber nicht, da die Ableitungsoperatoren p_i und die Funktionen $\sqrt{g} g^{ij}$ für eine q -abhängige Metrik nicht vertauschen. Wir werden im nächsten Abschnitt argumentieren, dass die zweite Wahl mit den Prinzipien der Quantenmechanik verträglich ist. Die korrekte Schrödingergleichung für ein allgemeines System mit Lagrange-Funktion (2.73) hat also die Form

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\psi}(t, q) &= H\psi(t, q) \quad \text{bzw.} \quad E\psi(q) = H\psi(q) \\ \text{mit } H &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{g}} p_i \sqrt{g} g^{ij} p_j + V(q), \quad p_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q^i}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Dies ist die allgemeine Schrödinger-Gleichung für Hamiltonsche Systeme mit Potentialkräften. Sie beschreibt zum Beispiel die Dynamik von n über die Coulombkraft wechselwirkenden Teilchen, von starren Körpern und Kreiseln oder von Systemen im statischen Gravitationsfeld. Das Gravitationsfeld wird dabei durch den metrischen Tensor g_{ij} und das Newtonsche Potential V beschrieben. Diese sogenannte *minimale Kopplung* ans Gravitationsfeld, bei der die gewöhnlichen durch die allgemein kovarianten Ableitungen ersetzt werden, wurde experimentell bestätigt. Dazu wurden zwei von *einer* Quelle emittierte Neutronenstrahlen, nachdem sie verschiedene Wege im Gravitationsfeld der Erde zurücklegten, zur Interferenz gebracht. Im ursprünglichen Experiment von OVERHAUSER und COLELLA wurde ein Neutroneninterferometer benutzt, für den die zwei Neutronenstrahlen eine Fläche von etwa 6 cm^2 einschlossen [43]. Das Interferometer wurde 180° um die Achse senkrecht zur Erdoberfläche (und dem einfallenden Neutronenstrahl) gedreht und die Verschiebung des Interferenzmusters gemessen. Die Beobachtung stimmt mit den Vorhersagen der Schrödingergleichung (2.76) im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Die Genauigkeit der Experimente ist heute besser als ein Prozent.

Wir wollen uns nun überlegen, was die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auffinden des Systems im Konfigurationsraum ist. Wir haben bereits früher argumentiert, dass für ein Teilchen im \mathbb{R}^3 die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen im Volumenelement d^3x

um \mathbf{x} zu finden, für eine auf eins normierte Materiewelle gleich $|\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3x$ ist. Benutzen wir krummlinige Koordinaten $\mathbf{x} = \mathbf{x}(q) = \mathbf{x}(q^1, q^2, q^3)$, so ergibt sich für dieselbe Wahrscheinlichkeit

$$w(t, \mathbf{x}) d^3x = |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3x = |\psi(t, \mathbf{x}(q))|^2 (\det J) d^3q \quad \text{mit} \quad J_j^i = \frac{\partial x^i}{\partial q^j}.$$

Da in diesem Fall die Jacobi-Matrix J auch die Koeffizienten der Metrik bestimmt,

$$ds^2 = \sum dx^i dx^i = \sum (J^t J)_{ij} dq^i dq^j = \sum g_{ij} dq^i dq^j \quad (2.77)$$

ist die Determinante von $J^t J$ gleich der Determinante g des metrischen Tensors g_{ij} und man erhält für die Wahrscheinlichkeit den Ausdruck

$$w(t, \mathbf{x}) d^3x = |\psi(t, q)|^2 \sqrt{g} d^3q, \quad \psi(t, q) \equiv \psi(t, \mathbf{x}(q)), \quad g = \det(g_{ij}). \quad (2.78)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen zur Zeit t im Teilgebiet $\Delta \subset \mathcal{C}$ des Konfigurationsraums zu finden, ist dann

$$w_\Delta(t) = \int_\Delta |\psi(t, q)|^2 \sqrt{g} d^3q. \quad (2.79)$$

Der Wurzelfaktor sorgt dafür, dass das Integral unabhängig von den gewählten Koordinaten ist. Diese natürliche Forderung stellen wir auch für allgemeinere Systeme, zum Beispiel Systeme, deren Konfigurationsraum keine kartesischen Koordinaten zulassen. Wir wollen aber annehmen, dass \mathcal{C} mindestens eine Mannigfaltigkeit mit Riemannscher Metrik ist. Für derartige Systeme ist dann die Wahrscheinlichkeit dafür, im Zustand mit Wellenfunktion $\psi(q)$ das System im Gebiet Δ des Konfigurationsraum zu finden,

$$w_\Delta(t) = \int_\Delta \bar{\psi}(t, q) \psi(t, q) \sqrt{g} d^N q. \quad (2.80)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System irgendwo in \mathcal{C} zu finden, soll wieder das Quadrat der Norm der Wellenfunktion sein,

$$\|\psi\|^2 = (\psi, \psi) = \int_{\mathcal{C}} \bar{\psi}(q) \psi(q) \sqrt{g} d^N q. \quad (2.81)$$

Diese Norm ist positiv und verschwindet nur für $\psi = 0$. Sie definiert das folgende *Skalarprodukt* auf dem Raum der Wellenfunktionen

$$(\phi, \psi) = \int \bar{\phi}(q) \psi(q) \sqrt{g} d^N q. \quad (2.82)$$

Diese Bilinearform hat alle Eigenschaften eines Skalarprodukts und seine Eigenschaften werden uns im nächsten Kapitel beschäftigen.

2.4 Erhaltung der Wahrscheinlichkeit

Für eine auf Eins normierte Wellenfunktion, $\|\psi\| = 1$, ist $w_\Delta(t)$ in (2.80) die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen im Gebiet Δ des Konfigurationsraums \mathcal{C} zu finden. Damit diese Aussage zu allen Zeiten sinnvoll ist, darf die Norm einer Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung nicht von der Zeit abhängen. Die Wahrscheinlichkeit, das System irgendwo im Konfigurationsraum zu finden muss nämlich zu allen Zeiten Eins sein. Also muss die Zeitableitung dieser Wahrscheinlichkeit verschwinden,

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{C}} \bar{\psi}(t, q) \psi(t, q) \sqrt{g} d^N q = \frac{d}{dt} (\psi, \psi) = 0. \quad (2.83)$$

Diese Bedingung an die Lösungen von $i\hbar\partial_t\psi = H\psi$ schränkt die Form der Hamilton-Operatoren und die Menge der erlaubten Wellenfunktionen $\psi : \mathcal{C} \rightarrow \mathbb{C}$ ein, da sie für jede Lösung äquivalent zur Bedingung

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\psi, \psi) = (\psi, H\psi) - (H\psi, \psi) = 0 \quad (2.84)$$

ist. Wie im letzten Abschnitt wird ein zeitunabhängiger metrischer Tensor vorausgesetzt. In vielen Fällen legt (2.84) die richtige Ordnung der Operatoren beim Übergang von der klassischen Hamilton-Funktion zum quantenmechanischen Hamilton-Operator fest. Die Wahrscheinlichkeit $w_\Delta(t)$ für das Auffinden des System in Δ wird für $\Delta \neq \mathcal{C}$ im Allgemeinen von der Zeit abhängen. Aber ähnlich wie bei der Bilanzgleichung für die elektrische Ladung werden wir für die Wahrscheinlichkeiten w_Δ eine Bilanzgleichung erwarten, die angibt, in welche Richtung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit fließt. Entsprechend wird diese Bilanzgleichung einen Wahrscheinlichkeitsstrom enthalten.

Wir betrachten den sehr allgemeinen Modell-Hamilton-Operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} D^2 + V(q), \quad D^2 = \frac{1}{\sqrt{g}} D_i \sqrt{g} g^{ij} D_j, \quad D_i = \partial_i - iA_i(q), \quad (2.85)$$

wie er in den letzten beiden Abschnitten vorkam. Der obige Hamilton-Operator beschreibt allgemeine Systeme im äußeren elektromagnetischen Feld in beliebigen Koordinaten oder bei Kopplung ans statische Gravitationsfeld. Die Lichtgeschwindigkeit, Ladungen und Massen wurden in den äußeren Feldern A_i , g_{ij} und V absorbiert. Das Potential V kann zum Beispiel auch die gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung von geladenen Teilchen mo-

dellieren. Es wird vorausgesetzt, dass die Hamilton-Funktion über dem Phasenraum mit Koordinaten (q, p) definiert ist. Für die Beschreibung von Teilchen mit Spin ist deshalb das Modell (2.85) ungenügend.

Wir haben die Operatorordnung in (2.85) schon so gewählt, dass für genügend schnell abfallende Wellenfunktionen in einem unbeschränkten Konfigurationsraum die Wahrscheinlichkeit, das System irgendwo zu finden, zeitunabhängig ist. Um dies einzusehen, integrieren wir im Integral

$$\int_{\Delta} \sqrt{g} \overline{D_i \phi} g^{ij} D_j \psi$$

einmal partiell bezüglich der Koordinate q^i und einmal bezüglich der Koordinate q^j . Wenn wir noch die Symmetrie des metrischen Tensors berücksichtigen ergibt sich die Gleichung

$$\int_{\Delta} \partial_i (\sqrt{g} \overline{\phi} g^{ij} D_j \psi) - \int_{\Delta} \sqrt{g} \overline{\phi} D^2 \psi = \int_{\Delta} \partial_i (\sqrt{g} \overline{D_j \phi} g^{ij} \psi) - \int_{\Delta} \sqrt{g} \overline{D^2 \phi} \psi,$$

oder, wenn wir die Divergenz-Terme zusammenfassen,

$$\int_{\Delta} \sqrt{g} (\overline{\phi} D^2 \psi - \overline{D^2 \phi} \psi) = \int_{\Delta} \partial_i (\sqrt{g} g^{ij} (\overline{\phi} D_j \psi - \overline{D_j \phi} \psi)). \quad (2.86)$$

Setzen wir in dieser Gleichung $\phi = \psi$, dann ergibt sich für die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit, das System im Gebiet $\Delta \subset \mathcal{C}$ zu finden, die Formel

$$\frac{dw_{\Delta}}{dt} \stackrel{(2.80)}{=} \frac{1}{i\hbar} \int_{\Delta} (\overline{\psi} H \psi - \overline{H \psi} \psi) \sqrt{g} d^N q \stackrel{(2.86)}{=} - \int_{\Delta} \partial_i j^i d^N q = - \int_{\partial \Delta} j^i d\Sigma_i \quad (2.87)$$

$$\text{mit } j^i = \frac{\hbar}{2i} \sqrt{g} g^{ij} (\overline{\psi} D_j \psi - \psi \overline{D_j \psi}). \quad (2.88)$$

Dabei ist $d\Sigma_i$ das gerichtete Oberflächenelement auf dem Rand $\partial \Delta$ von Δ . Im letzten Schritt in (2.87) wurde der Gaußsche Satz zur Anwendung gebracht.

Dies ist die gesuchte *Bilanzgleichung* für die Wahrscheinlichkeit: die Änderung der Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des Systems in Δ ist gleich dem Fluss des Stroms j^i durch die Oberfläche von Δ . Demnach ist der reelle Strom j^i als *Wahrscheinlichkeitstromdichte* zu interpretieren. In seiner differentiellen Form wird (2.87) zu einer *Kontinuitätsgleichung*,

$$\frac{d}{dt} (\sqrt{g} \overline{\psi} \psi) + \partial_i j^i = 0, \quad (2.89)$$

ähnlich der Kontinuitätsgleichung für die elektrische Ladung in der Elektrodynamik. Es ist der nach Schrödinger benannte Erhaltungssatz.

Die Bilanzgleichung (2.87) kann auch auf den gesamten Konfigurationsraum angewandt werden. Dann folgt für genügend schnell abfallende, beziehungsweise auf dem Rand von \mathcal{C} verschwindende Wellenfunktionen, dass $w_{\mathcal{C}} = \|\psi\|^2$ zeitunabhängig ist. Für eine andere Ordnung der Operatoren in (2.85) wäre dies im Allgemeinen nicht mehr der Fall. Dies ist das oben erwähnte Argument für die Wahl der Operatorordnung in (2.85). Für geeignete Randbedingungen gilt also

$$(\psi, H\psi) = (H\psi, \psi) \quad \text{bzw.} \quad (\phi, H\psi) = (H\phi, \psi). \quad (2.90)$$

Operatoren, die unter dem Skalarprodukt „übergewälzt“ werden können, heißen hermitesch. Ob ein Operator hermitesch ist hängt neben seiner expliziten Form, zum Beispiel der Operatorordnung, auch von den gewählten Randbedingungen an die Wellenfunktionen ab.

Um die Kontinuitätsgleichung (2.89) zu finden, haben wir in (2.86) $\phi = \psi$ gesetzt. Ohne diese Annahme folgt aus (2.86) eine Verallgemeinerung der aus der Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen bekannten Wronski-Identität,

$$i\hbar (\sqrt{g}\bar{\phi}\psi)' + \frac{1}{2}\hbar^2 \partial_i (\sqrt{g}g^{ij} (\bar{\phi}D_j\psi - \overline{D_j\phi}\psi)) = 0. \quad (2.91)$$

Für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren dürfen wir die Zeitabhängigkeit faktorisieren,

$$\begin{aligned} \phi(t, q) &= e^{-iE_\phi t/\hbar} \phi_0(q) \quad , \quad H\phi_0 = E_\phi \phi_0 \\ \psi(t, q) &= e^{-iE_\psi t/\hbar} \psi_0(q) \quad , \quad H\psi_0 = E_\psi \psi_0, \end{aligned}$$

und (2.91) vereinfacht sich dann zu

$$\frac{\hbar^2}{2} \partial_i \{ \sqrt{g}g^{ij} (\bar{\phi}_0 D_j \psi_0 - \overline{D_j \phi_0} \psi_0) \} = (E_\phi - E_\psi) \sqrt{g} \bar{\phi}_0 \psi_0. \quad (2.92)$$

Dies ist die verallgemeinerte Wronskische Identität. Ist insbesondere $\phi_0 = \psi_0$, dann verschwindet die rechte Seite und links steht die Divergenz des Wahrscheinlichkeitsstroms von ψ . Also ist für jede Eigenfunktionen von H der Strom quellenfrei und die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in einem beliebigen Gebiet zu finden, ist zeitunabhängig.

Für ein Punktteilchen, *kartesische* Koordinaten und ein verschwindendes Vektorpotential hat der Wahrscheinlichkeitsstrom die einfache Form

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2im} (\bar{\psi} \nabla \psi - \overline{\nabla \psi} \psi).$$

Ist ψ reell, dann verschwindet der Strom und die Wahrscheinlichkeitsdichte ist zeitunabhängig. Für eine ebene Welle

$$\psi = \alpha e^{i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar} \quad \text{ist} \quad \mathbf{j} = |\alpha|^2 \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (2.93)$$

ortsunabhängig. Die Wahrscheinlichkeit fließt in Richtung des Teilchenimpulses und ist proportional zur Intensität der Welle.

Kapitel 3

Formalismus der Quantenmechanik

Es ist unmöglich, die Schönheiten der Naturgesetze angemessen zu vermitteln, wenn jemand die Mathematik nicht versteht. Ich bedaure das, aber es ist wohl so.

R. Feynman; Nobelpreis 1965

In der Quantenmechanik spielen lineare partielle Differentialgleichungen eine große Rolle. Die Schrödinger- und Klein-Gordon-Gleichungen sind zwei Ihnen schon bekannte Beispiele. Jedoch kommt noch eine völlig neue Komponente hinzu: Die diskrete Struktur von Observablen in der Mikrophysik erfordert, Aspekte der Funktionalanalysis beim Studium der entsprechenden Differentialgleichungen zu berücksichtigen. Grob gesagt geht es darum, die Quantisierung von physikalischen Größen im Kontext einer Eigenwerttheorie zu verstehen, ähnlich zur Situation in der linearen Algebra.

3.1 Hilberträume und lineare Operatoren

Wir betrachten ein idealisiertes Beugungsexperiment mit Elektronen, die auf eine Blende mit Doppelspalt fallen. Eine Photoplatte 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. Sind ψ_1 und ψ_2 diejenigen Wellenfunktionen, die zu geöffneten Spalt 1 *oder* Spalt 2 gehören, dann erhält man die Verteilungen

$$w_1(t, \mathbf{x}) = |\psi_1(t, \mathbf{x})|^2 \quad \text{und} \quad w_2(t, \mathbf{x}) = |\psi_2(t, \mathbf{x})|^2$$

auf dem Schirm. öffnet man beide Spalte, so entsteht ein Interferenzbild mit Verstärkung

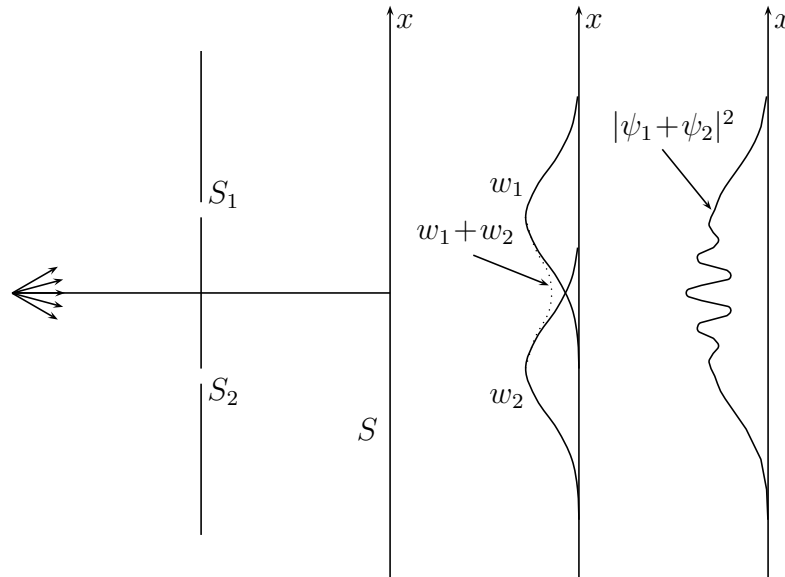


Abbildung 3.1: Auf dem Schirm liefert der Spalt S_i eine Intensität proportional zu w_i , $i = 1, 2$. Sind beide Spalte gleichzeitig geöffnet, so ist die Intensität nicht die Summe der Intensitäten, sondern zeigt das oszillierende Muster, wie es durch Interferenz von ψ_1 und ψ_2 entsteht.

dort, wo die Wegdifferenz $\Delta\ell$ von beiden Spalten ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, $\Delta\ell = n\lambda$. Wegen der Interferenz ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung w nicht die Summe der Verteilungen w_1 und w_2 . Man muss, wie aus der Wellenoptik bekannt, die beiden Wellen überlagern, $\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$, und entsprechend ist die Schirmschwärzung proportional zu

$$w = \bar{\psi}\psi = |\alpha|^2 w_1 + |\beta|^2 w_2 + \bar{\alpha}\beta\bar{\psi}_1\psi_2 + \bar{\beta}\alpha\bar{\psi}_2\psi_1.$$

Zwei Bemerkungen sind hier angebracht:

- Jedes Elektron macht einen lokalen Einschlag, die Schwärzung der Photoplatte durch ein Elektron ist nicht ausgeschmiert. w ist nicht die Ladungsverteilung des Elektrons, sondern gibt seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.
- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung kommt nicht durch Interferenz vieler gleichzeitig einfallender Elektronen zustande, sondern man erhält das gleiche Interferenzbild auch bei sehr kleiner Intensität der Quelle, selbst wenn jedes Elektron einzeln eintrifft.

Wegen des Superpositionsprinzips müssen die Summe zweier Wellenfunktionen oder das Produkt einer Wellenfunktion mit einer Zahl wieder eine Wellenfunktion sein. Die ψ 's bilden also einen *linearen Raum* oder *Vektorraum* \mathcal{H} . Wegen

$$\langle f(\mathbf{x}) \rangle_\psi = \int d^3x \bar{\psi}(\mathbf{x}) \chi(\mathbf{x}) \quad \text{mit} \quad \chi(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})$$

sollte dies ein linearer Raum mit positiv-definitem inneren Produkt sein,

$$(\phi, \psi) = \int d^3x \bar{\phi}(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}). \quad (3.1)$$

Dieses Skalarprodukt hat folgende evidente Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \text{hermitesch:} \quad & (\phi, \psi) = \overline{(\psi, \phi)} \in \mathbb{C}, \quad \forall \phi, \psi \in \mathcal{H} \\ \text{sesqui-linear:} \quad & (\phi, \alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2) = \alpha_1(\phi, \psi_1) + \alpha_2(\phi, \psi_2), \quad \text{mit} \quad \alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C} \\ \text{positiv:} \quad & \|\psi\|^2 \equiv (\psi, \psi) > 0, \quad \text{wenn} \quad \psi \neq 0 \in \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Es ist nun naheliegend, den Raum der Wellenfunktionen mit dem Vektorraum der quadratintegrierbaren Funktionen zu identifizieren. Das Skalarprodukt definiert eine Norm auf diesem Raum, $\|\psi\| = \sqrt{(\psi, \psi)}$. Vervollständigt man den Raum bezüglich der von dieser Norm induzierten Metrik, so ergibt sich ein unendlich dimensionaler, vollständiger Vektorraum mit Skalarprodukt, ein Hilbertraum \mathcal{H} . Eine Wellenfunktion ist also ein Vektor in \mathcal{H} . Hat ein Vektor die Norm Null, so ist es der Nullvektor

$$\|\psi\|^2 = 0 \iff \psi = 0.$$

Den Hilbertraum der quadratintegrierbaren Funktionen $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ bezeichnet man mit $L_2(\mathbb{R}^3)$. Zwei Wellenfunktionen $\psi, \psi' \in L_2(\mathbb{R}^3)$ werden identifiziert, wenn sie sich nur auf einer Menge mit Maß Null unterscheiden.

Es wird nun postuliert, dass durch eine Wellenfunktion $\psi \in \mathcal{H}$ das physikalische System für alle erzielbaren Meßesultate hinreichend vollständig beschrieben wird. Wir haben früher gesehen, dass

$$\begin{aligned} (\psi, \mathbf{x}\psi) &= \int \bar{\psi}(\mathbf{x}) \mathbf{x} \psi(\mathbf{x}) d^3x \\ (\psi, \mathbf{p}\psi) &= \int \bar{\psi}(\mathbf{x}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{x}) d^3x \end{aligned}$$

die mittlere Position und der mittlere Impuls eines Teilchens sind, falls der Zustandsvektor auf Eins normiert ist, $\int \omega(\mathbf{x}) = (\psi, \psi) = 1$. Die Komponenten von \mathbf{x} und \mathbf{p} sind lineare

Operatoren auf dem Hilbertraum der Zustandsvektoren. Ein Operator A ist linear, wenn

$$A(\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2) = \alpha_1 A\psi_1 + \alpha_2 A\psi_2$$

für beliebige komplexe Zahlen α_i und Vektoren (Wellenfunktionen) ψ_i gilt. Relevante Beispiele von linearen Operatoren sind

$$x^i, \quad p_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^j}, \quad H_0 = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 \quad \text{und} \quad f(\mathbf{x}). \quad (3.3)$$

In der Ortsdarstellung sind der erste und letzte Multiplikationsoperatoren, während die mittleren beiden Ableitungsoperatoren sind. Operatoren kann man linear superponieren und miteinander multiplizieren,

$$(A + B)\psi \equiv A\psi + B\psi, \quad (\alpha A)\psi = \alpha(A\psi), \quad (AB)\psi = A(B\psi).$$

Im allgemeinen kommutieren zwei Operatoren nicht, $A(B\psi) \neq B(A\psi)$, und die Nichtvertauschbarkeit wird durch ihr *Kommutator* charakterisiert

$$[A, B] = AB - BA = -[B, A]. \quad (3.4)$$

Zum Beispiel berechnet sich die Kommutatoren der Orts- und Impulsoperatoren gemäß

$$[x^i, p_j]\psi = \frac{\hbar}{i} (x^i \partial_j - \partial_j x^i) \psi = \frac{\hbar}{i} (x^i \partial_j - \delta_j^i - x^i \partial_j) \psi = i\hbar \delta_j^i \psi$$

und haben, da ψ beliebig ist, die einfache Form

$$[x^i, p_j] = i\hbar \delta_j^i. \quad (3.5)$$

Dagegen kommutieren die x^i miteinander und genauso die Impulse:

$$[x^i, x^j] = 0 \quad \text{und} \quad [p_i, p_j] = 0. \quad (3.6)$$

Der Kommutator erfüllt die wichtige *Derivations-* oder *Produktregel*

$$\begin{aligned} [A, BC] &= B[A, C] + [A, B]C \\ [AB, C] &= A[B, C] + [A, C]B, \end{aligned} \quad (3.7)$$

wie man leicht nachrechnet. Mit dieser für explizite Rechnungen sehr hilfreichen Regel folgt zum Beispiel

$$[x^i, p_j^n] = i\hbar \delta_j^i n p_j^{n-1} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_i} (p_j)^n. \quad (3.8)$$

Wir beweisen diese Formel (die Ihnen aus der klassischen Mechanik bekannt vorkommen sollte) mittels Induktion und unter Hinzunahme der Produktregel. Offensichtlich gilt die Formel für $n = 1$. Sie gelte auch für alle Potenzen von p_j bis zur Potenz n . Wegen

$$\begin{aligned} [x^i, p_j^{n+1}] &= p_j [x^i, p_j^n] + [x^i, p_j] p_j^n = p_j i\hbar \delta_j^i n p_j^{n-1} + i\hbar \delta_j^i p_j^n \\ &= i\hbar \delta_j^i (n+1) p_j^n = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_i} (p_j)^{n+1} \end{aligned}$$

gilt sie dann auch für die Potenz $n+1$, was zu beweisen war. Ganz analog beweist man

$$[p_i, (x^j)^n] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^i} (x^j)^n. \quad (3.9)$$

Wegen der Linearität des Kommutators kann man die Formeln (3.8,3.9) zuerst auf Polynome und danach auf Funktionen ausdehnen:

$$\begin{aligned} [x^i, A(\mathbf{x}, \mathbf{p})] &= i\hbar \frac{\partial A(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial p_i} \\ [p_i, A(\mathbf{x}, \mathbf{p})] &= -i\hbar \frac{\partial A(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial x^i}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die Analogie zu den Poisson-Klammern zwischen Ort bzw. Impuls und Funktionen von Ort und Impuls springt ins Auge. Wir werden darauf zurückkommen.

3.1.1 Dirac-Notation

Die Formulierung der Quantenmechanik wird transparenter, wenn wir die Diracschen Bras und Kets verwenden. In der Dirac-Notation entspricht einem beliebigen ψ im Hilbertraum das Ket $|\psi\rangle$. Die Kets $|\psi\rangle$ sind nichts anderes als unsere üblichen Hilbert-Raum-Vektoren ψ . Dabei wird offen gelassen, ob man in der Orts-, Impuls- oder irgend einer anderen Darstellung arbeitet. Gerade beim Übergang zwischen verschiedenen Darstellungen ist die abstrakte Formulierung hilfreich.

Die Erklärung der bra-Vektoren $\langle\psi|$ ist etwas schwieriger. Am verständlichsten ist vielleicht die Folgende: Die bra-Vektoren sind die linearen stetigen Funktionale auf \mathcal{H} , d.h. die Elemente aus \mathcal{H}' . Nach dem Satz von Riesz entspricht jedem $f \in \mathcal{H}'$ ein eindeutiges

$|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ mit $f(\psi) = \langle\phi|\psi\rangle$ für alle $\psi \in \mathcal{H}$. Dann bedeutet $\langle\phi|\psi\rangle$ nicht anderes als das *Skalarprodukt*,

$$(\phi, \psi) = \langle\phi|\psi\rangle = \overline{\langle\psi|\phi\rangle}. \quad (3.11)$$

In einem endlich-dimensionalen Vektorraum mit Skalarprodukt ist (nach Wahl einer Basis) das Ket $|\psi\rangle$ ein Spaltenvektor und das Bra $\langle\psi|$ ein Zeilenvektor.

Dagegen ist der eindimensionale Operator $|\psi\rangle\langle\phi|$ eine *lineare Abbildung* $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$:

$$|\psi\rangle\langle\phi| : |\chi\rangle \longrightarrow \langle\phi|\chi\rangle |\psi\rangle.$$

Eine Eigenwertgleichung $A\psi_n = a_n\psi_n$ mit Eigenwert a_n und Eigenfunktion ψ_n schreibt man dann mit zunehmender Abstraktion

$$\begin{aligned} A|\psi_n\rangle &= a_n|\psi_n\rangle \\ A|a_n\rangle &= a_n|a_n\rangle \\ A|n\rangle &= a_n|n\rangle. \end{aligned}$$

Matrixelemente von Operatoren schreiben sich gemäß

$$\langle\phi|A|\psi\rangle \equiv (\phi, A\psi).$$

Im Folgenden wollen wir neben der bisherigen Notation auch die in Physikbüchern oft benutzte Diracsche Notation verwenden.

3.1.2 Symmetrische Operatoren

Wir kehren zu den Erwartungswerten zurück. $\langle\psi|x^i|\psi\rangle$ und $\langle\psi|p_i|\psi\rangle$ können gemessen werden und müssen deshalb reell sein. Davon wollen wir uns überzeugen. Zuerst werden wir zeigen, dass die Orts- und Impulsoperatoren 'überwältigbar', d.h. hermitesch oder zu sich selbst adjungiert sind. Der zu einem linearen Operator A *adjungierte Operator* A^\dagger ist definiert durch

$$\langle\phi|A|\psi\rangle \equiv (\phi, A\psi) = (A^\dagger\phi, \psi) \quad \text{für } \psi \in \mathcal{D}(A) \subset \mathcal{H}. \quad (3.12)$$

Ist A beschränkt, d.h. gilt $\langle\psi|A|\psi\rangle \leq \text{Konstante} \cdot \langle\psi|\psi\rangle$ für alle Elemente des Hilbert-Raums, dann ist A auf dem ganzen Hilbertraum definiert und entsprechend ist sein Definitionsbereich $\mathcal{D}(A)$ gleich dem ganzen Hilbert-Raum. Für unbeschränkte Operatoren, wie zum Beispiel den Orts- oder Impulsoperator, wählt man einen geeigneten Unter-

raum $\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{H}$ als Definitionsbereich. Im Folgenden soll der Definitionsbereich dicht im Hilbertraum liegen. Dann entfällt die Unterscheidung zwischen hermiteschen und symmetrischen Operatoren. Wir werden in dieser Vorlesung meistens etwas sorglos mit den Definitionsbereichen umgehen. Trotzdem lohnt es, an dieser Stelle den Unterschied zwischen symmetrischen und selbstadjungierten Operatoren festzuhalten:

Ein Operator A mit *dichtem* Definitionsbereich $\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{H}$ heißt:

- *symmetrisch*, $A \subset A^\dagger$, wenn A hermitesch ist und $\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(A^\dagger)$ gilt.
- *selbstadjungiert*, $A = A^\dagger$, wenn A hermitesch ist und $\mathcal{D}(A) = \mathcal{D}(A^\dagger)$ gilt.

Der Definitionsbereich des adjungierten Operators ist

$$\mathcal{D}(A^\dagger) = \{\phi \in \mathcal{H} \mid \text{existiert } \psi \in \mathcal{H}, \text{ so dass } (\phi, A\chi) = (\psi, \chi) \text{ für alle } \chi \in \mathcal{D}(A)\}.$$

Da nach Voraussetzung $\mathcal{D}(A)$ dicht in \mathcal{H} liegt, ist der Vektor ψ eindeutig und man setzt $A^\dagger \phi = \psi$. Jeder beschränkte symmetrische Operator ist offensichtlich selbstadjungiert.

Die meisten Operatoren der Quantenmechanik sind unbeschränkt und zu ihrer Charakterisierung gehört die Angabe ihres Definitionsbereichs. Ist der Operator symmetrisch, so kann er eine, keine oder auch viele verschiedene selbstadjungierte Erweiterungen haben. Häufig hat man es aber mit *wesentlich selbstadjungierten* Operatoren zu tun. Das sind Operatoren, für die der Abschluss mit dem adjungierten Operator zusammenfällt, $\bar{A} = A^\dagger$. Ein wesentlich selbstadjungierter Operator hat also genau eine selbstadjungierte Erweiterung. In der Quantenmechanik mit Hilbertraum L_2 bietet sich oft der Schwartzraum als Definitionsbereich an. Es gilt der folgende nützliche

Satz: Es sei A ein symmetrischer Operator. Dann sind folgende Aussagen äquivalent:

1. A ist wesentlich selbstadjungiert
2. $n_\pm = \text{Ker}(A^\dagger \pm i) = \{0\}$
3. $R(A \pm i)$ ist dicht in \mathcal{H} .

Im dritten Punkt ist $R(A \pm i)$ das Bild (range) des Operators $A \pm i\mathbb{1}$, also

$$R(A \pm i) = (A \pm i)\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{H}.$$

Bei den letzten beiden Charakterisierungen von wesentlich selbstadjungierten Operatoren müssen jeweils *beide* Bedingungen erfüllt sein. Zum Beispiel müssen beide *Defekt-Indizes* n_+ und n_- verschwinden.

Im Folgenden möchte ich die Probleme mit den Definitionsbereichen nicht mehr weiter behandeln. Meistens kann man die formalen Betrachtungen im Nachgang mit den Methoden der Funktionalanalysis streng begründen. Wir kehren zu (3.12) zurück. Aus der Definition des adjungierten Operators folgt nun

$$((AB)^\dagger \phi, \psi) = (\phi, AB\psi) = (A^\dagger \phi, B\psi) = (B^\dagger A^\dagger \phi, \psi),$$

oder die wichtige, aus der linearen Algebra bekannte (formale) Identität

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger. \quad (3.13)$$

Man sieht auch leicht, dass die \dagger -Operation antilinear ist.

$$(\alpha A + \beta B)^\dagger = \bar{\alpha} A^\dagger + \bar{\beta} B^\dagger. \quad (3.14)$$

Nun wollen wir uns davon überzeugen, dass Orts- und Impulsoperator übergewälzt werden können. Auf dem dichten Schwartzschen Raum der Testfunktionen gelten

$$\begin{aligned} (\phi, \mathbf{x}\psi) &= \int dx \bar{\phi} \mathbf{x} \psi = \int dx \overline{\mathbf{x} \phi} \psi = (\mathbf{x} \phi, \psi) \quad \text{und} \\ (\phi, \mathbf{p}\psi) &= \frac{\hbar}{i} \int dx \bar{\phi} \nabla \psi = -\frac{\hbar}{i} \int dx \nabla \bar{\phi} \psi = (\mathbf{p} \phi, \psi). \end{aligned}$$

Also ist jede Komponente der Operatoren \mathbf{x} und \mathbf{p} symmetrisch. Beide können zu selbstadjungierten Operatoren erweitert werden¹. Für einen symmetrischen Operator gilt offensichtlich

$$\langle \psi | A | \psi \rangle \equiv (\psi, A\psi) = (A\psi, \psi) = \overline{(\psi, A\psi)} \equiv \overline{\langle \psi | A | \psi \rangle}$$

wobei wir benutzt haben, dass bei Vertauschung der beiden Einträge das Skalarprodukt komplex konjugiert wird. Also sind die Matrixelemente $\langle \psi | A | \psi \rangle$ eines symmetrischen Operators für alle $|\psi\rangle \in \mathcal{D}(A)$ reell. Speziell sind der mittlere Teilchenort und Impuls reell.

An dieser Stelle entlehnen wir ein Resultat aus der Funktionalanalysis, nach dem jeder selbstadjungierte Operator A diagonalisiert werden kann und reelle Eigenwerte hat. Wir wollen uns jetzt überzeugen, dass die Eigenwerte eines s.a. Operators reell sind und die Eigenfunktionen zu *verschiedenen* Eigenwerten senkrecht aufeinander stehen. Sei also

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle \quad \text{und} \quad A|m\rangle = a_m|m\rangle.$$

¹Die Defektindizes sind jeweils $(0, 0)$.

Dann folgt nach Überwälzen von A die Identität

$$\langle n|A|m\rangle = a_m\langle n|m\rangle = \bar{a}_n\langle n|m\rangle.$$

Für gleiche Vektoren $|n\rangle = |m\rangle$ folgt, dass die Eigenwerte a_n reell sein müssen. Für verschiedene Eigenwerte $a_n \neq a_m$ folgt hingegen, dass die Eigenvektoren senkrecht sind, $\langle n|m\rangle \equiv (\psi_n, \psi_m) = 0$. Gibt es mehrere Eigenfunktionen mit demselben Eigenwert a_n , oder in anderen Worten, ist a_n entartet, so sind die Eigenfunktionen nicht automatisch orthogonal. In diesem Fall können wir uns aber mit dem Schmidtschen Verfahren Linearkombinationen von Eigenfunktionen mit demselben Eigenwert beschaffen, die orthogonal zueinander sind. Also, unabhängig davon ob A entartete Eigenwerte hat oder nicht, können wir immer annehmen, dass die Eigenfunktionen eines selbstadjungierten Operators ein *orthonormiertes System* im Hilbertraum bilden

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle, \quad |n\rangle \text{ orthonormiert.}$$

Nun wollen wir ein weiteres Resultat aus der Funktionalanalysis übernehmen, nachdem die Eigenfunktionen jedes selbstadjungierten Operators in \mathcal{H} ein vollständiges System bilden. Ein vollständiges normiertes Orthogonalsystem nennt man eine Menge $|n\rangle$ von Vektoren mit $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$ und mit $\sum_{n=1}^N \alpha_n|n\rangle$ überall dicht im Hilbert-Raum; d.h. zu jedem Vektor $|\psi\rangle$ und vorgegebenen $\epsilon > 0$ gibt es Zahlen α_n und N mit

$$\left\| |\psi\rangle - \sum_{n=1}^N \alpha_n|n\rangle \right\| = \epsilon_N < \epsilon. \quad (3.15)$$

ϵ_N wird bei vorgegebenem N am kleinsten, wenn man

$$\alpha_n = \langle n|\psi\rangle$$

wählt. Daher gilt

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n|n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \langle n|\psi\rangle|n\rangle. \quad (3.16)$$

Da insbesondere die orthonormiert gewählten Eigenfunktionen jedes selbstadjungierten Operators mit diskretem Spektrum ein vollständiges orthonormiertes System bilden, können wir in (3.16) diese Eigenfunktionen wählen. In anderen Worten: wir können jedes Element $|\psi\rangle$ im Hilbertraum nach den Eigenfunktionen eines gegebenen selbstadjungierten Operators entwickeln.

Aus (3.16) leiten wir folgende wichtige Eigenschaft für die Entwicklungskoeffizienten

α_n in dieser Entwicklung ab:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{nm} \langle \alpha_n n | \alpha_m m \rangle = \sum_{nm} \bar{\alpha}_n \alpha_m \langle n | m \rangle = \sum_{nm} \bar{\alpha}_n \alpha_m \delta_{nm} = \sum_n |\alpha_n|^2.$$

Die Menge der Koeffizientenfolgen $\{\alpha_n\}$ bilden einen linearen Raum, auf welchem wir das Skalarprodukt

$$(\alpha, \beta) = \sum_n \bar{\alpha}_n \beta_n$$

definieren können. Nach Vervollständigung erhalten wir den Hilbertraum ℓ_2 der quadratsummierbaren Zahlenfolgen. Wir haben soeben gezeigt, dass die lineare Abbildung

$$|\psi\rangle \longrightarrow \{\alpha_n = \langle n | \psi \rangle\}$$

von L_2 nach ℓ_2 das Skalarprodukt erhält. In der Tat ist diese Abbildung ein längenerhaltender Isomorphismus von L_2 auf ℓ_2 , also der quadratintegrierbaren Funktionen auf die quadratsummierbaren Zahlenfolgen. Dieser Isomorphismus ist die Grundlage des Schrödingerschen Beweises der Äquivalenz zwischen seiner Wellen- und Heisenbergs Matrizenmechanik. Ist der Zustandsvektor normiert, $(\psi, \psi) = 1$, so dass $|\psi(\mathbf{x})|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte darstellt, so ist

$$\sum_n |\alpha_n|^2 = 1. \quad (3.17)$$

Wir werden später argumentieren, dass für ein System im 'Zustand' $|\psi\rangle$ die Wahrscheinlichkeit, bei der Messung von A den Eigenwert a_n zu finden, gleich $|\alpha_n|^2$ ist. (3.17) besagt dann, dass die Wahrscheinlichkeit, irgend einen Messwert zu finden, gleich Eins ist.

Wir beenden diesen Abschnitt mit einem lehrreichen Beispiel. Wir betrachten den Impulsoperator auf der Kreislinie S mit Umfang L und quasiperiodischen Randbedingungen,

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}, \quad \mathcal{D}(p, \theta) = \left\{ \psi \in C^\infty(S, \mathbb{C}) \mid \psi(x + L) = e^{2\pi i \theta} \psi(x) \right\}. \quad (3.18)$$

Für verschiedene reelle Parameter θ handelt es sich um verschiedene Operatoren. Obwohl sich die Impulsoperatoren nur im Definitionsbereich unterscheiden, haben sie unterschiedliche Spektren.

Diese Operatoren sind symmetrisch, da für alle ϕ, ψ aus dem im Hilbertraum $\mathcal{H} =$

$L_2(S)$ dichten Definitionsbereich $\mathcal{D}(p, \theta)$ gilt

$$(\phi, p\psi) - (p\phi, \psi) = \frac{\hbar}{i} \int_S \frac{d}{dx} (\bar{\phi}\psi) = \frac{\hbar}{i} \bar{\phi}\psi \Big|_0^L = 0. \quad (3.19)$$

Die normierten Eigenfunktionen von p sind ebene Wellen mit θ -abhängiger Wellenzahl,

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x}, \quad k_n = \frac{2\pi}{L}(n + \theta), \quad (3.20)$$

und die zugehörigen Eigenwerte hängen ebenfalls von θ ab,

$$p\psi_n = p_n\psi_n, \quad p_n = \hbar k_n. \quad (3.21)$$

Die Eigenfunktionen bilden eine orthonormierte Basis von \mathcal{H} . Jede Funktion in \mathcal{H} kann beliebig genau durch eine endliche Linearkombination der ψ_n approximiert werden.

3.2 Eigenfunktionen und Spektralzerlegung

Die normierten Eigenvektoren $|n\rangle$ einer hermiteschen linearen Abbildung (Matrix) $A : V \rightarrow V$ definieren eine *Orthonormalbasis* des Vektorraums V ,

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle, \quad \langle n|m\rangle = \delta_{nm}, \quad a_n \in \mathbb{R}.$$

Für entartete Eigenwerte muss die Basis der Eigenvektoren eventuell angepasst werden. Bezüglich der Eigenbasis $|n\rangle$ ist die Matrix A diagonal,

$$|v\rangle = \sum_n \alpha_n |n\rangle \implies A|v\rangle = \sum_n a_n \alpha_n |n\rangle = \sum_n a_n \langle n|v\rangle |n\rangle.$$

Beim letzten Schritt benutzten wir $\alpha_n = \langle n|v\rangle$. Da dies für jeden Vektor gilt, folgt sofort die *Spektralzerlegung* der linearen Abbildung A ,

$$A = \sum_n a_n |n\rangle \langle n|.$$

Die Abbildung $P_n = |n\rangle \langle n|$ projiziert orthogonal auf den von $|n\rangle$ aufgespannten eindimensionalen Unterraum von V und daher ist A eine Linearkombination von orthogonalen Projektoren, $A = \sum a_n P_n$. Diese Konstruktion wollen wir nun auf lineare selbstadjungierte Operatoren im Hilbertraum ausdehnen. Es ist gerade die delikate Eigenschaft eines Operators, selbstadjungiert zu sein und nicht lediglich hermitesch, welche die Quanten-

mechanik für Operatoren fordert, denen Observablen zugeordnet werden (siehe unten). Der Grund dafür liegt in den Spektraleigenschaften selbstadjungierter Operatoren, die physikalisch interpretiert werden.

3.2.1 Operatoren mit diskretem Spektrum

Für lineare selbstadjungierte Operatoren mit diskretem Spektrum hat die Spektralzerlegung die gleiche Form wie in der linearen Algebra. Im Allgemeinen enthalten die auftretenden Summen aber unendlich viele Glieder. Seien $|n, \alpha\rangle$ die orthonormierten Eigenfunktionen eines selbstadjungierten (s.a.) Operators A zu gegebenem Eigenwert a_n ,

$$A|n, \alpha\rangle = a_n|n, \alpha\rangle.$$

Abweichend von obiger Notation berücksichtigen wir nun die mögliche *Entartung* von a_n durch eine zusätzliche Quantenzahl α , die endlich viele Werte annehmen kann. Der Projektor auf den Unterraum von \mathcal{H} , auf dem A den Wert a_n hat, ist

$$P_n = \sum_{\alpha} |n, \alpha\rangle\langle n, \alpha| \implies P_n|\psi\rangle = \sum_{\alpha} \langle n, \alpha|\psi\rangle |n, \alpha\rangle.$$

In der Tat ist jeder Vektor im Unterraum $P_n\mathcal{H}$ Eigenvektor von A mit Eigenwert a_n ,

$$\begin{array}{ccccccccccc} P_1 & P_2 & P_3 & P_4 & P_5 & P_6 & \text{Projektoren} \\ | & | & | & | & | & | & \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & a_6 & \text{Eigenwerte} \end{array}$$

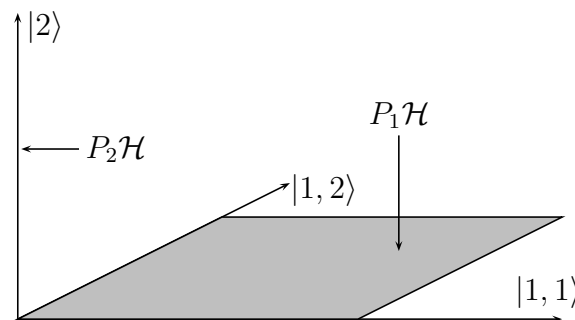


Abbildung 3.2: Die P_n projizieren auf orthogonale A -Eigenräume $P_n\mathcal{H}$ von \mathcal{H} .

$$AP_n|\psi\rangle = \sum_{\alpha} \langle n, \alpha | \psi \rangle A|n, \alpha\rangle = a_n P_n|\psi\rangle, \quad \forall \quad |\psi\rangle \in \mathcal{H}.$$

Da dies für beliebige $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ wahr ist, gilt die Operator-Identität

$$AP_n = a_n P_n. \quad (3.22)$$

Der Unterraum $P_n\mathcal{H} \subset \mathcal{H}$ ist also der Eigenraum zum Eigenwert a_n von A . Die Projektoren P_n auf die Eigenräume haben die Eigenschaften

$$\sum_n P_n = \mathbb{1}, \quad P_n^\dagger = P_n \quad \text{und} \quad P_m P_n = \delta_{mn} P_n. \quad (3.23)$$

Die erste Eigenschaft ist gerade die Vollständigkeitsrelation (3.16). Die beiden anderen Eigenschaften bedeuten, dass die Unterräume $P_n\mathcal{H}$ und $P_m\mathcal{H}$ zu verschiedenen Eigenwerten a_n und a_m orthogonal zueinander sind, wie in Abbildung (3.2) skizziert. Dies haben wir schon früher gesehen, als wir zeigten, dass Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal sind. Der explizite Beweis macht auch davon Gebrauch,

$$P_m P_n = \sum_{\alpha, \beta} |m, \beta\rangle \langle m, \beta | n, \alpha\rangle \langle n, \alpha| = 0,$$

da $|n, \alpha\rangle$ und $|m, \beta\rangle$ senkrecht aufeinander stehen. Wegen (3.22) und der Vollständigkeitsrelation in (3.23) folgt die wichtige *spektrale Zerlegung* des s.a. Operators A

$$A = \sum a_n P_n. \quad (3.24)$$

Ist die Spektralzerlegung von A bekannt, so folgt die Spektralzerlegung von Potenzen von A oder allgemeiner beliebiger Funktionen von A ,

$$A^p = \sum_n a_n^p P_n \quad \text{oder allgemeiner} \quad f(A) = \sum_n f(a_n) P_n \quad (3.25)$$

Diese Zerlegungen werden bei der Diskussion des Messprozesses von großer Bedeutung sein. Wir wollen uns nun davon überzeugen, dass zwei kommutierende s.a. Operatoren A und B *gleichzeitig* diagonalisiert werden können. Diese Beobachtung erleichtert oft die Berechnung der Eigenwerte von Operatoren.

Sei nun $|n, \alpha\rangle$ eine Eigenfunktion von A mit Eigenwert a_n , d.h. $|n, \alpha\rangle \in P_n\mathcal{H}$. Da A und B vertauschen, ist

$$AB|n, \alpha\rangle = BA|n, \alpha\rangle = a_n B|n, \alpha\rangle,$$

und deshalb liegt auch das Bild $B|n, \alpha\rangle$ im A -Eigenraum $P_n\mathcal{H}$. Ist a_n nicht entartet, dann ist $B|n\rangle$ proportional zu $|n\rangle$,

$$B|n\rangle = b_n|n\rangle.$$

Für ein entartetes a_n ist das Bild $B|n, \alpha\rangle$ im Allgemeinen nicht mehr parallel zu $|n, \alpha\rangle$. Aber wir können $B : P_n\mathcal{H} \rightarrow P_n\mathcal{H}$ auf dem Eigenraum $P_n\mathcal{H}$ diagonalisieren. Die entsprechenden Eigenvektoren $|n, \beta\rangle$ von B sind gleichzeitig Eigenvektoren von A mit Eigenwert a_n . Bezüglich der neuen Basis sind die Operatoren A und B beide diagonal.

3.2.2 Operatoren mit kontinuierlichen Spektren

Das Standardbeispiel eines Operators mit kontinuierlichem Spektrum ist der Impulsoperator. Wir wollen uns hier nicht auf 3 Dimensionen beschränken und untersuchen diesen Operator in d Dimensionen. Im Ortsraum ist $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ und die Eigenfunktionen sind ebene Wellen

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) = \kappa e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}, \quad \kappa = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}} \quad \text{mit Eigenwert} \quad \mathbf{p} = (p_1, \dots, p_d).$$

Die Fourierdarstellung einer quadratintegrierbaren Funktion im Ortsraum hat die Form

$$\psi(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}), \quad \tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \int d\mathbf{x} \bar{\psi}_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = (\psi_{\mathbf{p}}, \psi),$$

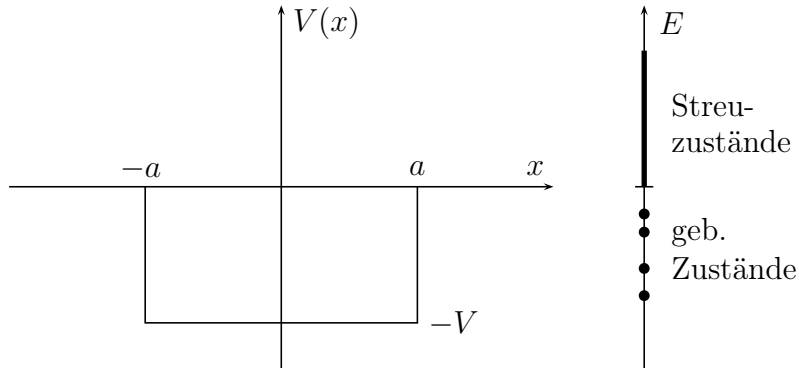
wobei $d\mathbf{x}$ und $d\mathbf{p}$ für die Integrationen über die kartesischen Koordinaten im d -dimensionalen Orts- bzw. Impulsraum stehen. Die Fouriertransformierte $\tilde{\psi}$ von ψ ist also gleich dem Skalarprodukt von $\psi_{\mathbf{p}}$ und ψ , so dass

$$\psi(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{p} (\psi_{\mathbf{p}}, \psi) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}). \quad (3.26)$$

Dies sollte mit der Entwicklung (3.16) eines Zustandsvektors nach der vollständigen orthonormierten Eigenbasis eines s.a. Operators mit diskretem Spektrum verglichen werden:

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum (\psi_n, \psi) \psi_n(\mathbf{x}).$$

Ein weiteres Beispiel sind die Eigenfunktionen des eindimensionalen Hamilton-Operators mit einem Kastenpotential wie in der Abbildung (3.3). Es gibt eine endliche Anzahl normierbarer Eigenzustände des zugehörigen Hamilton-Operators mit $E_n < 0$ und Eigenzustände mit beliebigen $E > 0$, die Streuzustände. Die Streuzustände haben ein kontinuier-

Abbildung 3.3: *Kastenpotential und das entsprechende Spektrum von H*

liches Energiespektrum und sind nicht normierbar.

Wie in diesen Beispielen gilt auch in der allgemeinen Situation, dass die Eigenfunktionen eines selbstadjungierten Operators A im diskreten Teil des Spektrums,

$$A\psi_n = a_n\psi_n, \quad a_n \in \mathbb{R} \quad (3.27)$$

normierbar sind und diejenigen mit Eigenwerten im kontinuierlichen Spektrum,

$$A\psi_a = a\psi_a, \quad a \in \mathbb{R}, \quad (3.28)$$

nicht normierbar sind. Die Formeln werden übersichtlicher, wenn wir wieder die Dirac'schen Bras und Kets verwenden. In dieser Notation entspricht einem beliebigen ψ im Hilbertraum das Ket $|\psi\rangle$ und für die Eigenzustände schreiben wir

$$|\psi_n\rangle \sim |n\rangle \quad \text{und} \quad |\psi_a\rangle \sim |a\rangle.$$

Die Beziehungen (3.27) und (3.28) schreiben sich dann wie folgt,

$$\begin{aligned} A|n\rangle = a_n|n\rangle &\Rightarrow f(A)|n\rangle = f(a_n)|n\rangle \\ A|a\rangle = a|a\rangle &\Rightarrow f(A)|a\rangle = f(a)|a\rangle. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Da die Eigenfunktionen $\{|n\rangle, |a\rangle\}$ ein vollständiges Funktionensystem bilden, ist jeder Zustandsvektor $|\psi\rangle$ eine Linearkombination dieser Eigenfunktionen,

$$|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n |n\rangle + \int da \alpha(a) |a\rangle$$

$$\langle \psi | = \sum_n \bar{\alpha}_n \langle n | + \int da \bar{\alpha}(a) \langle a |. \quad (3.30)$$

Enthält das Spektrum nur diskrete Eigenwerte, dann finden wir wieder die Entwicklung (3.16). Die Koeffizienten $\{\alpha_n, \alpha(a)\}$ bestimmen den Vektor $|\psi\rangle$ eindeutig. Mit (3.29) ist dann

$$f(A)|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n f(a_n)|n\rangle + \int da \alpha(a) f(a)|a\rangle. \quad (3.31)$$

Früher haben wir bewiesen, dass die quadratintegrierbaren Eigenfunktionen $|n\rangle$ orthonormiert gewählt werden können. Wir werden jetzt zeigen, dass die Eigenfunktionen im kontinuierlichen Spektrum orthogonal zu den gebundenen Zuständen sind und ebenfalls 'orthonormiert' gewählt werden können:

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}, \quad \langle a | b \rangle = \delta(a - b) \quad \text{und} \quad \langle n | a \rangle = 0. \quad (3.32)$$

Diese Normierungsvorschriften für die Eigenfunktionen des diskreten und kontinuierlichen Spektrums bezeichnet man als *Normierung auf eine δ -Funktion*. Die $|a\rangle$ sind nicht normierbar, da $\langle a | a \rangle$ formal unendlich ist.

Um die letzte Eigenschaft in (3.32) zu zeigen wählen wir für $|\psi\rangle$ eine beliebige Überlagerung der ungebundenen Zustände, $|\psi\rangle = \int da \alpha(a) |a\rangle$. Dann ist

$$\langle n | A | \psi \rangle = \int da \alpha(a) a \langle n | a \rangle \stackrel{A=A^\dagger}{=} a_n \int da \alpha(a) \langle n | a \rangle.$$

Wir wollen annehmen, dass die Mengen $\{a_n\}$ und $\{a\}$ disjunkt sind. Dann impliziert diese Gleichung, die ja für beliebige Koeffizientenfunktionen $\alpha(a)$ gilt, dass die gebundenen Zustände senkrecht zu den ungebundenen Zuständen sind, was zu beweisen war. Die Identität

$$\langle b | A | \psi \rangle = \int da \alpha(a) a \langle b | a \rangle \stackrel{A=A^\dagger}{=} b \int da \alpha(a) \langle b | a \rangle.$$

kann nur gelten wenn $\langle b | a \rangle$ proportional zu $\delta(b - a)$ ist. Nun kann man jede Eigenfunktion $|a\rangle$ mit einer passenden Zahl multiplizieren, so dass die mittlere Beziehung in (3.32) gilt.

Mit den gerade gezeigten Orthogonalitätsrelationen (3.32) findet man nun für die Entwicklungskoeffizienten in (3.30) die Formeln

$$\alpha_n = \langle n | \psi \rangle \quad \text{und} \quad \alpha(a) = \langle a | \psi \rangle, \quad (3.33)$$

so dass

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle |n\rangle + \int da \langle a|\psi\rangle |a\rangle \quad \text{und} \quad \langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |\alpha_n|^2 + \int da |\alpha(a)|^2 \quad (3.34)$$

ist. Die letzte Gleichung ist die Verallgemeinerung der Parsevalgleichung. Wenn wir die für beliebige Vektoren gültige erste Formel etwas umschreiben,

$$|\psi\rangle = \left(\sum_n |n\rangle\langle n| + \int da |a\rangle\langle a| \right) |\psi\rangle,$$

dann identifizieren wir den Operator zwischen den runden Klammern als Einheitsoperator,

$$\mathbb{1} = \sum_n |n\rangle\langle n| + \int da |a\rangle\langle a|. \quad (3.35)$$

Diese *Zerlegung der Eins* werden wir im Folgenden sehr oft brauchen.

Wegen (3.31) und (3.32) ist der Mittelwert von $f(A)$ im (normierten) Zustand $|\psi\rangle$ gleich

$$\langle\psi|f(A)|\psi\rangle = \sum_n f(a_n) |\alpha_n|^2 + \int da f(a) |\alpha(a)|^2. \quad (3.36)$$

Für einen auf Eins normierten Zustand $|\psi\rangle$ legt uns dieses Resultat und die letzte Gleichung in (3.34) nahe,

$$w(\Delta) = \sum_{a_n \in \Delta} |\alpha_n|^2 + \int_{\Delta} d\alpha |\alpha(a)|^2 \quad (3.37)$$

als Wahrscheinlichkeit dafür anzusehen, bei der Messung der Observablen A im Zustand $|\psi\rangle$ einen Wert in $\Delta \subset \mathbb{R}$ zu finden. Insbesondere ist dann $|\alpha_n|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, den Wert a_n zu messen. Wir kommen darauf zurück bei der Besprechung des Messprozeß.

3.2.3 Orts- und Impulsoperator

Wir illustrieren das Gelernte anhand des Orts- und Impulsoperators. In \mathbb{R}^d haben beide ein kontinuierliches Spektrum und wir bezeichnen die Eigenzustände mit $|\mathbf{x}\rangle$ und $|\mathbf{p}\rangle$,

$$\hat{\mathbf{x}}|\mathbf{x}\rangle = \mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle \quad , \quad \hat{\mathbf{p}}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle. \quad (3.38)$$

Die entsprechenden Zerlegungen der Eins lauten

$$\int dx |\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}| = \mathbb{1} \quad \text{und} \quad \int dp |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}| = \mathbb{1}. \quad (3.39)$$

Wir können einen beliebigen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ nach den Eigenzuständen des Orts- bzw. Impulsoperators entwickeln:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int dx \langle\mathbf{x}|\psi\rangle |\mathbf{x}\rangle \equiv \int dx \psi(\mathbf{x}) |\mathbf{x}\rangle \\ |\psi\rangle &= \int dp \langle\mathbf{p}|\psi\rangle |\mathbf{p}\rangle \equiv \int dp \tilde{\psi}(\mathbf{p}) |\mathbf{p}\rangle. \end{aligned} \quad (3.40)$$

In der Ortsdarstellung ist der Ortsoperator diagonal und der (abstrakte) Zustandsvektor $|\psi\rangle$ wird durch die Koeffizientenfunktion $\psi(\mathbf{x})$, also die Wellenfunktion im Ortsraum, charakterisiert. Analog ist $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ die Koeffizientenfunktion in der Impulsdarstellung. Die verallgemeinerte Parsevalgleichung (3.34) geht über in die gewöhnliche Parsevalgleichung der Fouriertransformation,

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx |\psi(\mathbf{x})|^2 = \int dp |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2.$$

Die nach der Gleichung (3.36) gemachten Aussagen bedeuten nun, dass

$$w(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2 \quad \text{und} \quad \tilde{w}(\mathbf{p}) = |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2$$

die Wahrscheinlichkeitsdichten dafür sind, das System im Ortsraum bei \mathbf{x} bzw. im Impulsraum bei \mathbf{p} zu finden, in übereinstimmung mit unseren Grundannahmen über die Struktur der Quantenmechanik in Abschnitt (2.1.1).

Der Übergang von der Orts- in die Impulsdarstellung erfolgt gemäß

$$\psi(\mathbf{x}) \equiv \langle\mathbf{x}|\psi\rangle = \langle\mathbf{x}|\mathbb{1}|\psi\rangle = \int dp \langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\psi\rangle \equiv \int dp \langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle \tilde{\psi}(\mathbf{p}).$$

Dabei ist $\langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle$ der Eigenzustand von $\hat{\mathbf{p}}$ in der Ortsdarstellung,

$$\langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle = \psi_p(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}. \quad (3.41)$$

Die Koeffizientenfunktionen $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ in der Impulsdarstellung ist, wie erwartet, die Fouriertransformierte der Koeffizientenfunktion $\psi(\mathbf{x})$ in der Ortsdarstellung. Im Ortsraum lautet

die *Zerlegung der Eins* (3.35) für einen beliebigen selbstadjungierten Operator

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbb{1} | \mathbf{y} \rangle \stackrel{(3.35)}{=} \sum_n \langle \mathbf{x} | n \rangle \langle n | \mathbf{y} \rangle + \int da \langle \mathbf{x} | a \rangle \langle a | \mathbf{y} \rangle. \quad (3.42)$$

Da sie die Vollständigkeit der Eigenfunktionen $\{|n\rangle, |a\rangle\}$ im Ortsraum ausdrückt, heisst sie ebenfalls *Vollständigkeitsrelation*. Ein linearer Operator A wirkt folgendermassen auf eine Wellenfunktion im Ortsraum,

$$(A\psi)(\mathbf{x}) \equiv \langle \mathbf{x} | A | \psi \rangle = \int d\mathbf{y} \langle \mathbf{x} | A | \mathbf{y} \rangle \langle \mathbf{y} | \psi \rangle = \int d\mathbf{y} \langle \mathbf{x} | A | \mathbf{y} \rangle \psi(\mathbf{y}).$$

Dies ist eine Faltung von $\psi(x)$ mit dem Kern $\langle \mathbf{x} | A | \mathbf{y} \rangle$. Speziell ist

$$\langle \mathbf{x} | \hat{\mathbf{x}} | \mathbf{y} \rangle = \mathbf{y} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \mathbf{x} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{x} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{y} \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}).$$

3.2.4 Spektralprojektoren

ähnlich wie im diskreten Fall kann man für jeden s.a. Operator die Schar der *Projektionsoperatoren*, P_Δ , wobei Δ ein Intervall in \mathbb{R} ist, einführen:

$$P_\Delta = \sum_{n: a_n \in \Delta} |n\rangle \langle n| + \int_{a \in \Delta} da |a\rangle \langle a|. \quad (3.43)$$

P_Δ projiziert senkrecht auf dem Unterraum $P_\Delta \mathcal{H}$, der von allen Eigenvektoren $\{|n\rangle, |a\rangle\}$ von A aufgespannt wird, deren Eigenwerte $\{a_n, a\}$ im Intervall Δ liegen. Dass die P_Δ orthogonale Projektoren sind, folgt aus den Eigenschaften

$$P_\Delta^\dagger = P_\Delta, \quad P_\Delta P_{\Delta'} = P_{\Delta'} P_\Delta = P_{\Delta \cap \Delta'} \quad \text{und} \quad P_{(-\infty, \infty)} = \mathbb{1}. \quad (3.44)$$

Die Symmetrie der Spektralprojektoren ist leicht einzusehen und die letzte Eigenschaft ist gerade die Zerlegung der Eins in (3.35). Wir brauchen deshalb nur die zweite Eigenschaft beweisen. Mit (3.32) folgt

$$\begin{aligned} P_{\Delta'} P_\Delta &= \left(\sum_{a_m \in \Delta'} |m\rangle \langle m| + \int_{\Delta'} db |b\rangle \langle b| \right) \left(\sum_{a_n \in \Delta} |n\rangle \langle n| + \int_{\Delta} da |a\rangle \langle a| \right) \\ &= \left(\sum_{a_n \in \Delta' \cap \Delta} |n\rangle \langle n| + \int_{\Delta' \cap \Delta} da |a\rangle \langle a| \right) = P_{\Delta' \cap \Delta}, \end{aligned}$$

was zu beweisen war. Die P_Δ sind also kommutierende Projektoren. Sind Δ und Δ' disjunkte Spektralbereiche, dann sind die zugehörigen Projektoren orthogonal. Die P_Δ kommutieren mit A . Wählen wir $\Delta = \Delta'$ in (3.44), dann folgt

$$P_\Delta^2 = P_\Delta.$$

Die Spektralprojektoren haben also die Eigenwerte 0 und 1. Die Eigenfunktionen mit Eigenwert 0 sind senkrecht zu $P_\Delta \mathcal{H}$ und diejenigen mit Eigenwert 1 liegen in $P_\Delta \mathcal{H}$.

Abschliessend wollen wir noch die Spektralprojektoren des Ortsoperators explizit bestimmen. Das rein kontinuierliche Spektrum der gleichzeitig diagonalisierbaren Operatoren $\hat{x} = \{\hat{x}^1 \dots, \hat{x}^d\}$ ist \mathbb{R}^d . Sei also Δ eine Untermenge des \mathbb{R}^d . Dann ist

$$\begin{aligned} (P_\Delta \psi)(\mathbf{x}) &= \langle \mathbf{x} | P_\Delta | \psi \rangle = \int_\Delta d\mathbf{y} \langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle \langle \mathbf{y} | \psi \rangle = \int_\Delta d\mathbf{y} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \langle \mathbf{y} | \psi \rangle \\ &= \begin{cases} \langle \mathbf{x} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x}) & \text{falls } \mathbf{x} \in \Delta \\ 0 & \text{falls } \mathbf{x} \notin \Delta \end{cases} \end{aligned} \quad (3.45)$$

und entsprechend ist der Mittelwert des Projektors auf den Unterraum der Eigenfunktionen mit Eigenwert in Δ gleich

$$\langle \psi | P_\Delta | \psi \rangle = \int_\Delta d\mathbf{x} |\psi(\mathbf{x})|^2 = \int_\Delta d\mathbf{x} w(\mathbf{x}). \quad (3.46)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Zustand $|\psi\rangle$ im Gebiet Δ zu finden, ist demnach gleich $\langle \psi | P_\Delta | \psi \rangle$. Der Unterraum $P_\Delta \mathcal{H}$ besteht aus allen Funktionen mit Träger in Δ .

3.3 Unitäre Operatoren

In der Quantentheorie spielen neben den selbstadjungierten auch die unitären Operatoren eine herausragende Rolle. Zum Beispiel ist die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit Anfangsfunktion $|\psi(t_0)\rangle$ durch einen unitären Zeitentwicklungsoperator bestimmt,

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle.$$

Auch *Symmetrien* in der Quantenmechanik werden immer durch (anti)unitäre Operatoren implementiert. Unitäre Operatoren sind spezielle *isometrische Operatoren*. Dies sind

Operatoren, welche die Norm von Vektoren unverändert lassen,

$$(U\psi, U\chi) = (U^\dagger U\psi, \chi) = (\psi, \chi).$$

Invertierbare isometrische Operatoren heißen nun *unitär* und erfüllen

$$U^\dagger U = UU^\dagger = \mathbb{1} \quad \text{beziehungsweise} \quad U^\dagger = U^{-1}. \quad (3.47)$$

Hier wollen wir noch anmerken, dass es zwischen unitären und selbstadjungierten Operatoren den folgenden Zusammenhang gibt:

$$U \text{ unitär} \iff U = e^{iA} \quad A \text{ selbstadjungiert.} \quad (3.48)$$

Dass U für ein selbstadjungiertes A unitär ist, ist formal schnell bewiesen

$$U^\dagger = (e^{iA})^\dagger = e^{-iA^\dagger} = e^{-iA} = (e^{iA})^{-1} = U^{-1}.$$

Die Umkehrung erfordert etwas mehr Arbeit und wird hier nicht gezeigt. Ist $|n\rangle$ eine Eigenfunktion von A mit reellem Eigenwert a_n , dann ist

$$U|n\rangle = e^{iA}|n\rangle = e^{ia_n}|n\rangle. \quad (3.49)$$

Die Eigenwerte von unitären Operatoren sind also reine Phasen und die (passend gewählten) Eigenfunktionen bilden ein vollständiges Orthonormalsystem. Ist U unitär und B selbstadjungiert, so ist auch der zu B ähnliche Operator UBU^{-1} selbstadjungiert:

$$(UBU^{-1})^\dagger = U^{-1\dagger} B^\dagger U^\dagger = UBU^{-1}.$$

ähnlich wie oben kann man nun zeigen, dass ein selbstadjungierter Operator B und ein unitärer Operator U , die kommutieren,

$$UBU^{-1} = B \iff UB = BU, \quad (3.50)$$

gleichzeitig diagonalisiert werden können.

Schlussendlich bemerken wir noch, dass jeder selbstadjungierte Operator und damit auch jeder unitäre Operator, mit einem unitären Operator diagonalisiert werden kann. Dies folgt aus den obigen Betrachtungen und insbesondere daraus, dass die Eigenfunktionen von selbstadjungierten und unitären Operatoren ein vollständiges orthonormiertes System bilden. Also gibt es zu jedem selbstadjungierten Operator B beziehungsweise je-

dem unitären Operator U einen unitären Operator V , so dass

$$V_B^{-1} B V_B = D_B, \quad V_U^{-1} U V_U = D_U, \quad D_B, D_U \text{ diagonal} \quad (3.51)$$

gelten. Die nichtverschwindenden Diagonalelemente von D_B bzw. D_U sind die Eigenwerte von B bzw. U und damit reelle Zahlen bzw. reine Phasen.

3.3.1 Unitäre Translationsoperatoren

Wir illustrieren nun die allgemeine Theorie anhand der einparametrischen Schar von unitären Operatoren

$$U(a) = e^{iap/\hbar}, \quad \text{wobei} \quad p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}, \quad a \in \mathbb{R}, \quad (3.52)$$

der Impulsoperator auf der Kreislinie \mathcal{S} mit Umfang L ist, siehe (3.18). Auf reelle und analytische Wellenfunktionen wirken sie wie folgt,

$$(U(a)\psi)(x) = \psi(x) + a\psi'(x) + \frac{a^2}{2!}\psi''(x) + \dots = \psi(x+a).$$

Die exponentierten Impulse verschieben also das Argument der Wellenfunktion. Aus der letzten Darstellung entnehmen wir, dass die Verschiebungs- oder Translationsoperatoren $U(a)$ auf dem ganzen Hilbert-Raum, im Beispiel $L_2(\mathcal{S})$, definiert sind. Wie nach der allgemeinen Theorie erwartet, sind sie unitär,

$$(U(a)\phi, U(a)\psi) = \int_{\mathcal{S}} dx \bar{\phi}(x+a)\psi(x+a) = \int_{\mathcal{S}} dx \bar{\phi}(x)\psi(x) = \langle \phi | \psi \rangle. \quad (3.53)$$

Unitäre und damit beschränkte Translationsoperatoren können natürlich auch auf dem Hilbertraum $L_2(\mathbb{R}^3)$ definiert werden,

$$(U(\mathbf{a})\psi)(\mathbf{x}) = (e^{i\mathbf{a}\mathbf{p}/\hbar}\psi)(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}). \quad (3.54)$$

Wir werden dieses Resultat später in dieser Vorlesung brauchen.

3.3.2 Cayley-Transformation

Neben der Exponentiation gibt es eine weitere Transformation, die einem selbstadjungierten Operator einen unitären Operator zuordnet. Diese nach CAYLEY benannte Transformation ist motiviert durch die einfache Beobachtung, dass für jede reelle Zahl a die

komplexe Zahl

$$u = \frac{i - a}{i + a}$$

die Länge 1 hat, also eine Phase ist. Die Umkehrtransformation lautet

$$a = i \frac{1 - u}{1 + u}.$$

Sie existiert nur, wenn $1 + u$ nicht verschwindet. Die Cayley-Transformation $\mathbb{R} \ni a \rightarrow u \in \mathcal{S}$ wird zu einer Transformation von selbstadjungierten Operatoren (mit reellen Eigenwerten) auf unitäre Operatoren (mit Eigenwerten auf dem Einheitskreis in der komplexen Ebene). Für jeden selbstadjungierten Operator A ist die Cayley-Transformierte

$$U = (i - A)(i + A)^{-1} \quad (3.55)$$

ein unitärer Operator. Umgekehrt ist für jeden unitären Operator für den -1 nicht im Spektrum liegt, der transformierte Operator

$$A = i(1 - U)(1 + U)^{-1} \quad (3.56)$$

selbstadjungiert.

Wählen wir zum Beispiel für den selbstadjungierten Operator A eine Linearkombination der Impulse, $A = \mathbf{a}\mathbf{p}/\hbar = -ia^i\partial_i$, dann zeigt eine kurze Rechnung

$$\begin{aligned} (U(\mathbf{a})\psi)(\mathbf{x}) &= \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int d^n k \frac{1 + i\mathbf{k}\mathbf{a}}{1 - i\mathbf{k}\mathbf{a}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \tilde{\psi}(\mathbf{k}) \\ &= \psi(\mathbf{x}) + 2(\mathbf{a}\nabla\psi + (\mathbf{a}\nabla)^2\psi + \dots)(\mathbf{x}) \\ &= -\psi(\mathbf{x}) + 2 \int_0^\infty e^{-\xi} \psi(\mathbf{x} + \xi\mathbf{a}) d\xi. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Offensichtlich ist $U(\mathbf{a})$ unitär, da die Fourier-Transformierte von $U\psi$ bis auf eine Phase gleich der Transformierten von ψ ist. Aus der zweiten Darstellung folgern wir, dass die Cayley-Transformierte mit Parametern $\mathbf{a}/2$ die Exponentialfunktion (3.54) mit Parametern \mathbf{a} bis auf einen Fehler der Ordnung \mathbf{a}^2 approximiert. Die letzte Darstellung dagegen macht deutlich, dass die unitären Operatoren $U(\mathbf{a})$ auf ganz $L_2(\mathbb{R}^n)$ definiert sind. Die Cayley-Transformation wird in numerischen Codes zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung verwendet.

Kapitel 4

Observable, Zustände und Unbestimmtheit

Entgegen allen rückschrittlichen Bemühungen ... bin ich gewiss, dass der statistische Charakter der Psi-Funktion und damit der Naturgesetze ... den Stil der Gesetze wenigstens für einige Jahrhunderte bestimmen wird ... Von einem Weg zurück zu träumen, zurück zum klassischen Stil von Newton-Maxwell ... scheint mir hoffnungslos, abwegig ...

W. Pauli 1952; Nobelpreis 1945

Wir wollen versuchen, die Bedeutung des Messprozess in der Quantenmechanik zu verstehen. Hier müssen wir zuerst zwischen zwei Klassen von Größen unterscheiden: den direkt beobachtbaren Größen und den mittelbaren Größen. Zur ersten Klasse gehören die messbaren Eigenwerte von hermiteschen Operatoren oder Wahrscheinlichkeiten, zur zweiten Klasse die Zustandsvektoren oder linearen hermiteschen Operatoren. Die folgenden Postulate der Quantenmechanik (BORN, VON NEUMANN) schaffen die Verbindung zwischen Experimenten und der Quantentheorie. Die meisten sind naheliegend und wir haben sie in unseren bisherigen Betrachtungen auch schon benutzt.

4.1 Die Postulate der Quantenmechanik

Nach dem anfänglichen Raten von HEISENBERG und SCHRÖDINGER für Einzelfälle wurde der entscheidende Schritt zur „endgültigen Klärung“ der Interpretation der Quantenmechanik von MAX BORN in seiner Arbeit über die Quantenmechanik der Stoßvorgänge gemacht [40].

Einige dieser Postulate haben wir schon diskutiert. Andere sind naheliegend und wurden schon benutzt.

- *Der Messapparat für eine Observable entspricht ein linearer s.a. Operator.*

Dieses Postulat haben wir schon früher diskutiert. Es impliziert, dass im Prinzip für die interessierenden Größen eine Messapparatur stets realisierbar ist.

- *Einem reinen Zustand des Systems entspricht ein Strahl im Hilbertraum,*

$$R_\psi = \{\lambda|\psi\rangle, \lambda \neq 0\}. \quad (4.1)$$

Zwei Vektoren $|\psi\rangle$ und $\lambda|\psi\rangle$ mit $\lambda \neq 0$ beschreiben also denselben Zustand. Später werden wir noch allgemeinere Zustände, die *gemischten Zustände*, kennen lernen.

- *Eine Messung entspricht einer Wechselwirkung zwischen System und Apparatur.*

Im Gegensatz zur klassischen Physik wird in der Regel eine Messung den Zustand ändern, so dass eine anschließende zweite Messung das System in einem anderen Zustand antreffen wird. Dies nennt man den *Kollaps der Wellenfunktion*. Verschiedene Messapparaturen, die verschiedenen Observablen entsprechen, ändern den Zustand auf verschiedene Weise. Es muss durchaus nicht dieselben Endresultate geben, wenn wir nicht vertauschbare Observablen in unterschiedlicher Reihenfolge messen.

- *Die möglichen Messergebnisse sind die Eigenwerte der Observablen entsprechenden s.a. Operators A .*

Die Apparatur sorgt für eine Spektralzerlegung des Zustandes $|\psi\rangle$ in Komponenten parallel zu den Eigenzuständen von A . Wird bei der Messung von A ein nichtentarteter Eigenwert a_n im diskreten Spektrum gemessen, so findet sich das System *nach der Messung* im Zustand

$$P_n|\psi\rangle = \langle n|\psi\rangle |n\rangle, \quad \langle n|n\rangle = 1. \quad (4.2)$$

Bei Messungen im kontinuierlichen Spektrum muss man beachten, dass jede reale Messapparatur den Messwert nur bis auf eine endliche Breite festlegen kann. Man kann zum Beispiel nie einen scharfen Impuls messen. Dazu müsste man die Wellenfunktionen an allen Raumpunkten bestimmen. Der Ausgangszustand $|\psi\rangle$ wird durch die Messung von A in folgender Weise verändert: Findet man bei der Messung einen Wert in Δ , dann filtert die Messung die Komponente

$$P_\Delta|\psi\rangle \in P_\Delta\mathcal{H} \quad (4.3)$$

von $|\psi\rangle$ heraus.

- Die Wahrscheinlichkeit dafür, für ein System im Zustand $|\psi\rangle$ für eine Observable $A = A^\dagger$ ein Messresultat im Intervall Δ zu finden, ist

$$w_{A,\psi}(\Delta) = \langle\psi|P_\Delta|\psi\rangle = \sum_{a_n \in \Delta} |\alpha_n|^2 + \int_\Delta |\alpha(a)|^2,$$

worin gemäß (3.43) und (3.33) die Koeffizienten auf der rechten Seite gleich den Skalarprodukten der A -Eigenvektoren mit dem betrachteten Zustandsvektor sind,

$$\alpha_n = \langle n|\psi\rangle \quad \text{und} \quad \alpha(a) = \langle a|\psi\rangle, \quad \langle\psi|\psi\rangle = 1.$$

Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit, im Zustand $|\psi\rangle$ den (nicht-entarteten) diskreten Eigenwert a_n zu messen, gleich

$$w_{A,\psi}(a_n) = |\alpha_n|^2 = |\langle n|\psi\rangle|^2,$$

wobei α_n der Koeffizient von $|n\rangle$ in der Entwicklung von $|\psi\rangle$ nach den orthonormierten Eigenfunktionen von A ist. Mit dieser Interpretation der Entwicklungskoeffizienten $\{\alpha_n, \alpha(a)\}$ ergibt sich für den Erwartungswert der Observablen A im Zustand $|\psi\rangle$ der Wert,

$$\langle A \rangle_\psi = \sum a_n |\alpha_n|^2 + \int a |\alpha(a)|^2 = \langle\psi|A|\psi\rangle. \quad (4.4)$$

Ist $A = H$ die Energie, so nannte BORN die Wahrscheinlichkeit $|\alpha_n|^2$ die Häufigkeit dafür, dass in einem Haufen gleicher, nicht gekoppelter Atome der Energiewert E_n vorkommt. Die Schwankung der Häufigkeiten bei mehrfacher Wiederholung des Experiments an identischen Systemen wird mit wachsender Anzahl Experimente kleiner. Im Folgenden wollen wir unter einer *Gesamtheit*, d.h. einem Haufen gleicher Systeme, eine so große Menge von Objekten verstehen, bei der es wegen der großen Anzahl nicht auf die genaue Zahl ankommt. Die Wahrscheinlichkeit einer Eigenschaft P im Zustand $|\psi\rangle$ bedeutet dann die Häufigkeit, mit der bei einer Messung mit Hilfe einer durch P symbolisierten 'ja-nein-Apparatur' (ein Projektor) der ja-Effekt an der durch $|\psi\rangle$ charakterisierten Gesamtheit auftritt. Nach dem letzten Postulat ist die Wahrscheinlichkeit einen Messwert in Δ zu finden, gleich Eins, falls $P_\Delta|\psi\rangle = |\psi\rangle$ ist.

Messen wir für A den Wert a_n (der nicht entartet sei), so kollabiert die Wellenfunktion nach der Messung in $|n\rangle$. Bei einer anschließenden zweiten Messung von A finden wir mit Sicherheit wieder den Wert a_n . Wegen $P_{(-\infty, \infty)} = \mathbb{1}$ ist die Wahrscheinlichkeit, irgendein Messresultat für A zu finden, gleich Eins.

Wir wenden die Postulate auf die Ortsmessung für ein Teilchen an. Wegen (3.46) ist die Wahrscheinlichkeit dafür, bei der Messung der Position ein Resultat in $\Delta \subset \mathbb{R}^d$ zu finden, gleich

$$w_{\hat{x},\psi}(\Delta) = \langle \psi | P_{\Delta} | \psi \rangle = \int_{\Delta} dx |\psi(\mathbf{x})|^2.$$

Dies ist ein uns wohlbekanntes Ergebnis.

Verträgliche Observable: Auf den Ausgangszustand $|\psi\rangle$ wenden wir zunächst A und dann B an. Die erste Messung möge den Eigenwert a_n liefern, die zweite den Eigenwert b_m . Seien P_{a_n} und P_{b_m} die zu a_n und b_m gehörenden Projektoren in den Spektralzerlegungen von A und B . Dann ist

$$|\psi\rangle \xrightarrow{A} P_{a_n}|\psi\rangle \xrightarrow{B} P_{b_m}P_{a_n}|\psi\rangle. \quad (4.5)$$

Wir bezeichnen A und B als verträglich, wenn sie sich bei einer Messung nicht stören, so dass es auf die Reihenfolge der Messung von A und B nicht ankommt. Das bedeutet insbesondere, dass in der Anordnung (4.5) eine nochmalige Messung von A mit Sicherheit wieder den Messwert a_n liefert. Der Endzustand ist also gleichzeitig Eigenzustand von A und B . Offensichtlich sind zwei Observablen verträglich, wenn sie vertauschen.

Ist a_n nicht entartet, dann ist $P_{a_n}|\psi\rangle \sim P_{b_m}P_{a_n}|\psi\rangle$. Findet man bei der Messung von A den Wert a_n , dann findet man bei der anschließenden Messung der mit A verträglichen Observablen B mit Sicherheit den Wert b_m . Ist aber a_n entartet, so ist $P_{a_n}\mathcal{H}$ mehrdimensional und enthält mehrere Eigenzustände von B mit im Allgemeinen verschiedenen Eigenwerten. Durch die nachfolgende Messung von B wird zumindest ein Teil der Unkenntnis aufgehoben. $P_{b_m}P_{a_n}\mathcal{H}$ ist bereits durch zwei Eigenwerte oder zwei Quantenzahlen charakterisiert. Die gemeinsamen Eigenräume $P_{b_m}P_{a_n}\mathcal{H}$ von A und B können immer noch mehrdimensional sein, und durch Messung von a_n und b_m ist der Systemzustand immer noch unbestimmt. Dann gibt es eine weitere mit A und B verträgliche Observable C , durch deren Messung $P_{b_m}P_{a_n}\mathcal{H}$ in $P_{c_p}P_{b_m}P_{a_n}\mathcal{H}$ kollabiert. Das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis ein vollständiger Satz von kommutierenden Observablen zu einer eindeutigen *Präparation eines Zustands* führt:

$$P_{a_m}P_{b_n}P_{c_p}\cdots\mathcal{H} = |a_mb_nc_p\cdots\rangle.$$

Der Zustand ist dann durch die Spezifikation der Quantenzahlen eines vollständigen Satzes verträglicher Observablen bestimmt.

4.2 Allgemeine Unbestimmtheitsrelation

Es sei nun einer physikalischen Observablen A im Rahmen des Hilbertraum-Formalismus der Quantenmechanik ein selbstadjungierter Operator zugeordnet, den wir mit demselben Symbol A bezeichnen. Was meinen wir nun, wenn wir sagen, eine Observable A sei scharf? Offensichtlich ist eine Observable umso schärfer, je kleiner das Schwankungsquadrat $\langle(\Delta A)^2\rangle_\psi$ des zugehörigen Operators ist, wobei $\Delta A = A - \langle A \rangle_\psi \mathbb{1}$ die Abweichung des Operators von seinem Mittelwert $\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle$ bezeichnet. Insbesondere kann die Unschärfe oder Unbestimmtheit nur verschwinden, wenn

$$0 = \langle(\Delta A)^2\rangle_\psi \equiv \langle \Delta A \psi | \Delta A \psi \rangle \implies A|\psi\rangle = \langle A \rangle_\psi |\psi\rangle \quad (4.6)$$

gilt, d.h. wenn $|\psi\rangle$ ein *Eigenvektor* (eine *Eigenfunktion*) des zugeordneten Operators ist.

Nun seien A und B zwei Observable¹. Wir werden für das Produkt ihrer Schwankungsquadrate

$$\langle(\Delta A)^2\rangle_\psi \cdot \langle(\Delta B)^2\rangle_\psi$$

eine untere Schranke ableiten. Dazu führen wir den Hilfsoperator $Q = \Delta A + i\alpha\Delta B$ mit reellem α und seinem adjungierten Operator $Q^\dagger = \Delta A - i\alpha\Delta B$ ein. Natürlich muss

$$\|Q\psi\|^2 = \langle Q\psi | Q\psi \rangle = \langle \psi | Q^\dagger Q | \psi \rangle \geq 0$$

für alle α sein und das Gleichheitszeichen kann nur gelten, wenn $Q|\psi\rangle = 0$ ist. Nun ist

$$\langle Q^\dagger Q \rangle_\psi = \langle(\Delta A)^2\rangle_\psi + \alpha^2 \langle(\Delta B)^2\rangle_\psi + i\alpha \langle[\Delta A, \Delta B]\rangle_\psi \equiv g(\alpha) \geq 0, \quad \forall \alpha \in \mathbb{R},$$

wobei der Erwartungswert des Kommutators der beiden symmetrischen Operatoren ΔA und ΔB imaginär ist. Verschwindet $\langle(\Delta B)^2\rangle_\psi$, so ist die Funktion $g(\alpha)$ nur dann für alle α nicht-negativ, wenn $\langle[\Delta A, \Delta B]\rangle_\psi = \langle[A, B]\rangle_\psi = 0$ ist. Falls $\langle(\Delta B)^2\rangle_\psi$ nicht verschwindet, so wird wegen $[\Delta A, \Delta B] = [A, B]$ das Minimum von $g(\alpha)$ für

$$\alpha_m = -\frac{i}{2} \frac{\langle[A, B]\rangle_\psi}{\langle(\Delta B)^2\rangle_\psi}$$

¹Wir werden im Folgenden eine Observable und den ihr zugeordneten hermiteschen Operator nicht mehr unterscheiden.

angenommen, und es muss

$$g(\alpha_m) = \langle (\Delta A)^2 \rangle_\psi + \frac{1}{4} \frac{\langle [A, B] \rangle_\psi^2}{\langle (\Delta B)^2 \rangle_\psi} \geq 0$$

sein. Nach Multiplikation mit $\langle (\Delta B)^2 \rangle$ ergibt sich die *allgemeine Unschärferelation*

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle_\psi \langle (\Delta B)^2 \rangle_\psi \geq \langle \frac{i}{2} [A, B] \rangle_\psi^2, \quad (4.7)$$

die auch gilt, wenn B scharf ist.

Angewandt auf den Ort und Impuls eines Teilchens finden wir die bekannten Ungleichungen

$$\langle (\Delta x^i)^2 \rangle_\psi \langle (\Delta p_j)^2 \rangle_\psi \geq \langle \frac{i}{2} [x^i, p_j] \rangle_\psi^2 = \frac{\hbar^2}{4} \delta_j^i. \quad (4.8)$$

Deshalb ist zum Beispiel das Produkt der Unschärfen bei der Messung von x und p_x immer größer oder gleich $\hbar/2$. Es gibt keinen Zustand, für welchen x und p_x gleichzeitig scharf sind. Solche Observable heißen *nichtverträgliche Observable* im strengen Sinn. Falls $[A, B]$ nicht ein Vielfaches der Identität ist kann es unter Umständen Zustände geben, für die $[A, B]|\psi\rangle = 0$ ist. In diesen speziellen Zuständen können dann A und B beide scharf sein, obwohl sie nicht vertauschen. Ist dies der Fall, dann heißen A und B *unverträgliche Observable* im weniger strengen Sinn. Die *Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelationen* (4.8) sind, wie wir früher gesehen haben, eine Konsequenz des Teilchen-Welle-Dualismus in der Quantenmechanik.

4.3 Reine und gemischte Zustände

Vektoren $|\psi\rangle$ im Hilbertraum \mathcal{H} sind nicht allgemein genug, um die physikalisch möglichen Gesamtheiten zu charakterisieren. Nur wenn ein vollständiger Satz von kommutierenden Observablen gemessen wurde, ist der Zustand vollständig präpariert. In den meisten Situationen ist eine vollständige Präparation praktisch unmöglich und unnötig. Für makroskopische Körper mit etwa 10^{23} Atomen braucht man nicht die exakte Wellenfunktion zu kennen, um makroskopische Variablen wie Druck, Volumen, freie Energie oder Magnetisierung zu bestimmen. Aber auch für einfachere Systeme kann eine *unvollständige Präparation* gewollt sein. Man denke nur an die Streuung von *unpolarisierten* Elektronen. Steht nur ein unvollständiger Satz von Angaben über ein Quantensystem zur Verfügung, so müssen die bisher besprochenen Methoden durch statistische Verfahren ergänzt werden. Dies wird durch die sogenannte *Dichtematrix*, auch *statistischen Operator* oder *Gemisch*

genannt, geleistet. Dichtematrizen sind von zentraler Bedeutung in der Quantenstatistik.

Hat man zwei Gesamtheiten $|1\rangle$ und $|2\rangle$, z.B. zwei Strahlen spinpolarisierter Elektronen, so kann man durch Mischen experimentell eine dritte Gesamtheit herstellen: Man nehme aus der ersten Gesamtheit N_1 und aus der zweiten N_2 Objekte und mische sie zu der neuen Gesamtheit aus $N = N_1 + N_2$ Objekten. Die Häufigkeit für eine ja-nein-Messung irgendeiner Observablen A , z.B. die Frage, ob der Spin in die z-Richtung zeigt, also die Häufigkeit, wie oft bei der Messung von A im Gemisch ein Wert im Intervall Δ liegt, ist dann

$$w_A(\Delta) = \frac{N_1}{N} w_{A,1}(\Delta) + \frac{N_2}{N} w_{A,2}(\Delta) = \lambda w_{A,1}(\Delta) + (1 - \lambda) w_{A,2}(\Delta), \quad (4.9)$$

wobei $w_{A,i}(\Delta) = \langle i|P_\Delta|i\rangle$ die Häufigkeiten bei der Messung von A in den Gesamtheiten $|i\rangle$ sind. Da die N_i sehr große Zahlen sein sollen, kann λ praktisch alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Gehören $|1\rangle$ und $|2\rangle$ zu verschiedenen Zuständen, dann hat die Wahrscheinlichkeitsfunktion $w_A(\Delta)$ nicht mehr die Form $\langle 3|P_\Delta|3\rangle$ mit einem reinen Zustand $|3\rangle$.

Wir schreiben nun die Erwartungswerte von Observablen in reinen Zuständen, $\langle \psi|A|\psi\rangle$, so um, dass das Symbol für die Gesamtheit linear auftritt, weil wir dann (4.9) leicht zusammenfassen können. Dies ist möglich mit Hilfe der *Spur eines Operators*²

$$\text{Sp}(A) = \sum_n \langle n|A|n\rangle,$$

wobei die $|n\rangle$ ein vollständiges Orthonormalsystem, eine orthonormierte Basis, bilden. Bilden die $|m\rangle$ ein anderes derartiges System, so folgt mit Hilfe von $\mathbb{1} = |m\rangle\langle m|$

$$\text{Sp}(A) = \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle\langle m|n\rangle = \sum_m \left(\sum_n \langle m|n\rangle\langle n|A|m\rangle \right) = \sum_m \langle m|A|m\rangle.$$

Die Spur ist also unabhängig vom gewählten Orthonormalsystem. Sei nun speziell $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ der Projektor auf den Zustand $|\psi\rangle$. Dann ist

$$\langle \psi|P_\Delta|\psi\rangle = \sum_n \langle \psi|n\rangle\langle n|P_\Delta|\psi\rangle = \sum_n \langle n|P_\Delta|\psi\rangle\langle \psi|n\rangle = \sum_n \langle n|P_\Delta P_\psi|n\rangle = \text{Sp}(P_\Delta P_\psi)$$

und damit ist die Wahrscheinlichkeit, bei der Messung von A im Zustand $|\psi\rangle$ einen Wert

²Wir wollen im Folgenden immer voraussetzen, dass diese Spuren endlich sind. Dies ist der Fall wenn A ein Spurklassen-Operator ist, d.h. wenn $\text{Sp}|A| < \infty$ ist. Das Spektrum dieser Operatoren ist diskret.

in $\Delta \subset \mathbb{R}$ zu finden, gegeben durch

$$w_{A,\psi}(\Delta) = \text{Sp}(P_\Delta P_\psi). \quad (4.10)$$

Entsprechend findet man für den Mittelwert von A

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Sp}(AP_\psi). \quad (4.11)$$

Ein reiner Zustand $|\psi\rangle$ kann also immer mit dem orthogonalen Projektor P_ψ identifiziert werden. Einem reinen Zustand entspricht also ein Strahl im Hilbertraum oder äquivalent ein eindimensionaler orthogonaler Projektor. Die Wahrscheinlichkeit, bei der Messung von A im Zustand P_ψ einen Wert in Δ zu finden, ist $\text{Sp}(P_\Delta P_\psi)$, und der Erwartungswert von A im Zustand P_ψ ist $\text{Sp}(AP_\psi)$.

Da nach Definition die Spurbildung eine lineare Operation ist, ist die Häufigkeit, bei der Messung von A im Gemisch einen Wert in Δ zu finden, gleich

$$w_A(\Delta) = \lambda \text{Sp}(P_\Delta P_{\psi_1}) + (1-\lambda) \text{Sp}(P_\Delta P_{\psi_2}) \equiv \text{Sp}(P_\Delta \rho). \quad (4.12)$$

Der Erwartungswert von A im Gemisch ist

$$\langle A \rangle = \lambda \text{Sp}(AP_{\psi_1}) + (1-\lambda) \text{Sp}(AP_{\psi_2}) \equiv \text{Sp}(A\rho). \quad (4.13)$$

Der unreine Zustand wird also durch den *statistischen Operator*

$$\rho = \lambda P_{\psi_1} + (1-\lambda) P_{\psi_2},$$

auch *Dichtematrix* genannt, beschrieben. Die Formeln (4.10,4.11) für reine Zustände sind identisch mit den entsprechenden Formeln (4.12,4.13) für Gemische bis auf die Tatsache, dass ρ im Allgemeinen kein Projektor ist.

Offensichtlich ist der statistische Operator ρ hermitesch, da die Projektoren P_{ψ_i} hermitesch sind und λ reell ist. Weiter ist ρ positiv

$$\langle \psi | \rho | \psi \rangle \geq 0, \quad \forall \psi,$$

da die P_{ψ_i} positiv sind und λ sowie $(1-\lambda)$ nichtnegative Zahlen sind. Schlussendlich ist die Spur von ρ gleich

$$\text{Sp} \rho = \lambda \text{Sp} P_{\psi_1} + (1-\lambda) \text{Sp} P_{\psi_2} = \lambda + (1-\lambda) = 1.$$

Für zwei beliebige positive hermitesche Operatoren ρ_1 und ρ_2 mit $\text{Sp} \rho_i = 1$ ist der ge-

mischte Operator $\rho = \lambda\rho_1 + (1 - \lambda)\rho_2$ wieder positiv und hermitesch. Die Menge $\{\rho\}$ der Dichtematrizen bildet also eine *konvexe Menge*.

Umgekehrt kann ein positiv definiter hermitescher Operator ρ mit $\text{Sp } \rho = 1$ nur nicht-negative diskrete Eigenwerte p_n haben und $\sum p_n = 1$. Sind $|n\rangle$ die orthonormierten Eigenfunktionen von ρ , dann ist

$$\rho = \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \equiv \sum_n p_n P_n. \quad (4.14)$$

Also lässt sich ρ als Gemisch von reinen Zuständen mit Gewichten p_n schreiben. Das System befindet sich mit der Wahrscheinlichkeit p_n im reinen Zustand $|n\rangle$. $|n\rangle$ ist einer der denkbaren Zustände, in denen sich das System, über das wir nur unvollständig informiert sind, befinden könnte. Wenn sich das System in einem reinen Zustand befinden würde, dann wäre der Mittelwert von einer Observablen A gleich $\langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Sp}(P_\psi A)$. Die Unkenntnis über den genauen Zustand des Systems erzwingt eine zusätzliche statistische Mittelung

$$\langle A \rangle_\rho = \sum p_n \langle n | A | n \rangle = \sum p_n \text{Sp}(P_n A) = \text{Sp } \rho A. \quad (4.15)$$

Nun wollen wir noch die Frage beantworten, wann eine Dichtematrix ρ ein reiner Zustand ist, d.h. wann sie die größtmögliche Information enthält. Ein Zustand ist genau dann rein, wenn nur ein $p_n = 1$ ist und alle anderen $p_m, m \neq n$ verschwinden. Die reinen Zustände sind die Extrempunkte der konvexen Menge von Gemischen. Wegen

$$\rho^2 = \sum_{n,m} p_n p_m P_n P_m = \sum_n p_n^2 P_n$$

und $p_n^2 < p_n$ für $p_n < 1$, gehört eine Dichtematrix genau dann zu einem reinen Zustand, wenn $\rho^2 = \rho$ ist. Wegen

$$\text{Sp } \rho^2 = \sum p_n^2$$

ist die Summe auf der rechten Seite genau dann Eins, wenn *genau ein* $p_n = 1$ ist und die anderen verschwinden. Deshalb gilt auch

$$\text{Sp } \rho^2 = \begin{cases} 1 & \text{falls } \rho = \rho^2 \text{ ein reiner Zustand ist} \\ < 1 & \text{falls } \rho \neq \rho^2 \text{ ein gemischter Zustand ist.} \end{cases}$$

4.3.1 Spinpolarisierte Elektronen

Wir wollen uns einmal überlegen, wie die allgemeinste Dichtematrix $\rho : \mathbb{C}^2 \longrightarrow \mathbb{C}^2$ aussieht. Eine Dichtematrix ist hermitesch und hat die Spur Eins. Da jede zweidimensionale hermitesche Matrix eine reelle Linearkombination der Identität und der *Pauli-Matrizen*

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

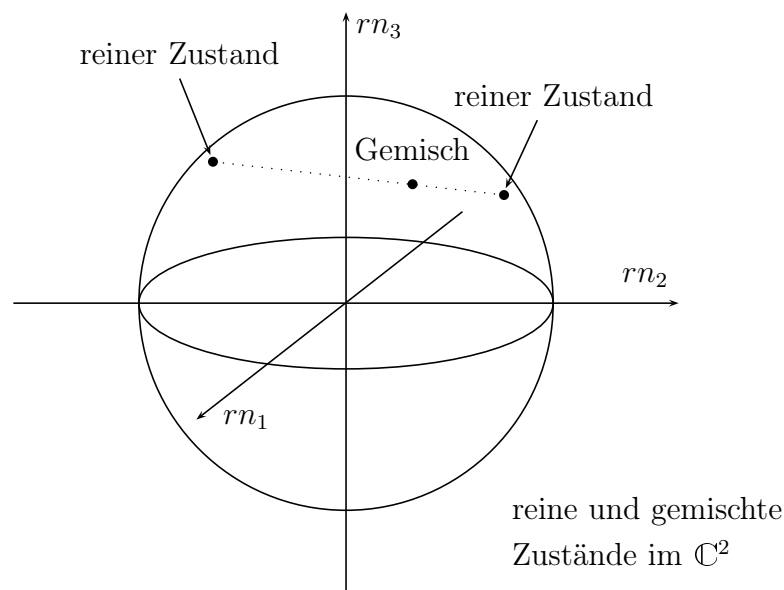
ist, hat sie die Entwicklung

$$\rho = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\sigma}) \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\sigma} = \xi_1\sigma_1 + \xi_2\sigma_2 + \xi_3\sigma_3.$$

Die Eigenwerte einer zweidimensionalen hermiteschen Matrix mit positiver Spur sind genau dann positiv, wenn sie eine positive Determinante hat. Also ist ρ positiv für $4 \det(\rho) = 1 - \boldsymbol{\xi}^2 \geq 0$. Die Dichtematrizen haben also die Form

$$\rho = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + r\mathbf{n}\boldsymbol{\sigma}), \quad \text{mit} \quad \mathbf{n}^2 = 1 \quad \text{und} \quad 0 \leq r \leq 1. \quad (4.17)$$

Die Zustände werden durch die Vektoren $r\mathbf{n}$ parametrisiert und können mit den Punkten der 3-dimensionalen Vollkugel mit Radius 1 identifiziert werden. Sie bilden eine konvexe Menge.



Um die Reinheit von ρ zu testen, berechnen wir

$$\rho^2 = \frac{1}{4} ((1 + r^2)\mathbb{1} + 2r\mathbf{n}\boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{4}(r^2 - 1)\mathbb{1} + \rho.$$

Also entsprechen den Punkten auf der Kugeloberfläche mit $r = 1$ reinen Zuständen. Im Gegensatz zu den reinen Zuständen kann ein Gemisch (im Allgemeinen auf viel Arten) in 2 reine Zustände zerlegt werden,

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} + r\mathbf{n}\boldsymbol{\sigma}) = \lambda\rho_1 + (1 - \lambda)\rho_2, \quad \text{mit} \\ \rho_i &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \mathbf{n}_i\boldsymbol{\sigma}) \quad \text{und} \quad r\mathbf{n} = \lambda\mathbf{n}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{n}_2. \end{aligned}$$

Es liege nun ein Gemisch von nicht-wechselwirkenden Elektronen vor, von dem wir nur die Mittelwerte der Spinkomponenten kennen,

$$\langle s_i \rangle_\rho \quad \text{mit} \quad s_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i.$$

Die s_i sind die den Spinkomponenten zugeordneten hermiteschen Operatoren. Wegen

$$\langle s_i \rangle_\rho = \text{Sp } \rho s_i = \frac{\hbar}{4} \text{Sp } \sigma_i (\mathbb{1} + r\mathbf{n}\boldsymbol{\sigma}) = \frac{\hbar}{2} r n_i$$

lautet dann die entsprechende Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{2} + \frac{1}{\hbar} \sum_i \langle s_i \rangle \sigma_i. \quad (4.18)$$

Es gibt *genau einen* unreinen Zustand für den alle drei Erwartungswerte $\langle s_i \rangle$ verschwinden. Ein Zustand ist genau dann rein, wenn gilt

$$\langle s_1 \rangle^2 + \langle s_2 \rangle^2 + \langle s_3 \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4}.$$

Unschärferelation für gemischte Zustände: Die quadrierte Unschärfe einer Observablen A im Gemisch ρ ist

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle_\rho = \text{Sp } \rho (A^2 - \langle A \rangle_\rho^2), \quad \text{mit} \quad \langle A \rangle_\rho = \text{Sp } \rho A.$$

Wie für reine Zustände kann man nun die Unschärferelation für zwei Observable beweisen,

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle_\rho \cdot \langle (\Delta B)^2 \rangle_\rho \geq \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle_\rho|^2. \quad (4.19)$$

Kapitel 5

Zeitentwicklung und Bilder

Zeit ist, was verhindert, dass alles auf einmal passiert!

John A. Wheeler

Durch Messungen eines vollständigen Satzes verträglicher Observablen sei ein reiner Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ zur Zeit t_0 präpariert. Wird das System nicht durch weitere Messungen oder andere äußere Einflüsse gestört, dann ist seine Zeitentwicklung durch die *lineare* Schrödingergleichung bestimmt,

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle = H|\psi\rangle. \quad (5.1)$$

Der Zustandsvektor zu späteren Zeiten hängt offensichtlich linear vom anfänglichen Zustandsvektor $|\psi(t_0)\rangle$ ab,

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (5.2)$$

Der Operator $U(t, t_0)$ ist von fundamentaler Bedeutung, denn er enthält die ganze Dynamik des Quantensystems: Wenn man weiß, wie sich der Zustand im Lauf der Zeit ändert, so versteht man das betrachtete System offenbar vollständig. Man überlässt das System zur Anfangszeit t_0 sich selbst, wartet dann (unbeteiligt) bis t und sieht dann nach, was daraus geworden ist.

Für die Wahrscheinlichkeitsinterpretation ist es unumgänglich, dass die Norm eines Zustandes zeitlich konstant ist,

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t_0)|\psi(t_0)\rangle, \quad (5.3)$$

und wir erwarten, dass der *Zeitentwicklungs-Operator* U (auch Evolutionsoperator oder Propagator genannt) unitär sein sollte,

$$U^\dagger(t, t_0) = U^{-1}(t, t_0). \quad (5.4)$$

Warten wir von t_0 bis t_1 und dann von t_1 bis t , so ist dies offensichtlich gleichbedeutend damit, dass wir von t_0 bis t warten,

$$U(t, t_1) U(t_1, t_0) = U(t, t_0). \quad (5.5)$$

Wenn wir gar nicht warten, so ändert sich das System nicht,

$$U(t_0, t_0) = \mathbb{1}. \quad (5.6)$$

Die beiden letzten Bedingungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$U(t, t_0) = U^{-1}(t_0, t). \quad (5.7)$$

Im folgenden Abschnitt werden wir den Zusammenhang zwischen dem selbstadjungierten Hamilton-Operator H und dem unitären Entwicklungs-Operator $U(t, t_0)$ herstellen.

5.1 Dysons Lösung der Schrödingergleichung

Setzen wir (5.2) in die zeitabhängige Schrödingergleichung (5.1) ein, so erhalten wir folgende Gleichung für den Zeitentwicklungs-Operator

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0). \quad (5.8)$$

Diese lässt sich mit der Anfangsbedingung (5.6) formal integrieren

$$U(t, t_0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) U(t_1, t_0). \quad (5.9)$$

Diese Volterrasche Integralgleichung zweiter Art lösen wir mittels Iteration. Setzen wir für $U(t_1, t_0)$ auf der rechten Seite wiederum (5.9) ein, so folgt

$$U(t, t_0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H(t_1) H(t_2) U(t_2, t_0).$$

Dies lässt sich offenbar fortsetzen und führt schließlich auf die von *Neumannsche Reihe*

$$U(t, t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} U^{(n)}(t, t_0) \quad \text{mit}$$

$$U^{(n)}(t, t_0) = \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_1) H(t_2) \dots H(t_n). \quad (5.10)$$

Es ergibt sich eine formale Potenzreihe in H . $U^{(n)}$ ist die Korrektur n -ter Ordnung in H zur tiefsten Approximation $U^{(0)} = \mathbb{1}$. Im Ausdruck für $U^{(n)}$ ist auf die Zeitordnung zu achten, da zeitabhängige Hamilton-Operatoren zu verschiedenen Zeitpunkten im Allgemeinen nicht vertauschen. Der Operator zur frühesten Zeit steht rechts, der zur spätesten Zeit links.

Zur weiteren Umformung des Zeitentwicklungsoperators führen wir den *Zeitordnungsoperator* ein:

$$T(A(t_1)B(t_2)) = \begin{cases} A(t_1)B(t_2) & \text{für } t_1 > t_2 \\ B(t_2)A(t_1) & \text{für } t_2 > t_1 \end{cases} \quad (5.11)$$

Die Zeitordnung des Produktes von mehr als zwei Operatoren wird analog definiert: Der Operator zur spätesten Zeit steht links, der zur zweit spätesten Zeit rechts daneben usw. und der Operator zur frühesten Zeit steht ganz rechts. Wegen

$$\begin{aligned} & \int_{t > t_1 > \dots > t_n > t_0} dt_1 \dots dt_n H(t_1) \dots H(t_n) \\ &= \int_{t > t_{\sigma(1)} > \dots > t_{\sigma(n)} > t_0} dt_{\sigma(1)} \dots dt_{\sigma(n)} H(t_{\sigma(1)}) \dots H(t_{\sigma(n)}) \\ &= \int_{t > t_{\sigma(1)} > \dots > t_{\sigma(n)} > t_0} dt_{\sigma(1)} \dots dt_{\sigma(n)} T(H(t_1) \dots H(t_n)) \end{aligned}$$

für jede Permutation σ der Indizes $1, \dots, n$ erhält man nach Summation über alle Permutationen die *Dyson-Reihe*

$$U^{(n)}(t, t_0) = \frac{1}{n!} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 dt_2 \dots dt_n T(H(t_1) H(t_2) \dots H(t_n)). \quad (5.12)$$

Setzt man dieses Ergebnis in (5.10) ein, so resultiert die kompakte Darstellung des Zeit-

entwicklungsoperators im Schrödinger-Bild:

$$U(t, t_0) = T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right). \quad (5.13)$$

Dieses Resultat für $U(t, t_0)$ ist sehr nützlich, wenn man die Änderung von Zuständen unter zeitabhängigen Störungen untersucht. Für konkrete Anwendungen benutzt man allerdings nicht diese elegante Form, sondern die Dysonreihe (5.10). Für *konservative Systeme* ist H zeitunabhängig und

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} = U(t - t_0) \quad (5.14)$$

hängt nur von der Zeitdifferenz $t - t_0$ ab. Für jeden selbstadjungierten Hamilton-Operator ist der Evolutionsoperator offensichtlich unitär.

Bei vielen Anwendungen mit zeitunabhängigem H geht man wie folgt vor um die explizite Zeitabhängigkeit zu finden. Man entwickelt den Anfangszustand $|\psi(0)\rangle$ nach den Eigenzuständen $|n\rangle$ des Hamilton-Operators,

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n \alpha_n |n\rangle, \quad H|n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (5.15)$$

Dann lautet die Lösung der Schrödingergleichung

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \alpha_n e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle. \quad (5.16)$$

Dies bedeutet, dass der Evolutionsoperator folgende Spektraldarstellung hat,

$$U(t) = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} P_n, \quad P_n = |n\rangle \langle n|. \quad (5.17)$$

Man beweist leicht, dass der Zustand (5.16) die Schrödingergleichung (5.1) erfüllt und für $t = 0$ gleich dem Anfangszustand ist. Ist insbesondere $|\psi(0)\rangle$ ein Eigenzustand von H zur Energie E , dann ist

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\psi(0)\rangle. \quad (5.18)$$

Die Multiplikation eines Vektors mit einer Zahl ändert den durch den Vektor repräsentierten Zustand nicht. Ist ein konservatives System in einem Eigenzustand der Energie, so ändert sich dieser Zustand unter der Zeitevolution nicht.

5.2 Die Bilder der Quantenmechanik

Bisher haben wir ausschließlich im sogenannten Schrödinger-Bild gearbeitet, in dem die Zustandsvektoren zeitabhängig und die den Observablen entsprechenden Operatoren (generisch) zeitunabhängig sind. Wir können mit Hilfe einer zeitabhängigen unitären Ähnlichkeitstransformation die Zeitentwicklung von den Zustandsvektoren auf die Operatoren überwälzen.

5.2.1 Der Übergang vom Schrödinger- zum Heisenbergbild

Der Erwartungswert einer Observablen beziehungsweise des entsprechenden Operators A ändert sich mit der Zeit gemäß

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle. \quad (5.19)$$

Die Zeitabhängigkeit rührt von der Evolution des Zustandsvektors. Wir setzen dessen Zeitentwicklung (5.2) ein und finden

$$\langle A \rangle(t) = \langle U(t, t_0) \psi(t_0) | A | U(t, t_0) \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) A U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle.$$

Definieren wir nun den *zeitabhängigen* Operator $A_H(t)$ und den *zeitunabhängigen* Zustand $|\psi_H\rangle$ gemäß

$$\begin{aligned} A_H(t) &= U^\dagger(t, t_0) A U(t, t_0) \\ |\psi_H\rangle &= U^\dagger(t, t_0) |\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle, \end{aligned} \quad (5.20)$$

dann schreibt sich der Erwartungswert wie folgt,

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi_H | A_H(t) | \psi_H \rangle. \quad (5.21)$$

Die Umkehrung von (5.20) lautet

$$\begin{aligned} A &= U(t, t_0) A_H(t) U^\dagger(t, t_0) \\ |\psi(t)\rangle &= U(t, t_0) |\psi_H\rangle. \end{aligned} \quad (5.22)$$

In (5.21) haben wir die Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten auf die Zeitentwicklung der Operatoren $A_H(t)$ zurückgeführt. Diese neue Art die Zeitentwicklung zu betrachten, heißt das *Heisenberg-Bild*. In diesem Bild sind also die Zustandsvektoren zeitunabhängig und die Operatoren zeitabhängig. In dem betrachteten *Schrödinger-Bild* sind dagegen

die Zustände zeitabhängig und die Operatoren zeitunabhängig. Man kann entweder versuchen, die Zeitabhängigkeit der Zustände im Schrödinger-Bild oder der Operatoren im Heisenberg-Bild zu lösen. Zur anfänglichen Zeit t_0 stimmen die Zustände und Operatoren in beiden Bildern überein.

Beim Übergang vom Schrödinger- zum Heisenberg-Bild ist die Formel

$$(f(A, B, \dots))_H = f(A_H, B_H, \dots) \quad (5.23)$$

sehr nützlich. Wegen $UU^\dagger = \mathbb{1}$ gilt sie offensichtlich für alle Monome eines Operators,

$$(A^n)_H = U^\dagger A^n U = U^\dagger A U U^\dagger A \dots A U^\dagger U A U^\dagger = (U^\dagger A U)^n = (A_H)^n,$$

und ebenso für Monome $A^n B^m \dots$ und damit für alle Polynome in A, B, \dots . Aber sie gilt auch für allgemeine Funktionen der Operatoren A, B, \dots . Insbesondere für Kommutator zweier Operatoren gilt

$$[A, B]_H = [A_H, B_H]. \quad (5.24)$$

Ist $[A, B]$ proportional dem Einheitsoperator, dann ist $[A_H, B_H] = [A, B]$. Kommutieren zwei Operatoren im Schrödinger-Bild dann kommutieren sie auch im Heisenberg-Bild und umgekehrt.

5.2.2 Heisenberg-Gleichung und Ehrenfest-Theorem

Im Heisenberg-Bild sind die Operatoren zeitabhängig und gehorchen einer Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit. Diese Bewegungsgleichung für Operatoren ersetzt die Schrödingergleichung für Zustandsvektoren im Schrödinger-Bild. Um sie abzuleiten, benötigen wir die Zeitableitung des zu U inversen oder adjungierten Operators. Sie folgt aus

$$\frac{d}{dt}(U^\dagger(t, t_0)U(t, t_0)) = 0 = \dot{U}^\dagger(t, t_0)U(t, t_0) + U^\dagger(t, t_0)\dot{U}(t, t_0),$$

durch Auflösung nach \dot{U}^\dagger . Es ergibt sich folgende Zeitableitung von A_H

$$i\hbar \frac{dA_H(t)}{dt} = -i\hbar U^\dagger \dot{U} U^\dagger A U + i\hbar U^\dagger \frac{\partial A}{\partial t} U + i\hbar U^\dagger A \dot{U},$$

wobei wir eine explizite Zeitabhängigkeit von A im Schrödinger-Bild erlauben. Zum Beispiel ist $A = \mathbf{p} \cdot \mathbf{t}$ explizit zeitabhängig. Mit Hilfe von (5.8) folgt dann

$$i\hbar \frac{dA_H(t)}{dt} = -U^\dagger H U U^\dagger A U + i\hbar U^\dagger A_{,t} U + U^\dagger A U U^\dagger H U,$$

also die Heisenberg-Gleichung für Operatoren,

$$i\hbar \frac{dA_H(t)}{dt} = [A_H(t), H_H(t)] + i\hbar(A_{,t})_H. \quad (5.25)$$

Kommutiert ein Operator A (der im Schrödinger-Bild nicht explizit von der Zeit abhängt) mit dem Hamilton-Operator, $[A, H] = 0 = [A_H, H_H]$, dann ist die zu A gehörende Observable eine Konstante der Bewegung und alle Erwartungswerte von A sind zeitunabhängig,

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_H | A_H | \psi_H \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_H | [A_H, H_H] | \psi_H \rangle = 0 \quad \text{für} \quad [A, H] = 0. \quad (5.26)$$

Für ein konservatives System vertauscht der zeitunabhängige Hamilton-Operator mit

$$U = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}$$

und deshalb ist $H_H = U^\dagger H U = H$ zeitunabhängig. Konservative Systeme haben eine erhaltene Energie.

Beispiel: Wir betrachten das Potentialproblem

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \quad (5.27)$$

mit zeitunabhängigem Potential. Wir transformieren ins Heisenberg-Bild

$$H \longrightarrow H_H = \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{x}) \right)_H = \frac{\mathbf{p}_H^2}{2m} + V(\mathbf{x}_H), \quad (5.28)$$

wobei wir von (5.23) Gebrauch machten. Um die Notation zu vereinfachen, werden wir die Zeitabhängigkeit der Operatoren im Heisenberg-Bild nicht mehr explizit schreiben. Für das betrachtete *konservative* System ist $H_H = H$ zeitunabhängig. Wegen (5.24) kommutieren \mathbf{x}_H und $V(\mathbf{x}_H)$ und es ist $[x_{iH}, p_{jH}] = i\hbar \delta_{ij} \mathbb{1}$. Mit der Derivationsregel folgt dann

$$[\mathbf{x}_H, \frac{\mathbf{p}_H^2}{2m}] = i\hbar \frac{\mathbf{p}_H}{m}$$

und damit lautet die Heisenbergsche Bewegungsgleichung (5.25) für den Ortsoperator

$$\frac{d\mathbf{x}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\mathbf{x}_H, H_H] = \frac{\mathbf{p}_H}{m}, \quad (5.29)$$

eine aus der klassischen Hamiltonschen Mechanik wohlbekannte Beziehung. Da \mathbf{x}_H und \mathbf{p}_H die gleichen Vertauschungsregeln wie \mathbf{x} und \mathbf{p} erfüllen, ist

$$[\mathbf{p}_H, V(\mathbf{x}_H)] = -i\hbar \nabla V(\mathbf{x}_H),$$

und der Impulsoperator im Heisenberg-Bild gehorcht der Bewegungsgleichung

$$\frac{d\mathbf{p}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\mathbf{p}_H, H_H] = -\nabla V(\mathbf{x}_H). \quad (5.30)$$

Wir können den Ausdruck $-\nabla V(\mathbf{x}_H)$ auf der rechten Seite als den auf das Teilchen wirkenden Kraftoperator interpretieren. In (5.29) und (5.30) erkennen wir die klassischen Bewegungsgleichungen für die kanonisch konjugierten Variablen Ort und Impuls.

Da im Heisenberg-Bild die Zustände zeitunabhängig sind, erfüllen die mittlere Position und der mittlere Impuls eines Teilchens die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{x}_H \rangle = \frac{1}{m}\langle \mathbf{p}_H \rangle \quad \text{und} \quad \frac{d}{dt}\langle \mathbf{p}_H \rangle = -\langle \nabla V(\mathbf{x}_H) \rangle, \quad (\text{EHRENFEST}) \quad (5.31)$$

wobei $\langle A_H \rangle = \langle \psi_H | A_H | \psi_H \rangle$ den Erwartungswert von A_H in irgendeinem Zustand bezeichnet. Die Gleichungen (5.31) bedeuten, dass die Mittelwerte im Wesentlichen die klassischen Hamiltonschen Bewegungsgleichungen erfüllen. Diese Eigenschaft der Mittelwerte wurde von EHRENFEST abgeleitet und heisst entsprechend *Ehrenfest-Theorem*. Wäre $\langle \nabla V(\mathbf{x}_H) \rangle = \nabla V(\langle \mathbf{x}_H \rangle)$, dann würden die Erwartungswerte genau die klassischen Hamiltonschen Bewegungsgleichung erfüllen. Aber die Differenz

$$\langle \nabla V(\mathbf{x}_H) \rangle - \nabla V(\langle \mathbf{x}_H \rangle) \quad (5.32)$$

verschwindet nur für sehr einfache Systeme, wie zum Beispiel den harmonischen Oszillator.

5.2.3 Das Wechselwirkungsbild und die Streumatrix

Wir zerlegen den Hamilton-Operator im Schrödinger-Bild gemäß

$$H = H_0 + V, \quad (5.33)$$

wobei in vielen Anwendungen H_0 der Hamilton-Operator des ungestörten Systems und V eine kleine Störung ist. Oft ist auch H der vollständige Hamilton-Operator eines Systems und H_0 ein einfaches (möglicherweise unrealistisches) Modell nahe H . Die Dynamik des zeitunabhängigen Modell-Hamilton-Operators H_0 sei lösbar. Im Gegensatz zu H_0 kann V von der Zeit abhängen.

Da V klein sein soll, kommt der größte Anteil der Zeitentwicklung, die im Schrödinger-Bild durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + V) |\psi(t)\rangle \quad (5.34)$$

bestimmt ist, von H_0 . Wir wollen die entsprechende Zeitabhängigkeit in den Zuständen abspalten

$$|\psi_W(t)\rangle = e^{i(t-t_0)H_0/\hbar} |\psi(t)\rangle = U_0^\dagger(t-t_0) |\psi(t)\rangle. \quad (5.35)$$

Damit die Erwartungswerte dieselben bleiben, müssen die Operatoren entsprechend transformiert werden

$$A_W(t) = U_0^\dagger(t-t_0) A U_0(t-t_0). \quad (5.36)$$

Insbesondere ist $H_{0W}(t) = H_0$ zeitunabhängig. Für $t = t_0$ stimmen die Zustandsvektoren und Operatoren im Schrödinger- und Wechselwirkungsbild überein. Ähnlich wie oben zeigt man leicht, dass

$$\begin{aligned} \frac{dA_W}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [H_0, A_W] + (A_{,t})_W \\ i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_W\rangle &= V_W |\psi_W\rangle \end{aligned} \quad (5.37)$$

ist. Dies sind die beiden *Diracschen Gleichungen*.

Die zweite Diracgleichung kann ähnlich wie die Schrödingergleichung iterativ gelöst werden. Die Lösung ist wieder durch die zeitgeordnete Exponentialfunktion gegeben,

$$\begin{aligned} |\psi_W(t)\rangle &= S(t, t_0) |\psi_W(t_0)\rangle, \quad \text{mit} \\ S(t, t_0) &= T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_W(t') \right). \end{aligned} \quad (5.38)$$

Wie im Schrödinger-Bild ist die rechte Seite durch die Reihenentwicklung definiert. In der entsprechenden *Dyson-Reihe* sind in jedem Term die Produkte von $V_W(t)$ chronologisch anzuordnen. Die Formel (5.37) ist der Ausgangspunkt für die zeitabhängige Störungstheo-

rie. Fermis goldene Regel, die Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten und viele andere physikalisch wichtige Formeln und Größen können (meist störungstheoretisch) aus ihr abgeleitet werden.

Der unitäre Operator

$$S = \lim_{\substack{t_0 \rightarrow -\infty \\ t \rightarrow \infty}} S(t, t_0) = T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' V_W(t') \right), \quad (5.39)$$

ist die sogenannte *Streumatrix*. Ohne Wechselwirkung ist $S = \mathbb{1}$ und es findet keine Streuung statt. Sind

$$|\psi_{\text{ein}}\rangle = |\psi_W(-\infty)\rangle \quad \text{und} \quad |\psi_{\text{aus}}\rangle = |\psi_W(\infty)\rangle$$

die kräftefreien Lösungen, die zu sehr frühen und sehr späten Zeiten gegen $|\psi_W(\pm\infty)\rangle$ konvergieren (die einlaufenden und auslaufenden freien Lösungen), dann vermittelt die Streumatrix zwischen diesen asymptotischen Zuständen:

$$|\psi_{\text{aus}}\rangle = S|\psi_{\text{ein}}\rangle. \quad (5.40)$$

5.3 Zeitentwicklung von Gemischen

Es sei ρ ein statistischer Operator (Gemisch, Dichtematrix) im Schrödinger-Bild

$$\rho = \sum p_n P_n = \sum p_n |n\rangle\langle n| \quad (5.41)$$

mit zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeiten p_n . Die normierten Eigenfunktionen $|n\rangle$ des statistischen Operators ändern sich ohne äußere Einflüsse gemäß der Schrödingergleichung und als Folge ergibt sich die Zeitentwicklung

$$\rho(t) = \sum p_n |n, t\rangle\langle t, n| = U(t, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t, t_0). \quad (5.42)$$

Dies ist die Lösung der Liouville–von Neumann-Gleichung im Schrödinger-Bild,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H, \rho(t)]. \quad (5.43)$$

Für zeitunabhängige Wahrscheinlichkeiten p_n ist der statistische Operator im Heisenberg-Bild zeitunabhängig. Im Wechselwirkungsbild hat er die Form

$$\rho_W = U_0^\dagger(t - t_0) \rho(t) U_0(t - t_0). \quad (5.44)$$

und erfüllt die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \rho_W &= U_0^\dagger (H - H_0) \rho(t) U_0 - U_0^\dagger \rho(t) (H - H_0) U_0 \\ &= \left(U_0^\dagger V U_0 \right) \left(U_0^\dagger \rho(t) U_0 \right) - \left(U_0^\dagger \rho(t) U_0 \right) \left(U_0^\dagger V U_0 \right). \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite stehen die Wechselwirkung und Dichtematrix im Wechselwirkungsbild und deshalb finden wir die *Liouville-von Neumann-Gleichung*

$$i\hbar \frac{d\rho_W}{dt} = [V_W, \rho_W], \quad (5.45)$$

in Einklang mit der Zeitentwicklung (5.35) der Zustände in diesem Bild. Erwartungswerte sind natürlich unabhängig vom gewählten Bild, $\langle A \rangle_\rho = \text{Sp } \rho A = \text{Sp } \rho_W A_W$.

Kapitel 6

Eindimensionale Systeme

Es ist schön zu wissen, dass der Computer das Problem versteht. Aber ich würde es auch gerne verstehen.

E. Wigner; Nobelpreis 1963

In diesem Kapitel untersuchen wir die Lösungen der stationären Schrödingergleichung für eindimensionale Systeme mit Potentialkräften. Sie sind auch deshalb interessant, weil sie nichtklassische Effekte wie zum Beispiel den Tunneleffekt beschreiben. Außerdem sind viele physikalische Systeme aufgrund ihrer Symmetrie praktisch eindimensional, obwohl wir in einer dreidimensionalen Welt leben.

6.1 Potentialprobleme

Für viele Systeme lässt sich die zeitunabhängige Schrödingergleichung durch Separationsansätze auf 1-dimensionale Differentialgleichungen reduzieren. Ein prominentes Beispiel ist das Wasserstoffatom. Im Allgemeinen wird der Konfigurationsraum des reduzierten Systems aber nur eine Teilmenge der reellen Achse sein. Wir wollen deshalb annehmen, dass die Wellenfunktionen in der Ortsdarstellung Elemente des Hilbertraums $L_2(\rho dq, I)$ sind. Dieser besteht aus den im Intervall $I \subset \mathbb{R}$ bezüglich des Maßes $\rho(q) dq$ mit $\rho > 0$ quadratintegrierbaren Funktionen und trägt das Skalarprodukt

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_I \bar{\phi}(q) \psi(q) \rho(q) dq. \quad (6.1)$$

Das Potential sei zeitunabhängig, $V = V(q)$. In diesem Abschnitt wollen wir nun die wichtigsten Eigenschaften der eindimensionalen zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H\psi = -\frac{1}{\rho}(A\psi')' + V\psi = E\psi \quad (6.2)$$

mit reellen und positiven Funktionen $\rho(x)$ und $A(x)$ diskutieren. Der Hamiltonoperator H in (6.2) ist hermitesch, falls

$$(\phi, H\psi) - (H\phi, \psi) = \int_I \rho (\bar{\phi} H\psi - \overline{H\phi} \psi) dq = (-\bar{\phi} A\psi' + \bar{\phi}' A\psi) \Big|_{L_1}^{L_2} = 0,$$

gilt, wobei der Strich die q -Ableitung bezeichnet. Hier sind $L_1 < L_2$ die Grenzen des Quantisierungsintervalls I . Wir sehen, dass der Hamiltonoperator hermitesch ist, wenn

- die Funktionen an den Enden des Intervalls verschwinden. Dies sind die sogenannten *Dirichlet-Randbedingungen*. Sie können durch unendlich hohe Potentialbarrieren „realisiert“ werden.
- die ersten Ableitungen der Funktionen an den Enden des Intervalls verschwinden. Dies sind die *Neumann-Randbedingungen*.

6.2 Knotensatz

Die eindimensionale stationäre Schrödingergleichung (6.2) ist reell und deshalb können die Eigenfunktionen von H in (6.2) reell gewählt werden, da Realteil und Imaginärteil jeder Lösung ebenfalls Lösungen sind. Wir wollen ein stetiges Potential voraussetzen. Dann sind die Lösungen differenzierbar. Wir definieren nun die *Wronski-Determinante* für zwei Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung gemäß

$$W(\phi, \psi) = A(\phi\psi' - \phi'\psi), \quad A(x) > 0. \quad (6.3)$$

Es seien ϕ und ψ Eigenfunktionen mit Eigenwerten E_ϕ und E_ψ . Nun ist offensichtlich

$$W' = \phi(A\psi')' - (A\phi')'\psi \stackrel{(6.2)}{=} \rho\phi\psi(E_\phi - E_\psi). \quad (6.4)$$

Sei weiter $E_\psi < E_\phi$ und q^1 und q^2 zwei benachbarte Nullstellen der Lösung ψ , die zwischen den beiden Nullstellen positiv sei. Nun integrieren wir (6.4) vom Knoten q^1 bis zum Knoten

q^2 mit dem Resultat

$$W|_{q^1}^{q^2} = A\phi\psi'|_{q^1}^{q^2} = (E_\phi - E_\psi) \int \rho\phi\psi dq. \quad (6.5)$$

Für eine im betrachteten Intervall positive Lösung ψ ist $(E_\phi - E_\psi)\psi$ positiv, $\psi'(q^2)$ negativ und $\psi'(q^1)$ positiv, wie in der Abbildung 6.1 angedeutet. Wir haben hier angenommen, dass die Steigung einer Lösung bei den Knoten nicht verschwindet. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wie wir weiter unten sehen werden.

Nehmen wir nun einmal an, die zweite Lösung ϕ mit der größeren Energie sei im Intervall $[q^1, q^2]$ ebenfalls positiv. Dann wäre die rechte Seite in (6.5) positiv *und* die linke Seite negativ, was offensichtlich unmöglich ist. Ist ϕ in dem Intervall dagegen negativ, so findet man wieder einen Widerspruch. Deshalb muss ϕ positive und negative Werte annehmen und hat damit zwischen q^1 und q^2 eine Nullstelle, einen Knoten.

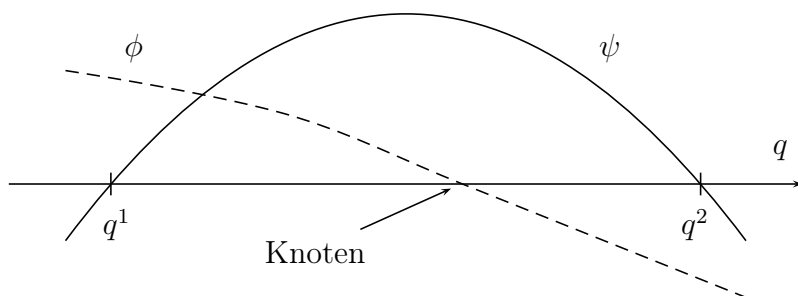


Abbildung 6.1: Verschwindet eine Lösung ψ der zeitunabhängigen Schrödingergleichung an den Orten q^1 und q^2 , dann muss jede andere Lösung ϕ mit größerer Energie zwischen diesen Orten das Vorzeichen wechseln, d.h. eine Knoten haben.

Nun wollen wir noch einsehen, dass der Grundzustand keinen Knoten und der n -te angeregte Zustand genau n Knoten hat. Es sei ψ_E nun eine Lösung der Differentialgleichung $H\psi_E = E\psi_E$. Wir leiten diese Gleichung partiell nach der Energie ab und erhalten

$$H\phi = \psi_E + E\phi \quad \text{mit} \quad \phi = \frac{\partial\psi_E}{\partial E}. \quad (6.6)$$

Nun finden wir für die Ortsableitung der Wronski-Determinante von ψ_E und ϕ

$$[A(\psi_E\phi' - \psi'_E\phi)]' = -\rho\psi_E^2. \quad (6.7)$$

Wir untersuchen das *Dirichlet-Problem*, bei dem die Funktionen insbesondere am linken

Intervallende bei L_1 verschwinden müssen. Dazu lösen wir das *Anfangswertproblem*

$$H\psi_E = E\psi_E \quad \text{mit} \quad \psi_E(L_1) = 0, \quad \psi'_E(L_1) = C \neq 0, \quad (6.8)$$

wobei es wegen der Linearität der Schrödingergleichung nicht auf den Wert der Konstanten C ankommt. Für ein generisches $E \in \mathbb{R}$ wird die Lösung ψ_E am rechten Intervallende bei L_2 allerdings nicht verschwinden. ψ_E erfüllt zwar das Anfangswertproblem (6.8), ist aber keine Lösung des vorliegenden *Randwertproblems*

$$H\psi_E = E\psi_E \quad \text{mit} \quad \psi_E(L_1) = \psi_E(L_2) = 0. \quad (6.9)$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung ist aber ein Randwertproblem und neben der Differentialgleichung müssen auch die Randbedingungen erfüllt sein. Nur für spezielle Werte für E wird eine Lösung des Anfangswertproblems auch eine Lösung des Randwertproblems sein. Diese Werte sind die messbaren Energien des Systems mit Hamilton-Operator H und Dirichlet-Randbedingungen.

Nun integrieren wir die Gleichung (6.7) von L_1 bis zu dem Ort $q^2(E) > L_1$, wo ψ_E erstmalig verschwindet. Da $\psi_E(L_1)$ für alle E verschwindet, ist $\phi(L_1) = 0$ und damit gilt für jede Lösung des Anfangswertproblems

$$(A\psi'_E\phi)(q^2(E)) = \int_{L_1}^{q^2(E)} \rho\psi_E^2 > 0. \quad (6.10)$$

Für eine im Integrationsgebiet positive Wellenfunktion ψ_E ist $\psi'_E(q^2)$ negativ und damit $\phi(q^2)$ negativ. Ist ψ_E dagegen negativ, dann muss $\phi(q^2)$ positiv sein. Da ϕ die Ableitung von ψ_E nach der Energie ist, und daher

$$\begin{aligned} \psi_{E+\delta E}(q^2(E)) &= \psi_E(q^2(E)) + \phi(q^2(E)) \delta E + O((\delta E)^2) \\ &= \phi(q^2(E)) \delta E + O((\delta E)^2) \end{aligned}$$

gilt, wandert also in beiden Fällen mit zunehmender Energie die Nullstelle $q^2(E)$ nach links, siehe Abbildung 6.2.

Nehmen wir nun einmal an, der Grundzustand verschwinde nicht nur an den Intervallenden $L_1 < L_2$, sondern habe außerdem einen Knoten im Intervall. Nun verringern wir die Energie in der Schrödingergleichung relativ zur vermeintlichen Grundzustandsenergie. Dann wandert der Knoten nach rechts. Bei stetiger Verringerung von E wird der Knoten irgendwann bei L_2 ankommen. Dann haben wir eine Lösung der Schrödingergleichung mit kleinerem E , die bei L_2 verschwindet, also eine Eigenfunktion mit kleinerer Energie. Da-

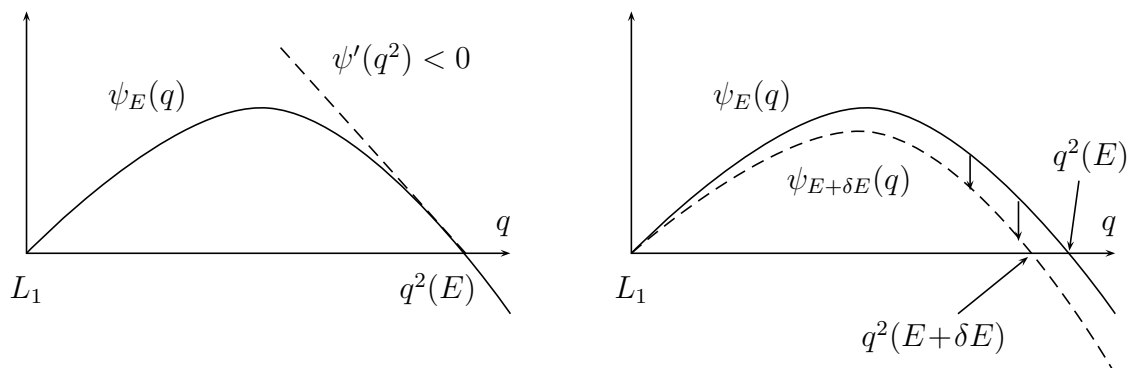


Abbildung 6.2: Mit zunehmender Energie wandert die Nullstelle $q^2(E)$ nach links.

mit war der Ausgangszustand offensichtlich nicht der Grundzustand. Der Grundzustand hat also keinen Knoten. Ähnlich zeigt man nun, dass der erste angeregte Zustand genau einen Knoten hat usw. Wegen (6.10) können für eine Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung ψ und ψ' nicht gleichzeitig verschwinden. Lösungen müssen die q -Achse immer schneiden, sie können sie nicht nur berühren.

6.3 Barrieren

In den verbleibenden Abschnitten dieses Kapitels wollen wir weitere wichtige Eigenschaften von Lösungen der eindimensionalen Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_E'' + V\psi_E = E\psi_E \quad (6.11)$$

untersuchen. Der Raum der Wellenfunktionen sei der Raum $L_2(\mathbb{R})$ der quadratintegrierbaren komplexen Funktionen mit Skalarprodukt

$$(\phi, \psi) = \int_{\mathbb{R}} \bar{\phi}(x)\psi(x)dx. \quad (6.12)$$

Deshalb bezeichnen wir die kartesische Koordinate im Folgenden mit x . Es sei nun $V(x)$ eine *Potentialstufe*

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x < 0, \\ V > 0 & \text{falls } x > 0. \end{cases} \quad (6.13)$$

In der klassischen Mechanik gibt es zwei qualitativ verschiedene Situationen:

- Für $E > V$ kann sich ein Teilchen überall aufhalten. Wegen der Energieerhaltung ist seine Geschwindigkeit auf der rechten Seite der Stufe kleiner als auf der linken Seite.
- Für $E < V$ kann sich das Teilchen nur links der Stufe aufhalten. Die Stufe wird zur unüberwindbaren Barriere.

In der Quantenmechanik ist die letzte Aussage falsch. Um dies einzusehen, lösen wir die Schrödingergleichung (6.11) für das Stufenpotential (6.13). Sie ist eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung und hat zwei linear unabhängige Lösungen. Für ein konstantes Potential V lautet die allgemeine Lösung

$$\psi_E = \alpha e^{iqx/\hbar} + \beta e^{-iqx/\hbar} \quad \text{mit} \quad q = \sqrt{2m(E - V)} \quad (6.14)$$

und zwei beliebigen Koeffizienten α und β . Für $E > V$ oder reelles q ist ψ_E die Überla-

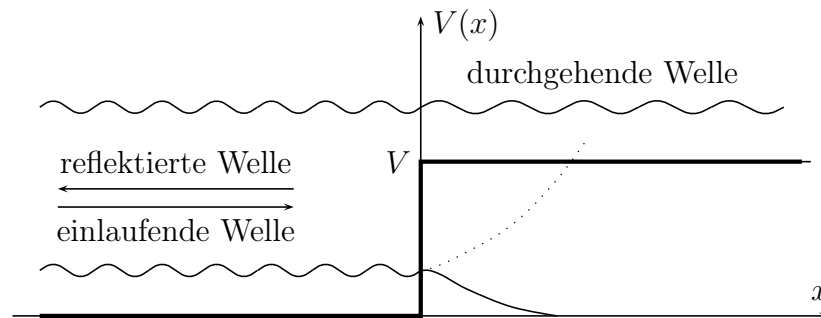


Abbildung 6.3: Reflexions und Transmission an der Potentialbarriere.

gerung von zwei ebenen Wellen und für $E < V$ oder imaginäres q von einer exponentiell fallenden und einer exponentiell wachsenden Funktion.

Teilchen mit Energien größer V :

Erinnert man sich an die Zeitabhängigkeit der zeitabhängigen Lösung,

$$e^{ipx/\hbar} \longrightarrow e^{-i(Et - px)/\hbar}, \quad (6.15)$$

so sieht man, dass die Lösungen $\sim e^{ipx/\hbar}$ zu nach rechts laufenden Teilchen gehören, und Lösungen $e^{-ipx/\hbar}$ zu nach links laufenden Teilchen. Deshalb beschreibt

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \alpha e^{ipx/\hbar} + \beta e^{-ipx/\hbar}, & p = (2mE)^{1/2} \quad \text{für } x < 0, \\ \gamma e^{iqx/\hbar}, & q = (2m(E - V))^{1/2} \quad \text{für } x > 0, \end{cases} \quad (6.16)$$

eine nur von links einlaufende Welle. Der Term proportional α gehört zur einlaufenden ebenen Welle, der Term proportional β zur nach links *reflektierten* ebenen Welle und der Term proportional γ zur nach rechts *transmittierten* ebenen Welle. Diese Interpretation ergibt sich auch aus den Vorzeichen der entsprechenden Beiträge zur *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$j = \frac{\hbar}{2im} (\bar{\psi}\psi' - \psi\bar{\psi}') = \begin{cases} \frac{p}{m}(|\alpha|^2 - |\beta|^2) & \text{falls } x < 0 \\ \frac{q}{m}|\gamma|^2 & \text{falls } x > 0. \end{cases} \quad (6.17)$$

Für ein endliches Potential V ist jede Lösung von (6.11) stetig differenzierbar. Andernfalls wäre ψ''_E an einigen Stellen unendlich, im Gegensatz zu $(E - V)\psi_E$, und könnte niemals Lösung der Schrödingergleichung (6.11) sein. Die Lösung (6.16) ist aber nur dann stetig differenzierbar an der Schwelle bei $x = 0$, wenn die Koeffizienten α, β und γ wie folgt verbunden sind,

$$\beta = \frac{p - q}{p + q}\alpha \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{2p}{p + q}\alpha. \quad (6.18)$$

Benutzt man die Identitäten (6.18), so findet man

$$j(x < 0) = j(x > 0). \quad (6.19)$$

Der Nettofluss von links ist also gleich dem transmittierten Fluss. Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte ist quellenfrei, im Einklang mit dem Schrödingerschen Erhaltungssatz für Eigenfunktionen von H . Die Reflexion ist ein aus der Wellenoptik bekanntes Phänomen. Für klassische Teilchen gibt es aber für $E > V$ keinen vergleichbaren Effekt.

Es ist instruktiv, die Reflexion und Transmission eines *Wellenpaketes* anzuschauen. Für negative x sei also

$$\psi(t, x) = \int_0^\infty \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} f(p) \left(e^{ipx/\hbar} + \frac{p - q}{p + q} e^{-ipx/\hbar} \right) e^{-iEt/\hbar} = \psi_{\text{ein}}(t, x) + \psi_{\text{ref}}(t, x), \quad (6.20)$$

und für positive x

$$\psi(t, x) = \int_0^\infty \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} f(p) \frac{2p}{p + q} e^{i(qx - Et)/\hbar} = \psi_{\text{trans}}(t, x). \quad (6.21)$$

Dies ist die allgemeinste Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für ein von links einlaufendes Wellenpaket. Die reelle Funktion f habe bei $p = p_0$ ein ausgeprägtes

Maximum. Für festes t oszilliert die Funktion im Exponenten des Integranden

$$f(p) e^{i(px-Et)/\hbar}$$

von ψ_{ein} in der Nähe von p_0 so schnell, dass destruktive Interferenz stattfindet. Falls aber x ein Punkt ist, wo die Phase einigermaßen konstant ist für p in der Nähe von p_0 , dann werden wir einen wesentlichen Beitrag zum Integral erhalten. Also lautet die Bedingung für konstruktive Interferenz

$$\frac{d}{dp}(px - Et)|_{p_0} = x - \frac{p_0}{m}t = 0 \quad \text{bzw.} \quad x = \frac{p_0}{m}t. \quad (6.22)$$

Für positive Zeiten kann diese Bedingung nicht mehr erfüllt werden, da x negativ und p_0 positiv ist, und die einlaufende Welle verschwindet rasch. Die reflektierte Welle

$$\psi_{\text{ref}}(t, x) = \int_0^\infty \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} f(p) \frac{p-q}{p+q} e^{-i(px+Et)/\hbar} \quad (6.23)$$

ist dagegen bei $x = -p_0 t/m$ konzentriert. Wegen $x < 0$ muss t positiv sein. Ähnlich ist die transmittierte Welle

$$\psi_{\text{trans}}(t, x) = \int_0^\infty \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} f(p) \frac{2p}{p+q} e^{i(qx-Et)/\hbar} \quad (6.24)$$

bei $x = q_0 t/m$ konzentriert, solange $x > 0$ und $t > 0$ sind. Für $t < 0$ sind die reflektierte und transmittierte Welle beliebig klein.

Wir gewinnen also folgendes Bild: zur Zeit $t = 0$ trifft das Wellenpaket mit konstanter Geschwindigkeit p_0/m von links auf die Potentialbarriere, wo es in ein reflektiertes und ein transmittiertes Paket aufspaltet. Das reflektierte Paket bewegt sich mit derselben Geschwindigkeit wie das einlaufende Paket nach links von der Barriere weg. Das transmittierte Paket bewegt sich mit der kleineren Geschwindigkeit q_0/m nach rechts von der Barriere weg. Wir betonen noch einmal: nicht das Teilchen zerbricht in zwei Teile, nur die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Aufenthaltsort des Teilchens spaltet sich auf.

Teilchen mit Energien kleiner V :

In diesem unklassischen Fall ist die Lösung die analytische Fortsetzung von (6.16) zu imaginärem $q = i\hbar k$, wobei für $\hbar k = \sqrt{2m(V-E)}$ die positive Wurzel gewählt werden muss, damit die Lösung auf der rechten Seite exponentiell abfällt und nicht exponenti-

ell anwächst. In diesem Fall ist $|\alpha|^2 = |\beta|^2$ und die einfallende Welle wird vollständig reflektiert; es gibt keine Transmission. Schreiben wir

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{p - i\hbar k}{p + i\hbar k} = -e^{2i\delta(E)}, \quad (6.25)$$

so finden wir

$$\hbar k = p \cot \delta. \quad (6.26)$$

Die zeitabhängige Lösung hat also die Form

$$\psi_E(t, x) = \begin{cases} \alpha(e^{-i(Et-px)/\hbar} - e^{-i(Et+px)/\hbar-2i\delta}) & \text{falls } x < 0 \\ 2\alpha p/(p + i\hbar k)e^{-iEt/\hbar-kx} & \text{falls } x > 0 \end{cases} \quad (6.27)$$

Verglichen mit der einfallenden Welle ist die reflektierte Welle bei $x = 0$ mit einem Faktor $-e^{2i\delta}$ *phasenverschoben*. Für $p \rightarrow 0$ ist $\beta = -\alpha$ und damit $\delta = 0$. Für $E > V$ hat die reflektierte Welle keine Phasenverschiebung bei $x = 0$, stattdessen findet man eine Änderung des Betrages.

Wir sehen, dass die Lösung (6.27) in die rechte Seite eindringt, obwohl $E < V$ ist. Bedeutet dies eine Verletzung der Energieerhaltung? Die Antwort ist nein. Das Teilchen dringt etwa bis zu einer Tiefe $1/k$ in die rechte Seite ein. Um es da zu messen, müssen wir eine Ortsmessung mit einer Genauigkeit von mindestens $\Delta x \leq 1/k$ vornehmen. Dann wird der Teilchenimpuls mit einer Unschärfe $\Delta p \geq \hbar k$ und die Energie mit einer Unschärfe $\Delta E \sim \hbar^2 k^2/2m = V - E$ behaftet sein. Nach der Messung ist die Energie, die E plus die zusätzliche kinetische Energie von der Lokalisierung des Teilchens ist, gerade mindestens so unsicher, dass wir nicht mehr sicher sind, ob die Energie des Teilchens kleiner als V ist.

6.4 Tunneleffekt

Die Tatsache, dass Teilchen in klassisch verbotene Gebiete eindringen können, führt zum wichtigen *Tunneleffekt*. Wir betrachten ein Potential der Höhe $V > 0$ zwischen $x = 0$ und $x = a$. Eine Eigenfunktion von H mit Energie $E < V$, die zu einer von links einfallenden Welle gehört, hat die Form

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \alpha e^{ipx/\hbar} + \beta e^{-ipx/\hbar} & \text{für } x < 0 \\ \gamma e^{-kx} + \delta e^{kx} & \text{für } 0 < x < a \\ \alpha S(E) e^{ip(x-a)/\hbar} & \text{für } x > a, \end{cases} \quad (6.28)$$

wobei gilt

$$p = \sqrt{2mE} \quad \text{und} \quad \hbar k = \sqrt{2m(V - E)}. \quad (6.29)$$

Verlangen wir Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Wellenfunktion, so finden wir, dass

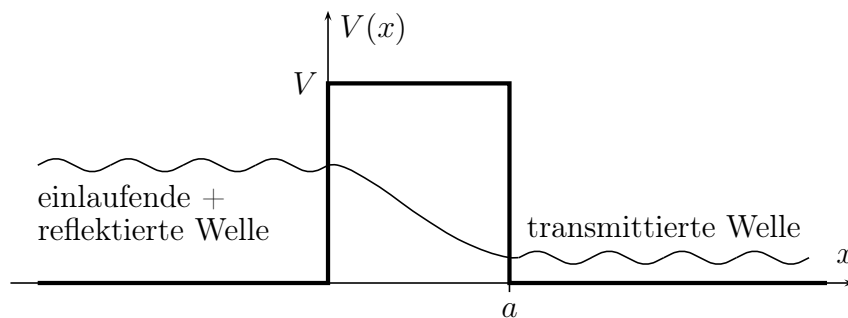


Abbildung 6.4: Ein Teilchen kann eine Barriere durchtunneln.

$\alpha S(E)$ ungleich Null ist. Dies muss so sein: Wäre $\alpha S(E) = 0$, so würde die Wellenfunktion rechts von der Barriere verschwinden, und wegen der Eindeutigkeit der Lösung wäre $\psi_E \equiv 0$. Dies bedeutet, dass obwohl klassische Teilchen mit $E < V$ die Barriere nicht überwinden können, es eine nichtverschwindende Amplitude dafür gibt, dass quantenmechanische Teilchen die Barriere durchtunneln. Die Funktion $S(E)$ heißt Tunnel-Matrixelement oder *Transmissionsamplitude*. Es ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass ein von links einlaufendes Teilchen mit Energie E die Barriere durchtunnelt. Die explizite Rechnung führt auf

$$S(E) = \frac{2i\hbar k p}{2i\hbar k p \cosh(ka) + (p^2 - \hbar^2 k^2) \sinh(ka)}. \quad (6.30)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein von links einlaufendes Teilchen die Barriere durchtunnelt, ist

$$T(E) = |S(E)|^2 = \left(1 + \frac{V^2}{4E(V - E)} \sinh^2(ka) \right)^{-1}. \quad (6.31)$$

Für große ka vereinfacht sich dieses Resultat zu

$$T(E) \sim \frac{16E(V - E)}{V^2} e^{-2a\sqrt{2m(V - E)}/\hbar}. \quad (6.32)$$

Die Wahrscheinlichkeit nimmt exponentiell mit der Barrierenbreite a und der Wurzel der effektiven Barrierenhöhe $V - E$ ab. Wegen $\log(16E(V - E)/V^2) \ll 2a\sqrt{2m(V - E)}/\hbar$ kann der Vorfaktor in einer Übersichtsrechnung erst einmal weggelassen werden.

Wir betrachten das Potentialmodell

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{falls } x < 0, \\ 0 & \text{falls } 0 < x < a, \\ V & \text{falls } a < x < a + d, \\ 0 & \text{falls } x > a + d, \end{cases}$$

siehe Abbildung 6.5. Zur Anfangszeit $t = 0$ sei nun ein Teilchen mit „Energie“ $E < V$

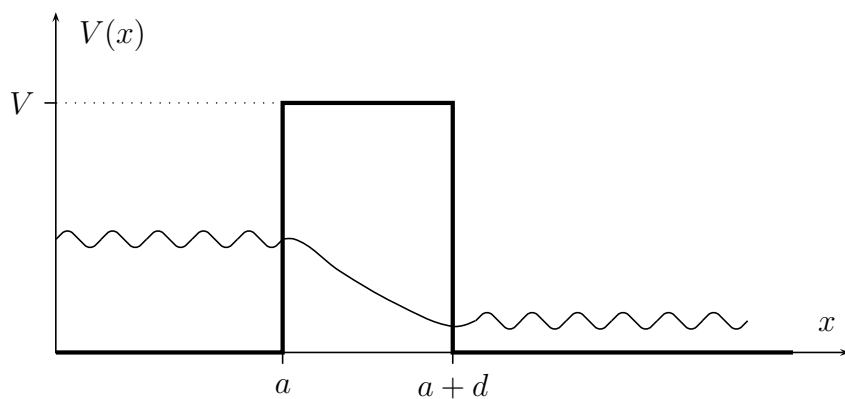


Abbildung 6.5: Ein Potentialmodell für den α -Zerfall.

im Topf $0 < x < a$. Dieses kann durch die Mauer zwischen a und $a + d$ der Höhe V durchtunneln und die Wellenfunktion im Topf wird langsam abnehmen. Das Verhältnis der Amplitudenquadrate bei $x = a$ und $x = a + d$ wird für große $a\sqrt{2m(V-E)}/\hbar$ etwa

$$T(E) \sim e^{-2d\sqrt{2m(V-E)}/\hbar} \quad (6.33)$$

sein. Klassisch würden wir sagen, dass jedesmal, wenn ein Teilchen gegen die Schwelle anrennt, es mit der Wahrscheinlichkeit T durchkommt und mit der Wahrscheinlichkeit $1 - T$ reflektiert wird. Wie oft rennt das Teilchen gegen den Wall an? Im halbklassischen Bild können wir dies leicht beantworten: Die kinetische Energie im tiefsten Topfzustand ist $E_{\text{kin}} = \hbar^2/8ma^2$, also ist die Geschwindigkeit $v = \hbar/2ma$. Der Graben der Breite a wird also pro Zeiteinheit $2ma^2/\hbar$ -mal durchquert. Das Reziproke davon gibt an, wie oft in der Sekunde das Teilchen anrennt

$$\nu_0 \sim \frac{\hbar}{2ma^2}. \quad (6.34)$$

Sitzen nun N Teilchen in Potentialtöpfen der diskutierten Art, entkommt davon innerhalb des nächsten Zeitintervalls dt eine Anzahl

$$dN = -\nu_0 T(E) N dt = -\frac{h}{2ma^2} e^{-2d\sqrt{2m(V-E)}/\hbar} N dt. \quad (6.35)$$

Ein atomarer Potentialtopf hat Abmessungen von einigen Ångström und typische Wallhöhen von einigen eV. Für Elektronen ($m = 0.9 \cdot 10^{-30}$ kg) wird für 1 Ångström und 1 eV der Exponent in (6.35) gleich -1 und der Faktor ν_0 etwa 10^{16} s^{-1} . Protonen und schwerere Teilchen haben sehr viel kleinere ν_0 und erst recht kleinere T . Für solche Teilchen sind nur wesentlich dünnere Wände durchlässig.

Die Möglichkeit zu tunnelt ist inhärent in die Schrödingergleichung eingebaut. Haben wir eine nichtverschwindende Amplitude in einem Gebiet, so setzt sich die Amplitude wegen der Stetigkeits- und Differenzierbarkeitsbedingung in das andere Gebiet fort. Mittels des Tunneleffekts kann man im nuklearen Bereich den α -Zerfall oder das relativ einfache Eindringen von geladenen Teilchen in Kerne verstehen; auch beim Herausreißen von Elektronen aus Molekülen oder Metalloberflächen durch elektrische Felder, beim Ladungsfluss zwischen zwei durch einen Isolator getrennte Metalle u.v.a. spielt der Tunneleffekt eine wichtige Rolle (Feldemission, Tunneldioden, ...).

6.5 Resonanzen

Die gebundenen Eigenzustände im *Potentialtopf*

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x < -a \\ -V & \text{falls } -a < x < a \\ 0 & \text{falls } x > a, \end{cases} \quad (6.36)$$

haben negative Energien zwischen 0 und $-V$ und sind entweder gerade oder ungerade Funktionen, wie wir später sehen werden. Die geraden Eigenfunktionen haben die Form

$$\psi(x) = \begin{cases} \alpha \cos \frac{qx}{\hbar} & \text{im Wall} \\ \gamma e^{-kx} & \text{falls } x > a \\ \gamma e^{kx} & \text{falls } x < -a \end{cases} \quad (6.37)$$

und die ungeraden Eigenfunktionen

$$\psi(x) = \begin{cases} \alpha \sin \frac{qx}{\hbar} & \text{im Wall} \\ \gamma e^{-kx} & \text{falls } x > a \\ -\gamma e^{kx} & \text{falls } x < -a, \end{cases} \quad (6.38)$$

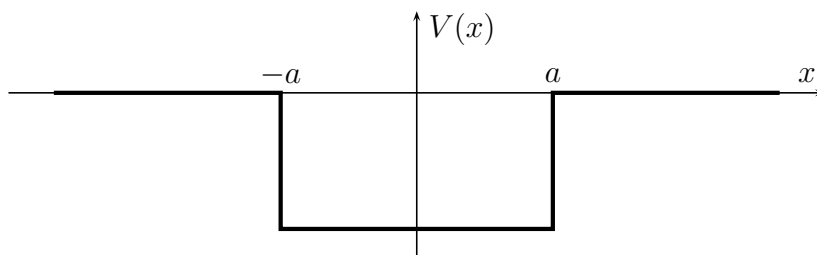


Abbildung 6.6: Gebundene Zustände und Resonanzen im Potentialtopf.

wobei

$$q = \sqrt{2m(E + V)} \quad \text{und} \quad \hbar k = \sqrt{-2mE}$$

gesetzt wurden. Stetigkeit und Differenzierbarkeit implizieren

$$q \tan \frac{qa}{\hbar} = \hbar k \quad \text{bzw.} \quad q \cot \frac{qa}{\hbar} = -\hbar k, \quad (6.39)$$

je nachdem, ob die Eigenfunktionen gerade oder ungerade sind. Für sehr kleine V gibt es nur einen gebundenen Zustand, den geraden Grundzustand. Erhöht man V , dann taucht ein zweiter gebundener Zustand auf, der ungerade ist. Erhöht man V weiter, so findet man eine zunehmende Zahl gebundener Zustände, abwechselnd gerade und ungerade.

Nach der endlichen Anzahl gebundener Zustände wollen wir uns nun mit den ungebundenen Zuständen mit positiven Energien beschäftigen. Die Zustände *positiver Energie* sollen wieder von links einlaufende Teilchen beschreiben, die teilweise reflektiert, teilweise transmittiert werden. Derartige Streulösungen haben die Form

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \alpha e^{ipx/\hbar} + \beta e^{-ipx/\hbar} & \text{falls } x < -a \\ \gamma e^{iqx/\hbar} + \delta e^{-iqx/\hbar} & \text{falls } -a < x < a \\ \alpha S(E) e^{ip(x-a)/\hbar} & \text{falls } x > a \end{cases} \quad (6.40)$$

wobei $q = \sqrt{2m(E + V)}$ und $S(E)$ die *Transmissionsamplitude* ist. Stetigkeit und Differenzierbarkeit implizieren

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{\alpha} &= \frac{i}{2} \left(\frac{q}{p} - \frac{p}{q} \right) e^{-i2pa/\hbar} S(E) \sin \frac{2aq}{\hbar} \\ \frac{\gamma}{\alpha} &= \frac{1}{2} \left(\frac{p}{q} + 1 \right) e^{-ia(p+q)/\hbar} S(E) \\ \frac{\delta}{\alpha} &= \frac{1}{2} \left(\frac{p}{q} - 1 \right) e^{ia(q-p)/\hbar} S(E) \end{aligned} \quad (6.41)$$

mit Transmissionsamplitude

$$S(E) = \left(\cos \frac{2aq}{\hbar} - \frac{i}{2} \left(\frac{p}{q} + \frac{q}{p} \right) \sin \frac{2aq}{\hbar} \right)^{-1}. \quad (6.42)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist dann

$$T(E) = |S(E)|^2 = \left(1 + \frac{V^2}{4E(V+E)} \sin^2(2aq/\hbar) \right)^{-1}. \quad (6.43)$$

Für

$$\sin(2aq/\hbar) = 0 \iff E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} - V > 0, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.44)$$

wird das Potential vollständig transparent. Gleichzeitig verschwindet β und es gibt keine Reflektion, wie durch die Stromerhaltung verlangt wird. Die Maxima von T heißen *Resonanzen*, siehe Abb. 6.7. Die eben diskutierte Resonanzerscheinung tritt in der mikro-

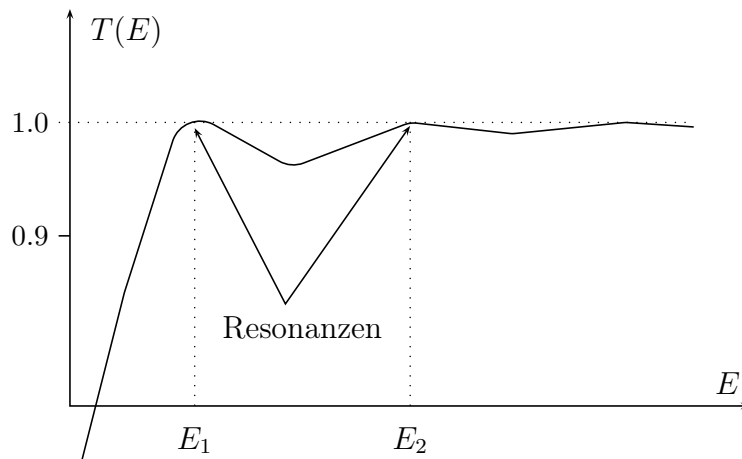


Abbildung 6.7: Resonanzen bei der Streuung am Potentialtopf.

skopischen Physik häufig auf. Streuresonanzen zeigen sich auch bei anderen Formen des Potentials, falls dieses in einem bestimmten Raumbereich stark anziehend wird.

6.5.1 Analytische Eigenschaften von $S(E)$

$S(E)$ in (6.42) hat *Pole*, wenn

$$\cos \frac{2aq}{\hbar} = \frac{i}{2} \left(\frac{p}{q} + \frac{q}{p} \right) \sin \frac{2aq}{\hbar} \quad (6.45)$$

gilt. Diese Gleichung hat nur Lösungen für imaginäre p . Ist der Imaginärteil von p positiv, so fallen die transmittierte und reflektierte „Welle“ exponentiell ab. Weiterhin muss wegen (6.41) der Koeffizient α verschwinden (sonst würden γ und δ beide unendlich sein). Also gibt es keine exponentiell anwachsende „einlaufende Welle“. Natürlich propagieren die exponentiell abfallenden transmittierten und reflektierten Anteile der Lösungen nicht und die Bedingung $S = \infty$ ist genau die Bedingung dafür, dass die Lösungen gebundene Zustände beschreiben. Davon wollen wir uns nun auch formelmäßig überzeugen. Wegen $\tan 2x = 2(\cot x - \tan x)^{-1}$ ist die Polbedingung äquivalent zu

$$\cot \frac{aq}{\hbar} - \tan \frac{aq}{\hbar} = \frac{ip}{q} - \frac{q}{ip} \quad (6.46)$$

und hat die Lösungen

$$q \cot \frac{aq}{\hbar} = ip \quad \text{bzw.} \quad q \tan \frac{aq}{\hbar} = -ip. \quad (6.47)$$

Vergleichen wir mit unserem früheren Resultat (6.39) für die gebundenen Zustände im Topf, so sehen wir, dass dies gerade die Bedingungen für die möglichen Energien der gebundenen Zustände sind (setze $p = i\hbar k$). Deshalb sind die *Polstellen* der Transmissions- oder Streuamplitude $S(E)$ die Energien der gebundenen Zustände.

6.6 Zerfallsbreiten

Wir untersuchen nun die Streuamplitude in der Nähe einer Resonanz mit Energie $E_0 > 0$. Nach (6.44) ist $\tan(2aq/\hbar) = 0$ und in erster Ordnung in $E - E_0$ gilt

$$\left(\frac{p}{q} + \frac{q}{p}\right) \tan \frac{2aq}{\hbar} = \left(\left(\frac{p}{q} + \frac{q}{p}\right) \frac{1}{\hbar} \frac{d(2aq)}{dE}\right) \Big|_{E_0} (E - E_0) \equiv \frac{4}{\Gamma} (E - E_0). \quad (6.48)$$

Damit hat $S(E)$ in der Nähe der Resonanzenergie die Form

$$S(E) \sim \frac{1}{\cos(2aq/\hbar)} \frac{1}{1 - \frac{2i}{\Gamma}(E - E_0)} \sim \frac{i\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2}. \quad (6.49)$$

Die Transmissionsamplitude hat einen Pol bei $E = E_0 - i\Gamma/2$. Der Realteil der Polstelle ist gleich der Resonanzenergie. Die Amplitude ist eine Funktion von \sqrt{E} . Mit $E = |E|e^{2\pi i\phi}$ ist $\sqrt{E} = \sqrt{|E|}e^{\pi i\phi}$ keine einfachwertige Funktion über der Energieebene. Wenn man \sqrt{E} um den Ursprung der komplexen Ebene fortsetzt und nach einem Umlauf zur selben Energie zurückkehrt, dann geht \sqrt{E} in $-\sqrt{E}$ über. \sqrt{E} ist also nicht einfachwertig, und wir wählen den Schnitt gerade unterhalb der positiven reellen Achse. Damit hat $S(E)$ längs

des Schnittes ein Unstetigkeitsstelle. Mathematisch gesehen ist $S(E)$ eine Funktion auf der zweiblättrigen Riemannschen Fläche über der Energieebene. Der Pol bei $E = E_0 - i\Gamma/2$ ist ein Pol der analytischen Fortsetzung von $S(E)$ von oberhalb nach unterhalb der positiven reellen Achse. Der Pol ist damit auf dem zweiten Riemannschen Blatt von $S(E)$. Wir fassen zusammen:

- Die Energien der gebundenen Zustände sind die Polstellen von $S(E)$ auf der negativen reellen Achse.
- Die Resonanzen sind da, wo $S(E)$ auf der reellen Achse Maxima hat.
- Alternativ gehören zu den Resonanzen Pole von $S(E)$ unterhalb der reellen Achse auf dem zweiten Riemannschen Blatt.

Diese Eigenschaften sind nicht spezifisch für den Potentialtopf. Es sind allgemeine Eigenschaften von Transmissionsproblemen in einer Dimension und Streuproblemen in drei Dimensionen.

Wir schreiben nun $S(E)$ mit Hilfe der *Phasenverschiebung* δ gemäß

$$S(E) = e^{i\delta(E)} |T(E)|^{1/2}. \quad (6.50)$$

Mit (6.42) findet man für die Phasenverschiebung bei Streuung am Potentialtopf

$$\tan \delta(E) = \frac{1}{2} \left(\frac{p}{q} + \frac{q}{p} \right) \tan \frac{2aq}{\hbar}. \quad (6.51)$$

Mit (6.48) ergibt sich dann

$$\delta(E) \sim \arctan \left(\frac{2}{\Gamma} (E - E_0) \right). \quad (6.52)$$

Wir sehen, dass sich die Phasenverschiebung in der Nähe einer Resonanz schnell ändert.

Physikalisch ist eine Resonanz beinahe ein gebundener Zustand. Schießen wir ein Teilchen mit Resonanzenergie von großer Entfernung auf das Potential, dann wird es im Topf oft hin- und herlaufen, ähnlich einem gebundenen Teilchen, bis es schließlich aufgrund seiner positiven Energie dem Potential entkommt. Man kann zeigen, dass \hbar/Γ die *Lebensdauer* des Zustands ist.

6.7 Numerische Lösung der stationären Gleichung

Zur numerischen Lösung der Schrödingergleichung (6.11) bringen wir diese zuerst in eine „dimensionslose“ Form. Dazu reskalieren wir die Ortskoordinate mit einer Länge x_0 und erhalten

$$\frac{d^2}{d(x/x_0)^2} \psi(x) + \frac{2mx_0^2}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0.$$

Messen wir x in Einheiten von x_0 und bezeichnen die Koordinate in diesem Einheitensystem wieder mit x , so folgt

$$\psi''(x) + F(x)\psi(x) = 0, \quad F(x) = \frac{2mx_0^2}{\hbar^2} (E - V(x_0x)). \quad (6.53)$$

Zum Beispiel, für den *anharmonischen Oszillator* mit Potential

$$V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda x^4 \quad (6.54)$$

bietet sich die Längeneinheit $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ als Maßstab an. Damit ergibt sich die dimensionslose Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} \psi'' + F\psi &= 0, & F(x) &= \frac{E}{E_0} - x^2 - \frac{\lambda}{\lambda_0} x^4 \\ E_0 &= \frac{\hbar\omega}{2}, & \lambda_0 &= \frac{m^2\omega^3}{2\hbar}. \end{aligned} \quad (6.55)$$

Die Hilfsfunktion $F(x)$ ist proportional zur kinetischen Energie und positiv in den klassisch zugänglichen Gebieten mit $E > V(x)$.

6.7.1 Numerov-Algorithmus und Schieß-Verfahren

Die Schrödingergleichung (6.53) ließe sich ohne großen Aufwand mit der Runge-Kutta-Methode lösen. Ein jedoch besonders auf die Schrödingergleichung abgestimmtes numerisches Verfahren stellt der sogenannte Numerov- oder Fox-Goodwin-Algorithmus dar, der sich durch Genauigkeit und dennoch hohe Effizienz auszeichnet. Auf Grund dieser Vorteile wird im folgenden Programm der Numerov-Algorithmus zur Lösung der Schrödingergleichung auf einem endlichen Intervall verwendet.

$$\begin{array}{ccccccc} & h & & h & & h & & h & & h & & h \\ | & | & | & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\ a=x_0 & x_1 & & x_2 & & & & & & & & b=x_N \end{array}$$

Wir unterteilen das Intervall $[a, b]$ in N Strecken gleicher Länge $h = (b - a)/N$. Die n -te Stützstelle ist $x_n = a + nh$, also $x_0 = a$, $x_1 = a + h, \dots, x_N = b$.

Wie bei jeder numerischen Integrationsroutine ersetzen wir Differentiale durch Differenzen und die Funktion $\psi(x)$ durch ihre Werte an den Stützstellen. Für $h \rightarrow 0$ sollen die Differenzenquotienten gegen die entsprechenden Differentialquotienten konvergieren. Der gesuchte numerische Algorithmus zur Lösung der diskretisierten Schrödingergleichung soll eine zweigliedrige Iteration sein, die ausgehend von den Startwerten $\psi(x_0)$ und $\psi(x_1)$ alle weiteren Werte $\psi(x_n)$ der gesuchten Lösung $\psi(x)$ liefert. Nun wird die Wellenfunktion an den Orten $x \pm h$ in eine Taylorreihe nach h entwickelt,

$$\begin{aligned} \psi(x+h) &= \psi(x) + h\psi'(x) + \frac{h^2}{2}\psi''(x) + \frac{h^3}{6}\psi'''(x) + \frac{h^4}{24}\psi''''(x) + \dots, \\ \psi(x-h) &= \psi(x) - h\psi'(x) + \frac{h^2}{2}\psi''(x) - \frac{h^3}{6}\psi'''(x) + \frac{h^4}{24}\psi''''(x) + \dots \end{aligned}$$

Für die Summe ergibt sich

$$\psi(x+h) + \psi(x-h) = 2\psi(x) + h^2\psi''(x) + \frac{h^4}{12}\psi''''(x) + \dots, \quad (6.56)$$

was uns erlaubt, $\psi(x+h)$ bis zur Ordnung $O(h^6)$ aus den Daten bei x und $x-h$ zu berechnen. Da ψ die Schrödingergleichung erfüllen soll, dürfen wir $\psi''(x)$ durch $-F(x)\psi(x)$ ersetzen. Wir müssen noch einen geeigneten Ausdruck für $\psi''''(x)$ finden. Dazu benutzen wir nochmals (6.56), allerdings ohne den letzten Term der Ordnung $O(h^4)$ und angewandt auf $F\psi$ in

$$\begin{aligned} \psi''''(x) &\stackrel{(6.55)}{=} -(F(x)\psi(x))'' \\ &= -\frac{F(x+h)\psi(x+h) - 2F(x)\psi(x) + F(x-h)\psi(x-h)}{h^2} + O(h^2). \end{aligned} \quad (6.57)$$

Durch Einsetzen in (6.56) ergibt sich die zweigliedrige Rekursionsformel

$$\begin{aligned} \psi(x+h) &= \frac{1}{c(x+h)}(a(x)\psi(x) - c(x-h)\psi(x-h)) \\ c(x) &= 1 + \frac{h^2}{12}F(x), \quad a(x) = 2 - \frac{5h^2}{6}F(x). \end{aligned} \quad (6.58)$$

Wir haben mit dem Numerov-Algorithmus einen Algorithmus gefunden, der es ermöglicht, die Wellenfunktion $\psi(x)$ für eine beliebige Energie E und ein beliebiges Potential

$V(x)$ numerisch zu berechnen. Die erhaltene Wellenfunktion genügt den Randbedingungen jedoch meistens nicht. Zwei Arten von Randbedingungen können numerisch leicht implementiert werden:

1. Für ein im Intervall $[-L, L]$ eingesperartes Teilchen muß die Wellenfunktion bei $\pm L$ verschwinden. Wir können bei der Integration mit dem Numerov-Verfahren die Bedingung $\psi(-L) = 0$, ergänzt durch $\psi(-L + h) = h$, stellen und den Wert der Funktion bei L berechnen. Wegen der Linearität der Schrödingergleichung ist dabei der Wert von $\psi(-L + h)$ nicht von Bedeutung, solange er nicht Null ist.
2. Für ein gerades Potential sind die Eigenfunktionen entweder gerade oder ungerade und es genügt, sie auf der positiven Halbachse zu berechnen. Wir integrieren dann von $x = 0$ bis zum rechten Intervallende. Für gerade Funktionen können wir mit $\psi(-h/2) = \psi(h/2) = 1$ starten und für ungerade Funktionen mit $\psi(h/2) = -\psi(-h/2) = h/2$.

Die Funktionsweise der *Shooting-* oder *Schiess-Methode* ist wie folgt: Wenn für ein gerades Potential die Startwerte bei $x = 0$ gewählt wurden, also $\psi(-h/2) = \psi(h/2) \neq 0$ für gerade Lösungen oder $\psi(h/2) = -\psi(-h/2) \neq 0$ für ungerade Lösungen, muss die Energie E so lange ausprobiert werden, d.h. es müssen so viele „Probeschüsse“ abgefeuert werden, bis $\psi(x)$ für L gegen Null strebt. Dabei kann L endlich oder unendlich sein. Bei einem Fehlschuss wächst oder fällt $\psi(x)$ für grosse x exponentiell. Betrachtet man $\psi(x)$ für große x (oder $x = L$ für endliches L) bei verschiedenen Energien E , so ändert $\psi(x)$ das Vorzeichen, wenn E einen Energie-Eigenwert E_n überstreicht. Bei einem Vorzeichenwechsel ändert die Knotenzahl um Eins und deshalb ist die Anzahl Vorzeichenwechsel gleich der Knotenzahl. Nach dem Knotensatz steigt also die Anzahl Vorzeichenwechsel mit der Energie. Demnach muss zunächst nach zwei Energie-Eigenwerten gesucht werden, deren Knotenzahl sich um genau 1 unterscheiden. Zwischen diesen beiden Energie-Werten befindet sich genau *ein* Energie-Eigenwert E_n , der durch das Bisektionsverfahren beliebig genau angenähert werden kann. Durch wiederholtes Anwenden dieser Methode lassen sich alle gewünschten Energie-Eigenwerte E_n berechnen.

Das folgende einfache **Matlab-Octave**-Programm¹ löst die Schrödingergleichung für den anharmonischen Oszillator. Das Potential $V = x^2 + \lambda x^4$ wurde als Funktion im File `pot.m` definiert,

```
function V=pot(lam,x);
V=x.*x;
V=V++lam*V.*V;
endfunction
```

¹Ich benutzte den Matlab-Clone Octave

Als Input wird die Kopplungskonstante λ und der Vektor x der Stützpunkte erwartet, $x=(x[1], x[2], x[3], \dots) = \frac{1}{2}[-h, h, 3h, 5h, \dots]$. Die Funktion wird im Skript `schroed.m` (siehe unten) aufgerufen. Dieses erfragt die Schrittweite, die dimensionslose Kopplungskonstante λ und einen Schätzwert für die Energie. Die entsprechende Lösung der Differentialgleichung wird geplottet. Als Anfangsdaten werden im Programm

$$\psi(-h/2) = \psi(h/2) = 1$$

gewählt (der Wellenfunktion entspricht im Programm der Vektor `wfu`). Das Programm berechnet gerade Lösungen, also Lösungen mit $\psi(x) = \psi(-x)$. Um die ungeraden Lösungen zu gewinnen, sollte man das Programm abändern und zum Beispiel `-wfu(1)=wfu(2)=h/2` wählen. Das Programm enthält als wichtige Variablen die Schrittweite `h`, die Intervalllänge `ILaenge`, die Kopplung λ und die Energie `E`. Nach Abfrage der Parameter wird nach dem ersten Plot die gewünschte Änderung der Energie abgefragt. Will man die Energie erniedrigen, so gibt man ein negatives ΔE ein, will man sie erhöhen, ein positives.

```
% schroed.m: Schiessverfahren fuer anharmonischen Oszillator.
% Ruft Funktion pot.m auf. Es werden die Schrittweite,
% die Kopplung lambda und anfaengliche Energie abgefragt.
% Es wird mit dem Numerov-Verfahren von 0 bis 5 integriert.
h=input("Schrittweite (typisch 0.001) ");
lam=input("gebe lambda ein ");
ILaenge=5.0;n=ceil(ILaenge/h+1);
wfu=ones(1,n); zero=zeros(1,n);
x=linspace(-h/2,ILaenge-h/2,n);
gset xrange [0:5]; gset yrange [-2:2];
h1=h*h/12;h2=5*h*h/6;
fh=pot(lam,x);
ch=1-h1*fh;bh=shift(ch,+1);ah=2+h2*fh;
E=input("Energie eingeben ");
do
c=h1*E+shift(ch,-1); a=ah-h2*E; a=a./c; b=bh+h1*E; b=b./c;
for k=2:n-1
wfu(k+1)=a(k).*wfu(k)-b(k).*wfu(k-1);
endfor
d1=5*ones(1,length(wfu)); d2=min(wfu,d1); d3=max(d2,-d1);
plot(x',d3,zero');
dE=input("Aenderung von E ");
E=E+dE; E
```

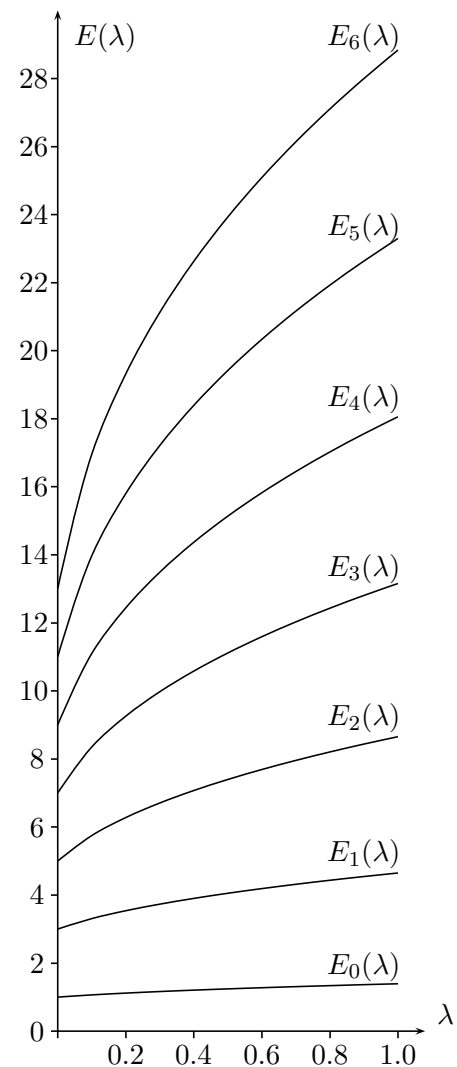
t=(dE==0);
until (t==1)

Die folgende Tabelle enthält die sieben tiefsten Eigenwerte des anharmonischen Oszillators für verschiedene Werte von λ . Die entsprechenden Kurven $E_n(\lambda)$ sind rechts geplottet. Für den harmonischen Oszillator mit $\lambda = 0$ ergeben sich für die Energie-Eigenwerte in Einheiten $\hbar\omega/2$ die Werte $E_n = 1 + 2n$. Wir werden sie im folgenden Kapitel mit rein algebraischen Methoden berechnen.

λ	0	0.1	0.2	0.3
E_0	1.000	1.065	1.118	1.164
E_1	3.000	3.307	3.539	3.732
E_2	5.000	5.748	6.277	6.705
E_3	7.000	8.352	9.257	9.975
E_4	9.000	11.098	12.440	13.488
E_5	11.000	13.969	15.799	17.212
E_6	13.000	16.954	19.315	21.123

λ	0.4	0.5	0.6	0.7
E_0	1.205	1.242	1.276	1.308
E_1	3.901	4.052	4.189	4.316
E_2	7.072	7.396	7.689	7.957
E_3	10.582	11.114	11.592	12.028
E_4	14.368	15.136	15.823	16.447
E_5	18.392	19.417	20.332	21.162
E_6	22.625	23.928	25.087	26.138

λ	0.8	0.9	1.0	10
E_0	1.337	1.366	1.392	2.449
E_1	4.434	4.544	4.648	8.598
E_2	8.205	8.437	8.654	16.634
E_3	12.430	12.805	13.156	25.804
E_4	17.022	17.556	18.056	35.882
E_5	21.925	22.633	23.296	46.725
E_6	27.103	27.997	28.834	58.237



6.7.2 Matrizenmechanik auf dem Computer

Wir wollen annehmen, das Intervall I sei endlich. Diese Annahme darf in guter Näherung auch für Systeme auf \mathbb{R} mit $\lim_{|x| \rightarrow \infty} V(x) = \infty$ gemacht werden, da für $E < V(x)$ die Eigenzustände exponentiell abfallen. Es sollte deshalb zu vernachlässigbaren Fehlern führen, wenn wir künstliche Ränder bei genügend großem Abstand vom Ursprung einführen. Wählt man angepasste Einheiten, so bedeutet dies

$$I = [a, a + L] \quad \text{mit} \quad |I| = L \gg 1.$$

Wir diskretisieren dieses Intervall mit einer Schrittweite h , die fein genug sein muß, um Strukturen in den vorkommenden Wellenfunktionen auflösen zu können. Bei Wahl von natürlichen Einheiten heißt das $h \ll 1$. Erhöht man die Energie, so muß man unter Umständen L vergrößern, da die Eigenfunktionen weniger lokalisiert sind, und h verkleinern, da ψ kürzere Wellenlängen enthält.

Wir führen nun die äquidistanten Stützstellen²

$$x_k = a + kh, \quad k = 1, \dots, N, \quad h = \frac{L}{N} \quad (6.59)$$

ein, und ersetzen Wellenfunktionen durch Vektoren der Länge N mit komplexen Komponenten $\psi_k = \psi(x_k)$, $k = 1, \dots, N$. Der Einfachheit wegen wählen wir periodische Randbedingungen und identifizieren die Stützstellen x_k und x_{N+k} . Der Hilbertraum ist isomorph zu \mathbb{C}^N , versehen mit dem Skalarprodukt,

$$(\phi, \psi) = \sum_{k=1}^N \bar{\phi}_k \psi_k, \quad \{\phi_k\}, \{\psi_k\} \in \mathbb{C}^N = \mathcal{H}. \quad (6.60)$$

Für eine auf Eins normierte Wellenfunktion interpretieren wir $|\psi_k|^2$ als Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen am Gitterpunkt x_k zu finden. Entsprechend ist der Erwartungswert des Ortsoperators

$$\langle \hat{x} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \sum x_k |\psi_k|^2 \equiv \sum_{kk'} \bar{\psi}_k x_{kk'} \psi_{k'}. \quad (6.61)$$

Wie erwartet ist der Ortsoperator in der Ortsdarstellung diagonal,

$$x_{kk'} = x_k \delta_{kk'}, \quad (6.62)$$

und die Matrixelemente von \hat{x} verschwinden für $k \neq k'$. Um zu einer Darstellung des

²Wir folgen hier teilweise der Vorlesung *Computational Physics I* von U. Wolf.

Impulsoperators zu gelangen, wechseln wir mit Hilfe der diskreten Fourier-Transformation in den Impulsraum mit Wellenfunktionen $\tilde{\psi}(p_\ell) \equiv \tilde{\psi}_\ell$ wie folgt

$$\tilde{\psi}_\ell = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N e^{-ip_\ell x_k} \psi_k, \quad p_\ell = \frac{2\pi}{L} \left(\ell - \frac{N+1}{2} \right), \quad \ell = 1, 2, \dots, N. \quad (6.63)$$

Die Verschiebung $(N+1)/2$ wurde so gewählt, dass die p_ℓ symmetrisch um den Ursprung liegen. Damit ψ_k periodisch ist muss N *ungerade* sein. Die Rücktransformation lautet

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell=1}^N e^{ip_\ell x_k} \tilde{\psi}_\ell, \quad x_k = a + kh, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (6.64)$$

Mit ψ ist auch $\tilde{\psi}$ auf Eins normiert und wir können $|\tilde{\psi}_\ell|^2$ als Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Impulses p_ℓ interpretieren. Dann ergibt sich für den Erwartungswert von $f(\hat{p})$

$$\begin{aligned} \langle f(\hat{p}) \rangle_\psi &= \sum_\ell f(p_\ell) |\tilde{\psi}_\ell|^2 = \frac{1}{N} \sum_\ell \sum_{kk'} e^{ip_\ell x_k - ip_\ell x_{k'}} f(p_\ell) \bar{\psi}_k \psi_{k'} = \sum_{kk'} \bar{\psi}_k f(p)_{kk'} \psi_{k'} \\ \text{mit } f(p)_{kk'} &= \frac{1}{N} \sum_\ell e^{ip_\ell (x_k - x_{k'})} f(p_\ell). \end{aligned} \quad (6.65)$$

Im Gegensatz zum Ortsoperator hat, wie erwartet, der Impulsoperators in der Ortsdarstellung nicht-diagonale Matricelemente $p_{kk'}$. Mit Hilfe der erzeugenden Funktion

$$Z(x) = \sum_{\ell=1}^N e^{iLp_\ell x} = \frac{\sin \pi N x}{\sin \pi x}$$

können die Matricelemente bestimmt werden,

$$f(p)_{kk'} = \frac{1}{N} f \left(\frac{1}{iL} \frac{d}{dx} \right) Z(x) \Big|_{x=(k-k')/N}$$

Insbesondere findet man folgende Matricelemente für \hat{p}

$$\begin{aligned} p_{kk'} &= 0 & \text{für } k &= k' \\ &= \frac{\pi}{iL} (-)^{k-k'} \frac{1}{\sin t_{kk'}} & \text{für } k &\neq k' \end{aligned} \quad (6.66)$$

und folgende für \hat{p}^2 ,

$$\begin{aligned} p_{kk'}^2 &= \frac{\pi^2}{L^2} \frac{N^2 - 1}{3} && \text{für } k = k' \\ &= \frac{2\pi^2}{L^2} (-)^{k-k'} \frac{\cos t_{kk'}}{\sin^2 t_{kk'}} && \text{für } k \neq k'. \end{aligned} \quad (6.67)$$

wobei wir $t_{kk'} = \pi(k - k')/N$ definiert haben. Nachdem wir die Matrixdarstellungen von \hat{x} und \hat{p}^2 gefunden haben, können wir Systeme vom Typ

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(\hat{x})$$

untersuchen. Dabei ist $V(x)$ ein Potential, dass für große $|x|$ gegen unendlich streben soll. Wie weiter oben wählen wir Einheiten, für welche die zeitunabhängige Schrödingergleichung die dimensionslose Form

$$\hat{H}\psi \equiv \hat{p}^2\psi + V(\hat{x})\psi = E\psi \quad (6.68)$$

annimmt. Für den anharmonischen Oszillator mit $V = x^2 + \lambda x^4$ hat \hat{H} die Matrixelemente

$$H_{kk'} = p_{kk'}^2 + (x_k^2 + \lambda x_k^4) \delta_{kk'} \quad (6.69)$$

mit den Matrixelementen $p_{kk'}^2$ aus (6.66).

Das folgende **Matlab-Octave**-Programm **Hmatrix.m** setzt die Geometrie und berechnet die Eigenwerte von $(H_{kk'})$ für den anharmonischen Oszillator. Die Funktion wird mit

$$[H, x] = \text{Hmatrix}(a, N, \text{lambda})$$

aufgerufen. Die Ausgangsmatrix H enthält die Hamilton-Matrix für den anharmonischen Oszillator mit Kopplungskonstante λ . Der Ausgangsvektor x enthält die Stützstellen für die gewählte Diskretisierung des Intervalls $[-L/2, L/2]$ mit N Stützstellen. Die Eigenwerte kann man mit der **Matlab-Octave**-Funktion **eig(H)** auslesen. Um die Genauigkeit der Resultate zu prüfen, sollte man für ein festes λ die Diskretisierung variieren.

```
function [H,x]=Hmatrix(L,N,lam);
# file Hmatrix.m
# Diskretisierung des Intervalls [-L/2,L/2] in N
# Intervalle und Berechnung der Energiematrizen
# fuer den anharmonischen Oszillator x^2 + lam x^4
# Aufruf ([H, x])=Hmatrix(L,N,lam)
```

```

ks=linspace(1,N-1,N-1);
if (rem(N,2)==0)
    disp( 'N must be odd! ');
    break;
endif;
hilf1=pi/N; t=hilf1*ks; hilf2=pi/L;
#
t1=hilf2*(-1).^ks./sin(t);
t2=toeplitz([0,t1],[0,-t1]);
Hh=-t2*t2;
#
kl=[ks,N];
h=L/N;
x=-L/2+h*(kl-1/2);
[w]=pot(lam,x);
H=Hh+diag(w);
[(kl-1)',eig(H)]
endfunction

```

Für ein Intervall $[-10, 10]$ und $N = 101$ Stützstellen erhält man bereits die tiefsten 20 Energieeigenwerte des harmonischen und anharmonischen Oszillators mit $\lambda = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ und 1.0 mit einer relativen Genauigkeit von etwa 10^{-6} . In der folgenden Tabelle habe ich die tiefsten 20 Eigenwerte von H tabelliert.

λ	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
E_0	1.0000	1.1183	1.2048	1.2760	1.3375	1.3924
E_1	3.0000	3.5390	3.9011	4.1893	4.4339	4.6488
E_2	5.0000	6.2772	7.0726	7.6896	8.2057	8.6550
E_3	7.0000	9.2578	10.5825	11.5931	12.4312	13.1568
E_4	9.0000	12.4406	14.3689	15.8235	17.0228	18.0576
E_5	11.0000	15.7995	18.3927	20.3330	21.9263	23.2974
E_6	13.0000	19.3157	22.6265	25.0885	27.1041	28.8353
E_7	15.0000	22.9746	27.0498	30.0655	32.5285	34.6408
E_8	17.0000	26.7649	31.6466	35.2449	38.1778	40.6904
E_9	19.0000	30.6773	36.4040	40.6111	44.0349	46.9650

E_{10}	21.0000	34.7038	41.3110	46.1515	50.0853	53.4491
E_{11}	23.0000	38.8379	46.3587	51.8552	56.3170	60.1295
E_{12}	25.0000	43.0737	51.5392	57.7131	62.7196	66.9950
E_{13}	27.0000	47.4064	56.8456	63.7171	69.2843	74.0359
E_{14}	29.0000	51.8313	62.2721	69.8601	76.0031	81.2435
E_{15}	31.0000	56.3446	67.8132	76.1360	82.8690	88.6103
E_{16}	33.0000	60.9428	73.4643	82.5392	89.8759	96.1296
E_{17}	35.0000	65.6225	79.2210	89.0645	97.0181	103.7953
E_{18}	37.0000	70.3809	85.0794	95.7076	104.2907	111.6018
E_{19}	39.0000	75.2153	91.0360	102.4642	111.6888	119.5442

Die tiefsten 20 Eigenwerte von Oszillatoren

Das folgende **Matlab-Octave**-Skript `eigvekt.m` plottet die Eigenfunktion $\psi_n(x)$. Es verlangt als Eingabe die Nummer des Eigenwertes. Der Grundzustand hat die Nummer 1, der erste angeregte Zustand die Nummer 2 usw. Danach wird die Kopplungskonstante λ des anharmonischen Oszillators abgefragt.

```
# eigvekt.m: plottet die Eingenfunktionen
# des anharmonischen Oszillators. Die
# Funktion Hmatrix wird aufgerufen
#
closeplot;
L=input("Intervall-Laege L = ");
N=input("Anzahl Stuetzstellen N = ");
lam=input("Kopplungskonstante lam = ");
[H,x]=Hmatrix(L,N,lam);
[v,d]=eig(H);
# v enthaelt die Eigenvektoren
n=1;
grid;
while(n>0)
n=input("Eigenfunktion zu wievielten Eigenwert (Beenden = 0) ");
data=[x',v(:,n)]; plot [-L/2:L/2] data;
endwhile
```

Das folgende **Matlab-Octave**-Skript `eigwerte.m` plottet die Energie-Eigenwerte E_n . Es verlangt als Eingabe die Intervall-Länge L , die Anzahl Stützstellen N , den Kopplungsparameter λ und die Anzahl zu plottender Energieniveaus. Gibt man $n = 5$ ein, so werden

die Energie des Grundzustands und der ersten 4 angeregten Zustände angezeigt.

```
# eigwerte.m: plottet die Eigenfunktionen
# des anharmonischen Oszillators. Die
# Funktion Hmatrix wird aufgerufen
L=input("Intervall-Laenge L = ");
N=input("Anzahl Stuetzstellen N = ");
lam=input("Kopplungskonstante lam = ");
[H,y]=Hmatrix(L,N,lam);
[v,d]=eig(H);
# v enthaelt die Eigenvektoren
# d auf der Diagonalen die Eigenwerte
n=1;x=[0;1];
do
clearplot;
gset xrange [0:2];gset grid;gset nokey;
n=input("Wieviel Energien anzeigen (Exit = 0) = ");
hold on;
for i=1:n
y=[d(i,i);d(i,i)+0.001];
data=[x,y];gplot data;
endfor
until (n==0)
```

Kapitel 7

Der harmonische Oszillator

Das Einzige was Sie rechnen können, ist ein Kastenpotential, der Tunneleffekt, das Wasserstoffatom und vor allem der harmonische Oszillator. Wenn Sie so einen haben, freuen Sie sich. Wenn nicht, nähern Sie so lange, bis Sie einen haben.

aus: Die besten Sprüche von Professoren

In diesem Kapitel werden wir das nach dem freien Teilchen einfachste physikalische System, den *harmonischen Oszillator*, untersuchen. Ein gutes Verständnis des quantisierten Oszillators ist unabdingbar bei der Untersuchung von komplizierteren Quantensystemen. Viele Näherungen in der Festkörperphysik, Quantenfeldtheorie usw. beruhen in tiefster Ordnung auf der Lösung für den harmonischen Oszillator. Die Maxwellgleichungen im Vakuum führen nach einer Fouriertransformation auf ein System von unendlich vielen ungekoppelten harmonischen Oszillatoren.

Wir werden die Schrödingergleichung für den 3-dimensionalen Oszillator mit Masse m und Federkonstanten $m\omega_j^2$, $j = 1, 2, 3$, und Hamilton-Operator

$$H = \sum_{j=1}^3 H_j(p_j, x^j), \quad \text{mit} \quad H_j(p, x) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m}{2}\omega_j^2 x^2 \quad (7.1)$$

untersuchen. H ist zeitunabhängig und wir dürfen die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen abspalten,

$$\psi(t, \mathbf{x}) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\mathbf{x}). \quad (7.2)$$

Die zeitunabhängige Funktion $\psi(\mathbf{x})$ erfüllt die *stationäre* Schrödingergleichung

$$E\psi(\mathbf{x}) = H\psi(\mathbf{x}) = \sum_j H_j(p_j, x^j)\psi(\mathbf{x}) \quad (7.3)$$

mit Energie E . Bei der Lösung dieser *Eigenwertgleichung* fordern wir, dass $\psi(\mathbf{x})$ quadratintegrierbar ist. Nur quadratintegrierbare ψ beschreiben gebundene Zustände.

Der Hamiltonoperator ist die Summe von drei kommutierenden eindimensionalen Operatoren. Diese können gleichzeitig diagonalisiert werden. Es folgt, dass die Eigenfunktionen faktorisieren $\psi(\mathbf{x}) = \psi_1(x^1)\psi_2(x^2)\psi_3(x^3)$. Deshalb genügt es, die stationäre Schrödingergleichung für den *eindimensionalen* harmonischen Oszillator,

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \frac{m\omega^2}{2}x^2\psi(x),$$

zu lösen. Dies wird uns im nächsten Abschnitt mit algebraischen Methoden gelingen.

Aus Masse und Kreisfrequenz des Oszillators sowie der Naturkonstanten \hbar kann man eine Länge bilden,

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (7.4)$$

Misst man die Masse in Kilogramm und die Kreisfrequenz in Sekunden, dann ergibt sich

$$\alpha[\text{m}] \approx 10^{-17}(m\omega)^{-1/2}. \quad (7.5)$$

Selbst für makroskopische Oszillatoren ist α mikroskopisch klein.

7.1 Auf- und Absteigeoperatoren

Um fortzufahren, ist es hilfreich, den dimensionslosen *Absteigeoperator* a und sein Adjungiertes, den *Aufsteigeoperator* a^\dagger , einzuführen:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{\alpha} + \frac{i\alpha p}{\hbar} \right), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{\alpha} - \frac{i\alpha p}{\hbar} \right). \quad (7.6)$$

Oft nennt man a auch *Vernichtungsoperator* und a^\dagger *Erzeugungsoperator*. Die Namen für diese Operatoren werden im Verlauf der folgenden Untersuchungen einen Sinn erhalten. Da Orts- und Impulsoperator nicht kommutieren, $[x, p] = i\hbar$, kommutieren auch Absteige-

und Aufsteigeoperator nicht:

$$[a, a^\dagger] = [\alpha x + i \frac{p}{2\hbar\alpha}, \alpha x - i \frac{p}{2\hbar\alpha}] = \frac{1}{2\hbar} (-i[x, p] + i[p, x]) = 1.$$

Natürlich vertauschen a und a^\dagger mit sich selbst. Wir fassen die wichtigen Vertauschungrelationen für Absteige- und Aufsteigeoperator zusammen,

$$[a, a] = [a^\dagger, a^\dagger] = 0 \quad , \quad [a, a^\dagger] = 1. \quad (7.7)$$

Da weiterhin

$$\begin{aligned} a^\dagger a &= \left(\alpha x - \frac{ip}{2\hbar\alpha} \right) \left(\alpha x + \frac{ip}{2\hbar\alpha} \right) = \alpha^2 x^2 + \frac{p^2}{(2\hbar\alpha)^2} + \frac{i}{2\hbar} [x, p] \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + \frac{1}{2m\omega\hbar} p^2 - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

gilt, kann der Hamilton-Operator durch $a^\dagger a$ ausgedrückt werden

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \equiv \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right). \quad (7.8)$$

Der Operator $N = a^\dagger a$ heißt *Besetzungszahloperator*. Offensichtlich ist er hermitisch und nicht-negativ,

$$0 \leq \langle a\psi | a\psi \rangle = \langle \psi | N | \psi \rangle.$$

Im folgenden werden wir die Eigenwerte und Eigenfunktionen von N , und damit auch von H , mit algebraischen Methoden bestimmen.

7.1.1 Energien und Eigenfunktionen

Wir wollen das Spektrum (die möglichen Eigenwerte E_n von H) nur mit Hilfe der algebraischen Beziehungen (7.7) und (7.8) finden, ohne dabei die spezielle Darstellung (7.6) zu benutzen. Löst man sich nämlich von dieser Darstellung, dann kann man die folgenden Resultate zum Beispiel auf die Erzeugung und Vernichtung von *Phononen* oder *Photonen* übertragen.

Der Zustand mit kleinster Energie, der *Grundzustand* des harmonischen Oszillators, muß offensichtlich minimales N haben. Nehmen wir nun an $|n\rangle$ sei Eigenzustand des hermiteschen und nicht-negativen Operators N ,

$$N|n\rangle = a_n|n\rangle, \quad \text{wobei} \quad a_n \geq 0 \quad \text{sein muß.}$$

Die Eigenwerte des Besetzungszahloperators N nennt man Besetzungszahlen. Also hat $|n\rangle$ die Besetzungszahl a_n . Wegen

$$\begin{aligned}[N, a^\dagger] &= a^\dagger a a^\dagger - a^\dagger a^\dagger a = a^\dagger [a, a^\dagger] = a^\dagger \\ [N, a] &= a^\dagger a a - a a^\dagger a = [a^\dagger, a] a = -a\end{aligned}\quad (7.9)$$

haben $a^\dagger|n\rangle$ und $a|n\rangle$ die Besetzungszahlen $a_n + 1$ und $a_n - 1$:

$$\begin{aligned}Na^\dagger|n\rangle &= a^\dagger(N+1)|n\rangle = (a_n+1)a^\dagger|n\rangle \\ Na|n\rangle &= a(N-1)|n\rangle = (a_n-1)a|n\rangle.\end{aligned}$$

a^\dagger erhöht und a erniedrigt die Besetzungszahl um Eins. Entsprechend findet man, dass $a^{\dagger p}$ die Besetzungszahl um p erhöht und a^p sie um p erniedrigt.

Wir wollen zuerst die Frage nach dem kleinsten Eigenwert von N beantworten. Wegen

$$\langle an|an\rangle = \langle n|N|n\rangle = a_n\langle n|n\rangle$$

ist für $a_n \neq 0$ mit $|n\rangle$ auch $a|n\rangle$ ungleich dem Nullvektor. Deshalb ist mit $a_n \neq 0$ auch $a_n - 1$ Eigenwert von N . Da die Eigenwerte von N aber nicht negativ sind, muß $a_n \in \mathbb{N}_0$ gelten und deshalb ist der kleinste Eigenwert von N gleich 0 ist. Der entsprechende Eigenvektor $|0\rangle$ wird von a annihilert,

$$N|0\rangle = 0 \iff a|0\rangle = 0. \quad (7.10)$$

Damit wäre gezeigt, dass $|n\rangle \sim a^{\dagger n}|0\rangle$ der Eigenzustand von N mit Besetzungszahl $a_n = n$ ist. Die Eigenwerte von N sind also die natürlichen Zahlen \mathbb{N}_0 .

Es habe nun $|n-1\rangle$ die Norm 1. Wir wollen den Koeffizienten β in $|n\rangle = \beta a^\dagger|n-1\rangle$ so bestimmen, dass auch $|n\rangle$ auf Eins normiert ist:

$$\begin{aligned}1 &\stackrel{!}{=} \langle n|n\rangle = |\beta|^2 \langle n-1|aa^\dagger|n-1\rangle \\ &= |\beta|^2 \langle n-1|(N+1)|n-1\rangle = n|\beta|^2.\end{aligned}$$

Ist der Grundzustand $|0\rangle$ auf Eins normiert, dann sind die angeregten Zustände

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} a^{\dagger 2}|n-2\rangle = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} a^{\dagger n}|0\rangle \quad (7.11)$$

ebenfalls auf Eins normiert. Insbesondere sind die Eigenwerte $n = 0, 1, 2, \dots$ von N *nach oben unbeschränkt*. Diese Eigenwerte können *nicht entartet* sein. Wäre n nämlich entartet,

so gäbe es mindestens zwei unabhängige Zustände

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} a^{\dagger n} |0\rangle \quad \text{und} \quad |\tilde{n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} a^{\dagger n} |\tilde{0}\rangle,$$

die aus zwei verschiedenen Zuständen mit Besetzungszahl 0 durch n -malige Wirkung des Erzeugungsoperators gewonnen würden. Wir haben aber bereits gezeigt, dass

$$a|0\rangle = 0 \quad \text{und} \quad a|\tilde{0}\rangle = 0$$

gelten muß. Wir werden unten beweisen, dass es nur *einen* Zustand $|0\rangle$ gibt, der von a annihilert wird. Also sind die Eigenwerte von N nicht entartet. Wir fassen zusammen:

- Die Eigenwerte von N sind $\{0, 1, 2, \dots\}$ und sie sind nicht entartet. Die zugehörigen orthonormierten Eigenfunktionen können nach (7.11) durch mehrfaches Anwenden von a^{\dagger} auf den Zustand $|0\rangle$ mit Besetzungszahl 0 erzeugt werden.

Mit dem Spektrum des Besetzungszahloperators kennen wir mit (7.8) auch die Energieeigenwerte

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad , \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (7.12)$$

Die Operatoren a^{\dagger} und a erhöhen und erniedrigen die Energie um je eine Einheit $\hbar\omega$. Das Spektrum des harmonischen Oszillators ist äquidistant und a^{\dagger} steigt im Spektrum auf und a steigt ab.

Zur expliziten Konstruktion der Eigenfunktion im Ortsraum, $\psi_n(x) = \langle x|n\rangle$ kehren wir zur Ortsdarstellung (7.6) für den Absteige- und Aufsteigeoperator zurück. In dieser Darstellung ist $p = \frac{\hbar}{i}\partial_x$ und die Gleichung $a\psi_0 = 0$ für den Grundzustand lautet

$$a\psi_0 = \left(\alpha x + \frac{1}{2\alpha}\partial_x\right)\psi_0 = 0.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung erster Ordnung ist eine Gaußsche Funktion

$$\psi_0(x) = \left(\frac{2\alpha^2}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha^2 x^2}, \quad \alpha^2 = \frac{m\omega}{2\hbar}, \quad (7.13)$$

und die Eindeutigkeit der Lösung impliziert, dass der Grundzustand $|0\rangle$ des harmonischen Oszillators eindeutig ist. Die angeregten Zustände können aus

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^{\dagger})^n \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\alpha x - \frac{1}{2\alpha}\partial_x\right)^n e^{-\alpha^2 x^2}$$

berechnet werden. Zum Beispiel findet man für den ersten angeregten Zustand

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \cdot x \cdot \psi_0(x).$$

Die höheren angeregten Zustände ψ_n sind proportional zum Grundzustand, multipliziert mit dem Hermite-Polynom $H_n(\xi)$ vom Grade n ,

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\sqrt{2}\alpha x) \cdot e^{-\alpha^2 x^2}. \quad (7.14)$$

Die *Hermite-Polynome* H_n der niedrigsten Ordnungen lauten

$$H_0(\xi) = 1$$

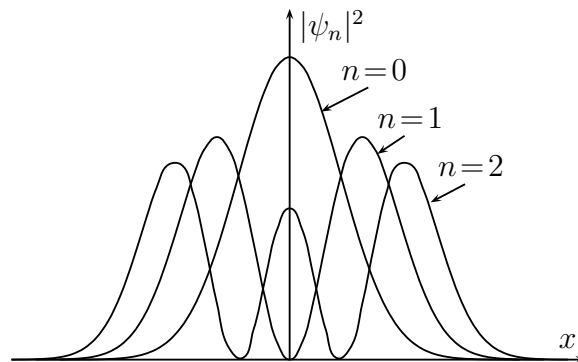
$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

$$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$$



In der Abbildung sind die Wahrscheinlichkeitsdichten

$$w_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2^n n!} H_n^2(x) e^{-x^2}$$

für die Zustände mit den 3 kleinsten Energien geplottet. Als angepasste Längeneinheit wurde die Wurzel von $\hbar/m\omega$ gewählt. Nach Konstruktion bilden die ψ_n ein vollständiges orthonormiertes Funktionensystem,

$$(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}.$$

Es ist kein Zufall, dass ψ_n für (un)gerades n eine (un)gerade Funktion ist. Wir werden diesen Sachverhalt später für die allgemeine Schrödingergleichung diskutieren.

Die Lösungen des *dreidimensionalen Oszillators* (7.3) sind nun einfach Produkte der Lösungen (7.14) des eindimensionalen Oszillatoren,

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{x}) = \psi_{n_1}(x^1) \psi_{n_2}(x^2) \psi_{n_3}(x^3),$$

mit den Eigenfunktionen $\psi_{n_i}(x^i)$ in (7.14), wobei allerdings die Ersetzungen $n \rightarrow n_i$, $x \rightarrow x^i$, $\omega \rightarrow \omega_i$ vorzunehmen sind. Die zugehörigen Energieeigenwerte sind die Summe der entsprechenden Energien der drei 1-dimensionalen Oszillatoren,

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \hbar \sum_{i=1}^3 \omega_i (n_i + \frac{1}{2}).$$

7.1.2 Interpretationen

In diesem Abschnitt werden wir die gewonnen Resultate interpretieren und weiter ergänzen. Zuerst invertieren wir die Beziehungen (7.6) um den Orts- und Impulsoperator durch den Auf- und den Absteigeoperator auszudrücken,

$$x = \frac{1}{2\alpha}(a^\dagger + a) \quad \text{und} \quad p = i\hbar\alpha(a^\dagger - a). \quad (7.15)$$

Damit lassen sich die Erwartungswerte von Ort und Impuls in den Energie-Eigenzuständen $|n\rangle$ in einfacher Weise bestimmen. Dazu wollen wir uns etwas genauer anschauen, wie Auf- und Absteigeoperator auf die *normierten* $|n\rangle$ wirken. In (7.11) haben wir bereits

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

abgeleitet. Um die Wirkung von a auf $|n\rangle$ zu berechnen, multiplizieren wir beide Seiten dieser Gleichung (wobei wir n durch $n-1$ ersetzen) mit dem Absteigeoperator: $aa^\dagger|n-1\rangle = \sqrt{n}a|n\rangle$. Da $aa^\dagger = a^\dagger a + 1 = N + 1$ ist, führt diese Relation auf

$$a|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle.$$

Also noch einmal zusammengefasst:

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad \text{und} \quad a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (7.16)$$

Da Ort und Impuls linear von a und a^\dagger abhängen, sind $x|n\rangle$ und $p|n\rangle$ Linearkombinationen von $|n-1\rangle$ und $|n+1\rangle$. Die Eigenzustände $|n\rangle$ bilden ein *Orthonormalsystem* und deshalb stehen $x|n\rangle$ und $p|n\rangle$ senkrecht auf $|n\rangle$. Mit anderen Worten, in allen Energie-Eigenzuständen sitzt ruht der Oszillator im Mittel am Ursprung und hat einen verschwindenden mittleren Impuls, $\langle n|x|n\rangle = \langle n|p|n\rangle = 0$. Nun wollen wir noch die *mittleren Schwankungen* von Ort und Impuls bestimmen. Wegen

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

$$p^2 = -\frac{\hbar m \omega}{2} (a^\dagger a^\dagger + aa - a^\dagger a - aa^\dagger)$$

finden wir folgenden Erwartungswert für x^2 im n 'ten angeregten Zustand,

$$\begin{aligned} \langle n | x^2 | n \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (a^\dagger a + aa^\dagger) | n \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (2N + 1) | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

und ganz analog

$$\langle n | p^2 | n \rangle = \frac{\hbar m \omega}{2} \langle n | (aa^\dagger + aa^\dagger) | n \rangle = \hbar m \omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Da die Mittelwerte von x und p verschwinden, sind dies genau die Schwankungsquadrate von Orts- und Impulsoperator im Zustand $|n\rangle$. Ihr Produkt ist

$$\langle n | (\Delta x)^2 | n \rangle \langle n | (\Delta p)^2 | n \rangle = \hbar^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.17)$$

Im Grundzustand hat der Oszillator das nach der Unschärferelation kleinstmögliche Produkt der Unschärfen, $\Delta x \cdot \Delta p = \hbar/2$. Mit wachsender Energie des Zustandes nimmt das Produkt der Unschärfen jedoch zu, für große Energien proportional zu n .

Uminterpretation: Im harmonischen Potential haben zwei benachbarte Energiewerte den Abstand $\hbar\omega$, wobei ω die Kreisfrequenz der klassischen Schwingungsbewegung ist. Deswegen können wir das System im Zustand $|n\rangle$ als Anregung von n gleichartigen *Schwingungsquanten*, jedes mit Energie $\hbar\omega$, interpretieren. Dann wird N zum Teilchenzahloperator, da er die Quanten zählt. Wegen $a^\dagger |n\rangle \sim |n+1\rangle$ erzeugt a^\dagger einen Quant und wegen $a |n\rangle \sim |n-1\rangle$ vernichtet a einen Quant. Deshalb werden a^\dagger und a auch *Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren* genannt.

Diese Interpretation wird benutzt zur Beschreibung der Schwingungsbewegung der atomaren Bausteine in Molekülen, der Gitteratome in Kristallen und bei der Quantisierung des freien elektromagnetischen Feldes. In allen drei Fällen basiert die Beschreibung auf Systemen ungekoppelter, eindimensionaler harmonischer Oszillatoren, die im Allgemeinen verschiedene Frequenzen haben. Bei der Diskussion der Hohlraumstrahlung haben wir dies explizit gesehen. Die durch a^\dagger, a erzeugten bzw. vernichteten Quanten sind die Molekül-Schwingungsquanten, die Phononen und beim Strahlungsfeld die Photonen.

Nützliche Formeln: Folgende Formeln sind bei der Behandlung von harmonischen Oszillatoren hilfreich:

$$[N, a^p] = -pa^p, \quad [N, a^{\dagger p}] = pa^{\dagger p}, \quad [a, a^{\dagger n}] = na^{\dagger(n-1)}.$$

Sie können mühelos aus $[a, a^{\dagger}] = 1$ und der Definition $N = a^{\dagger}a$ induktiv bewiesen werden.

7.2 Kohärente Zustände

Durch Überlagerung von Eigenfunktionen können Zustände konstruiert werden, für die der mittlere Ort und Impuls die klassische Bewegung des Oszillators vollführen. Solche *kohärenten Zustände* bilden die Brücke zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik. Sie wurden bereits von E. SCHRÖDINGER zu Beginn der Wellenmechanik eingeführt [45]. In der zitierten Arbeit untersuchte er nicht-zerfließende Wellenpakete. Kohärente Zustände haben diese interessante Eigenschaft.

Wir haben gesehen, dass im Grundzustand das Produkt aus Orts- und Impulsunschärfe minimal ist. Dies gilt auch, wenn wir die Wellenfunktion im Ortsraum verschieben, d.h. für

$$\psi_{\xi}(x) = \psi_0(x - x_0), \quad \xi = \alpha x_0 = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0. \quad (7.18)$$

Die Zustände ψ_{ξ} nennt man *kohärent*, und die Eigenschaften dieser Zustände wollen wir nun untersuchen. Nach der Formel (3.54) verschiebt der unitäre Operator $\exp(i\eta p/\hbar)$ das Argument einer Wellenfunktion um η , und wir können deshalb schreiben

$$\psi_{\xi}(x) = e^{-ix_0 p/\hbar} \psi_0(x) \stackrel{(7.15)}{=} e^{\xi a^{\dagger} - \xi a} \psi_0(x). \quad (7.19)$$

Wir benutzen die *Baker-Campbell-Hausdorff-Formel*¹ zur Umformung des auf den Grundzustand wirkenden unitären Operators. Wegen $[a, a^{\dagger}] = \mathbb{1}$ gilt nämlich

$$e^{\xi a^{\dagger} - \xi a} = e^{-\xi^2/2} e^{\xi a^{\dagger}} e^{-\xi a},$$

und da a den Grundzustand annihilert, ist $\exp(-\xi a)\psi_0 = \psi_0$ und (7.19) vereinfacht sich zu

$$\psi_{\xi}(x) = e^{-\xi^2/2} e^{\xi a^{\dagger}} \psi_0(x).$$

¹siehe z.B. mein Mechanik Skript

Wir lösen uns nun von der Ortsdarstellung und wechseln zur Diracschen Schreibweise. Die kohärenten Zustände werden mit $|\xi\rangle$ bezeichnet und haben die Ortsdarstellung $\langle x|\xi\rangle = \psi_\xi(x)$. Erlauben wir noch komplexe Parameter ξ in den kohärenten Zuständen, so lauten diese

$$|\xi\rangle = e^{-|\xi|^2/2} e^{\xi a^\dagger} |0\rangle. \quad (7.20)$$

Diese Zustände sind Eigenzustände des nicht-hermiteschen Absteigeoperators. Dies zeigt man am schnellsten mit Hilfe der Formel

$$e^{-\eta a^\dagger} a e^{\eta a^\dagger} = a - \eta [a^\dagger, a] + \frac{\eta^2}{2} [a^\dagger, [a^\dagger, a]] + \dots = a + \eta \quad (7.21)$$

wie folgt,

$$a|\xi\rangle = e^{-|\xi|^2/2} e^{\xi a^\dagger} (a + \xi) |0\rangle = \xi |\xi\rangle. \quad (7.22)$$

Der Eigenwert von $|\xi\rangle$ ist also gleich dem Parameter ξ . Entwickeln wir nun die Exponentialfunktion in (7.20) und machen Gebrauch von der Darstellung (7.11) für die angeregten Zustände des Oszillators, so erhalten wir

$$|\xi\rangle = e^{-|\xi|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (7.23)$$

Die kohärenten Zustände sind eine Überlagerung *unendlich* vieler Energie-Eigenzustände.

Nun ist es relativ einfach, diejenige Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung anzugeben, die zur Zeit $t = 0$ gleich dem kohärenten Zustand $|\xi\rangle$ ist. Wir brauchen nur die bekannte Zeitabhängigkeit der Energie-Eigenzustände in (7.23) einzusetzen,

$$|\xi\rangle(t) = e^{-|\xi|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{\sqrt{n!}} e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = e^{-i\omega t/2} \left(e^{-|\xi|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\xi e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \right).$$

Der Ausdruck zwischen den Klammern ist offensichtlich wieder ein kohärenter Zustand, allerdings mit zeitabhängigem Parameter $\xi(t) = e^{-i\omega t} \xi$. Ein anfänglich kohärenter Zustand bleibt also zu allen Zeiten kohärent,

$$|\xi\rangle(t) = e^{-i\omega t/2} |\xi(t)\rangle, \quad \xi(t) = e^{-i\omega t} \xi. \quad (7.24)$$

Die Wellenfunktion und zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum haben damit

die folgende Zeitentwicklung,

$$\begin{aligned}\psi_\xi(t, x) &= \langle x | \xi(t) \rangle = e^{-i\omega t/2} \psi_0(x - e^{-i\omega t} x_0) \\ |\psi_\xi(t, x)|^2 &= |\psi_0(x - x(t))|^2, \quad x(t) = x_0 \cos \omega t.\end{aligned}$$

Diese lässt eine einfache Deutung zu: das anfänglich verschobene Gaußsche Wellenpaket schwingt harmonisch um den Koordinatenursprung.

7.2.1 Erwartungswerte und Unschärfen

Bei der Berechnung von Erwartungswerten im kohärenten Zustand $|\xi\rangle$ benutzt man, dass $a|\xi\rangle = \xi|\xi\rangle$ gilt. Deshalb findet man für den mittleren Ort des Oszillators

$$\langle x \rangle_\xi \equiv \langle \xi | x | \xi \rangle \stackrel{(7.15)}{=} \frac{1}{2\alpha} \langle \xi | (a^\dagger + a) | \xi \rangle = \frac{1}{\alpha} \Re \xi,$$

und für den mittleren Impuls

$$\langle p \rangle_\xi = \langle \xi | p | \xi \rangle \stackrel{(7.15)}{=} i\hbar\alpha \langle \xi | (a^\dagger - a) | \xi \rangle = \frac{m\omega}{\alpha} \Im \xi.$$

Im letzten Schritt setzten wir für α die Definition (7.6) ein. Ein anfänglich kohärenter Zustand mit Parameter ξ entwickelt sich mit der Zeit in einen kohärenten Zustand mit Parameter $\xi(t)$ in (7.24) und wir finden für die Zeitabhängigkeit des mittleren Ortes und Impulses

$$\langle x \rangle_\xi(t) = x(t) = x_0 \cos \omega t \quad \text{und} \quad \langle p \rangle_\xi(t) = -m\omega x_0 \sin \omega t = m\dot{x}(t). \quad (7.25)$$

Nicht unerwartet ist der mittlere Ort gleich dem Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum. Er beschreibt die klassische Schwingungsbewegung des harmonischen Oszillators mit Amplitude x_0 und Kreisfrequenz ω . Analog berechnen sich nun mit $aa^\dagger + a^\dagger a = 2a^\dagger a + 1$ die Erwartungswerte von x^2 und p^2 im kohärenten Zustand,

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle_\xi &= \frac{1}{4\alpha^2} \langle a^{\dagger 2} + 2a^\dagger a + a^2 + 1 \rangle_\xi = \frac{1}{(2\alpha)^2} + \langle x \rangle_\xi^2 \\ \langle p^2 \rangle_\xi &= -(\hbar\alpha)^2 \langle a^{\dagger 2} - 2a^\dagger a + a^2 - 1 \rangle_\xi = (\hbar\alpha)^2 + \langle p \rangle_\xi^2.\end{aligned} \quad (7.26)$$

Die Zeitentwicklung dieser Erwartungswerte erhält man wieder, wenn man ξ durch $\xi(t)$ aus (7.24) ersetzt. Insbesondere sind für die Erwartungswerte rechts das Quadrat der Mittelwerte (7.25) einzusetzen.

Im Gegensatz zum mittleren Ort und mittleren Impuls sind Orts- und Impulsunschärfe zeitunabhängig,

$$\begin{aligned}\langle(\Delta x)^2\rangle_\xi &= \frac{1}{4\alpha^2} \implies \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \\ \langle(\Delta p)^2\rangle_\xi &= \hbar^2\alpha^2 \implies \Delta p = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\end{aligned}\quad (7.27)$$

Die kohärenten Zustände zerfließen also weder im Orts- noch im Impulsraum. Das Produkt der Orts- und Impulsunschärfe ist so klein, wie es nach der Unschärferelation nur sein kann,

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_\xi \cdot \langle(\Delta p)^2\rangle_\xi = \frac{\hbar^2}{4}. \quad (7.28)$$

Zusammenfassend haben unsere Rechnungen gezeigt, dass die Wellenfunktion ψ_ξ eine Schwingung mit Kreisfrequenz ω und Amplitude x_0 um den Ursprung beschreibt und dass sich dabei die Orts- und Impulsunschärfen nicht ändern. Der Zustand ist das quantenmechanische Analogon des schwingenden Massenpunktes der klassischen Mechanik. Der zusammengesetzte Zustand $|\xi\rangle$ verdient in der Tat den Namen kohärenter Zustand. Betrachten wir zum Beispiel einen makroskopischen Oszillator mit $m = 1\text{ kg}$ und einer Schwingungsdauer von $T = 0.63\text{ s}$. Dies entspricht etwa der Periode eines Pendels der Länge 10 cm im Erdfeld. Der Oszillator hat $\alpha \sim 2 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-1}$ und

$$\Delta x \sim 2 \cdot 10^{-18}\text{ m} \quad \text{sowie} \quad \Delta p \sim 2 \cdot 10^{-17}\text{ kgm/s}.$$

Seine Ortsunschärfe ist also etwa drei Größenordnungen kleiner als ein durchschnittlicher Kerndurchmesser. Auf eine derartige Genauigkeit kann man keine makroskopische Länge messen. Für die Beschreibung eines makroskopischen Oszillators sind die Gesetze der klassischen Mechanik also mehr als ausreichend.

Jeder kohärente Zustand ist eine Superposition von unendlich vielen Eigenzuständen $|n\rangle$. Daher ist weder die Teilchenzahl N noch die Energie in einem kohärenten Zustand scharf. Die Wahrscheinlichkeit, mit der man den Zustand $|n\rangle$ im kohärenten Zustand antrifft, ist durch das Betragsquadrat der Koeffizienten α_n in der Entwicklung (7.23) gegeben,

$$|\alpha_n|^2 = |\langle n|\xi\rangle|^2 = \frac{|\xi|^{2n}}{n!} e^{-|\xi|^2} \implies \sum |\alpha_n|^2 = 1.$$

Diese Gleichung zeigt, dass der Anteil des Zustandes $|n\rangle$ mit n Quanten im kohärenten

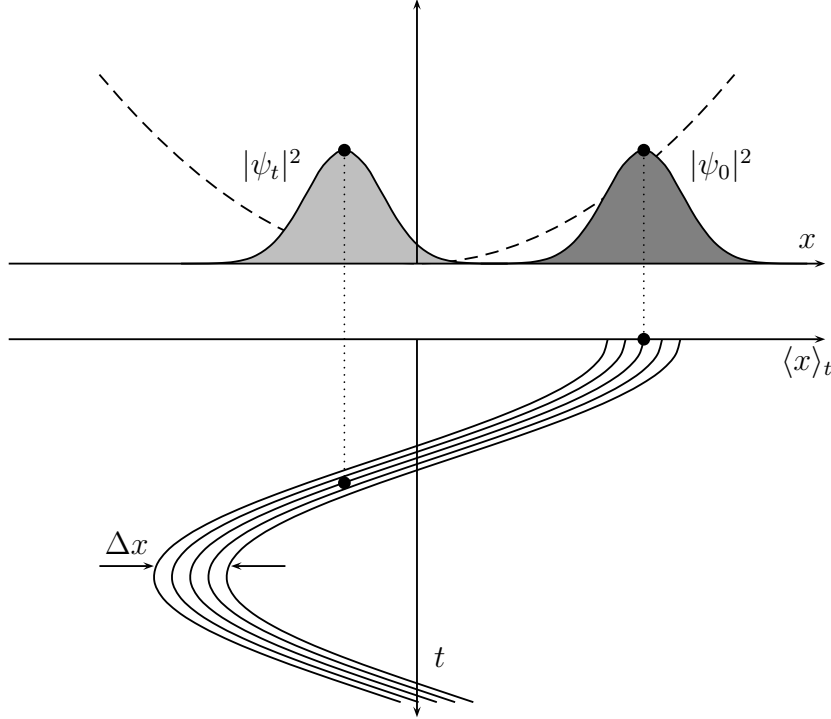


Abbildung 7.1: Die Bewegung des Wellenpakets kann mit der Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes der Koordinate samt ihrer Unschärfe veranschaulicht werden. Für kohärente Zustände ist die Unschärfe zeitunabhängig.

Zustand $|\xi\rangle$ durch eine *Poisson-Verteilung* gegeben ist. Aus der erzeugenden Funktion

$$F(z) \equiv \langle e^{zN} \rangle_\xi = \sum |\alpha_n|^2 e^{zn} = e^{-\bar{\xi}\xi} \sum \frac{(\bar{\xi}\xi)^n}{n!} e^{zn} = \frac{\exp(\bar{\xi}\xi e^z)}{\exp(\bar{\xi}\xi)}$$

findet man die mittlere Besetzungszahl als erste Ableitung nach dem Parameter z ,

$$\langle N \rangle_\xi = \sum n |\alpha_n|^2 = F'(0) = \bar{\xi}\xi.$$

Das mittlere Quadrat der Besetzungszahl ist gleich der zweiten Ableitung am Ursprung,

$$\langle N^2 \rangle_\xi = F''(0) = \bar{\xi}\xi + (\bar{\xi}\xi)^2 = \langle N \rangle_\xi + \langle N \rangle_\xi^2.$$

Die Unschärfe der Besetzungszahl N im kohärenten Zustand $|\xi\rangle$ ist nach Definition

$$\Delta N = \sqrt{\langle N^2 \rangle_\xi - \langle N \rangle_\xi^2} = \sqrt{\langle N \rangle_\xi} = |\xi|, \quad (7.29)$$

und ist äquivalent zu folgender Energieunschärfe

$$\Delta E = \hbar\omega\Delta N = \hbar\omega\sqrt{\langle N \rangle_\xi}.$$

Aus (7.27,7.29) entnehmen wir, dass

$$\Delta N \cdot \Delta x = \frac{1}{2}x_0 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta x}{x_0} = \frac{1}{2}\langle N \rangle_\xi^{-1/2},$$

gelten, eine für kohärente Zustände charakteristische Form der Unschärferelationen. Um das Teilchen im Ortsraum zu lokalisieren, braucht man große Besetzungszahlen.

Zwei kohärente Zustände sind niemals orthogonal,

$$\langle \xi | \xi' \rangle = \int \bar{\psi}_0(x - x_0) \psi_0(x - x'_0) = e^{-(\xi - \xi')^2/2}, \quad \xi = \alpha x_0, \quad \xi' = \alpha x'_0.$$

Für eine große Differenz der Parameter ξ und ξ' wird der Überlapp aber beliebig klein. Dann sind die entsprechenden kohärenten Zustände in guter Näherung orthogonal.

Die kohärenten Zustände $|\xi\rangle$ sind ein Spezialfall der allgemeineren *gequetschten Zustände*. Zur Zeit $t = 0$ hat die Wellenfunktion eines gequetschten Zustandes $|\xi, \beta\rangle$ im Ortsraum ebenfalls eine Gaußsche Form,

$$\psi_{\xi,\beta}(0, x) = \langle x | \xi, \beta \rangle \sim e^{-\beta\alpha^2(x-x_0)^2}.$$

Ähnlich wie für kohärente Zustände kann man die Lösungen $\psi_{\xi,\beta}(t, x)$ der zeitabhängigen Schrödingergleichung explizit berechnen. Wie für die kohärenten Zustände ist $\Delta x \Delta p = \hbar/2$ minimal. Allerdings sind Δx und Δp zeitabhängig. Zu gewissen Zeiten ist die Ortsunschärfe sehr klein (und entsprechend die Impulsunschärfe groß) und zu anderen Zeiten ist die Impulsunschärfe sehr klein (und entsprechend die Ortsunschärfe groß). Gequetschte Zustände finden sich zuerst in den Arbeiten [44]. Für eine ausführliche Diskussion dieser interessanten Zustände des harmonischen Oszillators verweise ich auf [46] oder die Lehrbücher über Quantenoptik.

Kapitel 8

Symmetrien in der Quantenmechanik

Symmetrie, ob man ihre Bedeutung weit oder eng faßt, ist eine Idee, vermöge derer der Mensch durch Jahrtausende seiner Geschichte versucht hat, Ordnung, Schönheit und Vollkommenheit zu begreifen und zu schaffen.

Hermann Weyl

In der Entwicklung der Physik passierte es oft, dass man die Dynamik eines Systems nicht genau kannte, die experimentellen Daten aber die Existenz einer erhaltenen Größe anzeigten. Erhaltene Größen verdanken ihre Existenz in den meisten Fällen einer Symmetrie des Systems, und die Kenntnis dieser Symmetrie kann hilfreich sein beim Auffinden der korrekten Bewegungsgleichungen. In den fundamentalen Theorien sind die Symmetrien meist evident und werden von Anfang an bei der Systembeschreibung implementiert. Zum Beispiel wird sich das Spektrum eines Atoms nicht ändern, wenn wir dieses in Weimar statt in Jena messen. Wir werden also fordern, dass bei einer Bewegung des physikalischen Systems die Übergangsamplituden oder Eigenwerte von Observablen nicht ändern.

Allgemein verstehen wir unter einer Symmetrie eine Abbildung Γ , welche

- eine 1 – 1 Beziehung zwischen den (physikalisch realisierbaren) reinen Zuständen, dargestellt durch Einheitsstrahlen im Hilbert-Raum, herstellt und
- Übergangswahrscheinlichkeiten erhält

$$|\langle \phi | \psi \rangle|^2 = |\langle \Gamma \phi | \Gamma \psi \rangle|^2.$$

Das wichtige *Theorem von Wigner* besagt nun, dass Γ entweder linear unitär oder antilinear antiunitär ist¹.

¹für die präzise Voraussetzungen des Theorems und dessen Beweis siehe Kapitel 7 in A. Galindo und

8.1 Raumspiegelungen

Unter einer *Raumspiegelung* P , auch Paritätsoperation genannt, ändert sich das Vorzeichen aller Koordinaten. Für ein Teilchen in drei Dimensionen bedeutet das

$$P : \mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}. \quad (8.1)$$

Für N Teilchen müssen die Ortskoordinaten aller Teilchen umgekehrt werden.

$$P : \{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\} \longrightarrow \{-\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N\}.$$

Es gibt viele physikalische Systeme, bei denen die Raumspiegelung eine Symmetrietransformation ist, bei denen „rechts“ und „links“ völlig gleichberechtigt sind. Wenn es eine Spiegelungssymmetrie gibt, dann muss nach dem *Wignerschen Satz* ein (anti)unitären Operator $\Gamma(P)$ existieren, der die Symmetrietransformation implementiert,

$$|\psi'\rangle = \Gamma(P)|\psi\rangle \quad , \quad A' = \Gamma(P)A\Gamma(P)^{-1}.$$

Die Wirkung auf Ortseigenzustände ist $|\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\rangle \rightarrow |-\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N\rangle$. Eine Wellenfunktion im Ortsraum geht daher bei einer Spiegelung über in

$$\psi'(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = (\Gamma(P)\psi)(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi(-\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N). \quad (8.2)$$

Der lineare Paritätsoperator ist unitär, wie man im Ortsraum leicht nachweist,

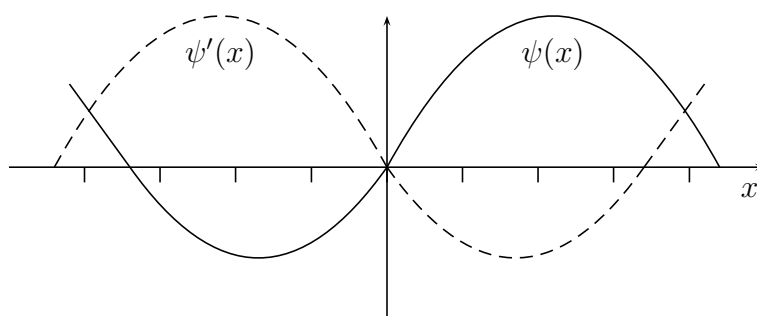


Abbildung 8.1: Die Spiegelung einer Wellenfunktion

$$\langle \phi' | \psi' \rangle = \int d^3x_1 \dots d^3x_N \bar{\phi}(-\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N) \psi(-\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N) = \langle \phi | \psi \rangle,$$

P. Pascual, Quantum Mechanics I, Springer 1990

A. Wipf, Quantenmechanik I

und $\Gamma^2 = \mathbb{1}$. Deshalb sind die Eigenwerte von $\Gamma(P)$ reine Phasen, die zu eins quadrieren, also 1 oder -1 . Die Eigenfunktionen zum Eigenwert 1 sind die geraden und diejenigen zum Eigenwert -1 die ungeraden Funktionen:

$$\begin{aligned}\psi'(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \psi(-\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N) = \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) && \text{gerade} \\ \psi'(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \psi(-\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N) = -\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) && \text{ungerade.}\end{aligned}\quad (8.3)$$

Wir haben uns früher davon überzeugt, dass für den harmonischen Oszillator die Wellenfunktion des Grundzustandes $\psi_0(x)$ eine gerade Funktion ist, und diejenige des ersten angeregten Zustandes $\psi_1(x)$ ungerade. Weil a^\dagger eine Linearkombination der Ableitung nach x und Multiplikation mit x ist, ist $a^\dagger\psi$ eine ungerade Funktion, wenn ψ gerade ist und umgekehrt. Deshalb sind die ψ_n mit geradem n gerade Funktionen und diejenigen mit ungeradem n ungerade Funktionen.

Diese Eigenschaft der Eigenfunktionen von spiegelsymmetrischen Systemen gelten nicht nur für den harmonischen Oszillator. Wir werden beweisen, dass alle Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators mit geradem Potential

$$V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = V(-\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N) \quad (8.4)$$

entweder gerade oder ungerade gewählt werden können. Dazu bestimmen wir den gespiegelten Hamilton-Operator. Impulse wechseln bei einer Raumspiegelung das Vorzeichen und es gilt

$$\Gamma(P)H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)\Gamma(P)^{-1} = H(-\mathbf{p}_1, \dots, -\mathbf{p}_N, -\mathbf{x}_1, \dots, -\mathbf{x}_N).$$

Ein hermitescher Vielteilchen-Hamilton-Operator der Form

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (8.5)$$

vertauscht mit dem unitären Paritätsoperator genau dann, wenn das Potential wie in (8.4) gerade ist. Dann können wir H und $\Gamma(P)$ gleichzeitig diagonalisieren. Sind die Eigenwerte von H nicht entartet, wie beim eindimensionalen harmonischen Oszillator, dann sind seine Eigenfunktionen automatisch Eigenfunktionen von $\Gamma(P)$, d.h. entweder gerade oder ungerade. Andernfalls können die Eigenfunktionen von H immer gerade oder ungerade gewählt werden.

8.2 Translationen

Nach den Spiegelungen wenden wir uns den wohl einfachsten kontinuierlichen Symmetrien zu, nämlich den Verschiebungen im Raum. Die *Verschiebungen* oder *Translationen* des Ortes aller Teilchen,

$$\mathbf{x}_i \longrightarrow \mathbf{x}_i + \mathbf{a}, \quad i = 1, \dots, N \quad (8.6)$$

bilden eine dreidimensionale kontinuierliche Liegruppe. Zwei beliebige Translationen kommutieren und derartige Gruppen nennt man Abelsch. Die Translationsgruppe ist isomorph zum Vektorraum \mathbb{R}^3 .

Wie gewohnt transformieren Zustandsvektoren und Operatoren gemäß

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = \Gamma(\mathbf{a})|\psi\rangle, \quad A \longrightarrow A' = \Gamma(\mathbf{a})A\Gamma(\mathbf{a})^{-1}, \quad (8.7)$$

mit unitären $\Gamma(\mathbf{a})$. Im Ortsraum ändert eine Wellenfunktionen wie erwartet,

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \longrightarrow (\Gamma(\mathbf{a})\psi)(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi(\mathbf{x}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{x}_N + \mathbf{a}), \quad (8.8)$$

und die Unitarität der Γ ist manifest. Die Abbildung $\mathbf{a} \rightarrow \Gamma(\mathbf{a})$ ist eine Abbildung von der Gruppe \mathbb{R}^3 der Translationen in die Gruppe der unitären Operatoren auf dem Hilbert-Raum. Es handelt sich hier um einen Gruppenhomomorphismus,

$$\Gamma(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = \Gamma(\mathbf{a})\Gamma(\mathbf{b}) = \Gamma(\mathbf{b})\Gamma(\mathbf{a}) \quad \text{und} \quad \Gamma^{-1}(\mathbf{a}) = \Gamma(-\mathbf{a}). \quad (8.9)$$

Man spricht in diesen Zusammenhang von einer *unitären Darstellung* der Translationen auf dem Hilbert-Raum. Die Darstellungseigenschaft impliziert, dass mit den Translationen auch die darstellenden Operatoren $\Gamma(\mathbf{a})$ untereinander vertauschen,

$$[\Gamma(\mathbf{a}), \Gamma(\mathbf{b})] = 0, \quad \forall \mathbf{a}, \mathbf{b}. \quad (8.10)$$

Sie können deshalb gleichzeitig diagonalisiert werden.

Es stellt sich sofort die Frage, wann die $\Gamma(\mathbf{a})$ mit H vertauschen. Der Hamilton-Operator (8.5) transformiert gemäß

$$\Gamma(\mathbf{a})H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)\Gamma^{-1}(\mathbf{a}) = H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{x}_N + \mathbf{a}) \quad (8.11)$$

und ist genau dann translationsinvariant, wenn das Potential invariant ist,

$$V(\mathbf{x}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{x}_N + \mathbf{a}) = V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (8.12)$$

Für derartige Potentiale können die Operatoren H und $\Gamma(\mathbf{a})$ simultan diagonalisiert werden. Die Translationen werden vom Gesamtimpuls des Systems erzeugt,

$$\Gamma(\mathbf{a}) = e^{i\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}/\hbar}, \quad \mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \dots + \mathbf{p}_N, \quad (8.13)$$

und die Invarianz des Hamilton-Operators

$$H = e^{i\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}/\hbar} H e^{-i\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}/\hbar} \quad (8.14)$$

impliziert, dass der gesamte Impuls mit dem Hamilton-Operator kommutiert, $[P_i, H] = 0$. Die Diagonalisierung der unitären Translationsoperatoren ist äquivalent zur Diagonalisierung des hermiteschen Gesamtimpulses. Genauso wie in der klassischen Mechanik ist für translationsinvariante Systeme der Gesamtimpuls eine zeitlich erhaltene Größe.

Hamilton-Operator mit Paar-Wechselwirkungen die nur von den Differenzvektoren zwischen den Teilchepaaren abhängen,

$$H = \sum \frac{1}{2m_i} \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i<j} V_{ij}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \quad (8.15)$$

beschreiben translationsinvariante Systeme. Die Coulomb-Wechselwirkung ist von dieser Art. Für ein Teilchen in einem äußeren Potential ist die Invarianzbedingung $V(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = V(\mathbf{x})$ nur für konstante Potentiale erfüllt. Nur in Abwesenheit von äußeren Kräften ist der Hamilton-Operator für *ein* Teilchen translationsinvariant.

8.3 Periodische Potentiale

Zahlreiche physikalische Eigenschaften und Vorgänge in geordneten Festkörpern werden durch Elektronen beeinflusst oder gar verursacht. Um einen Festkörper zu verstehen stößt man auf die Schwierigkeit der Lösung eines komplizierten Vielkörperproblems. Eine wesentliche Vereinfachung verspricht - wie beim freien Atom - die Beschränkung der Diskussion auf ein einzelnes Elektron. Die Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Wechselwirkungen werden entweder vernachlässigt oder durch ein auf jedes Elektron gleichermaßen wirkendes gemittelttes effektives Elektron-Gitterpotential berücksichtigt.

Wenn wir noch weiter vereinfachen und das Gitter als unendlich annehmen, so mündet die angestrebte Reduzierung auf das Einteilchenproblem in der für ein Elektron gültigen Schrödingergleichung mit dem effektiven Gitterpotential

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x} + \mathbf{a}), \quad (8.16)$$

wobei \mathbf{a} ein Gittervektor ist, also zwei beliebige Punkte des Gitters Λ verbindet. Das Gitter

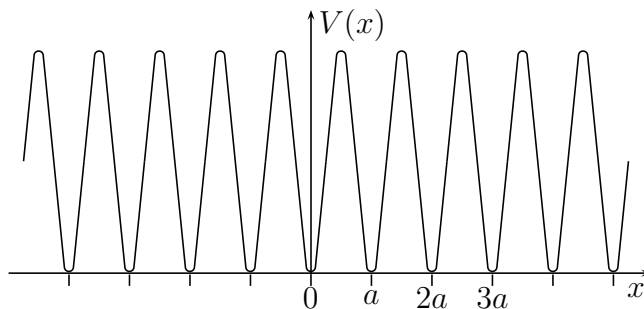


Abbildung 8.2: *Periodisches Potential*

werde von den Gittervektoren $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_d$ erzeugt. Für ein d -dimensionales kubisches Gitter Λ wäre

$$\mathbf{a}_i = a \mathbf{e}_i, \quad \mathbf{a} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad (8.17)$$

wobei die \mathbf{e}_i eine Orthonormalbasis im \mathbb{R}^d bilden und a den Gitterabstand und damit die Translationsperiode bezeichnet. Das Verständnis des Energiespektrums im periodischen Potential führt zur Einsicht, warum einige Kristalle Isolatoren und andere Leiter sind.

Bei einer Verschiebung mit einem Gittervektor \mathbf{a} ändern sich die Wellenfunktionen im Ortsraum gemäß

$$\psi(\mathbf{x}) \longrightarrow (\Gamma(\mathbf{a})\psi)(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}), \quad \mathbf{a} \in \Lambda, \quad (8.18)$$

und der effektive Einteilchen-Hamilton-Operator

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$$

vertauscht mit den Verschiebungsoperatoren, wenn das Gitterpotential periodisch ist,

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x} + \mathbf{a}), \quad \mathbf{a} \in \Lambda. \quad (8.19)$$

Im Gegensatz zum vorigen Abschnitt betrachten wir hier nur Verschiebungen die das Kristallgitter in sich überführen. Diese Verschiebungen bilden eine diskrete Abelsche Gruppe und die $\Gamma(\mathbf{a})$ stellen diese Gruppe im Hilbertraum dar. Sie erben die *Gruppenstruktur* der Gittertranslationen und bilden eine *Gruppe von unitären kommutierenden Operatoren*. Wir haben es also mit einer *unitären Darstellung* der Abelschen Gruppe von Git-

tertranslationen auf dem Hilbertraum $L_2(\mathbb{R}^3)$ zu tun. Wegen (8.19) vertauschen für ein periodisches Potential alle Verschiebungsoperatoren mit dem Hamilton-Operator sowie untereinander. Deshalb können alle $\Gamma(\mathbf{a})$ gleichzeitig mit H diagonalisiert werden. Die Eigenwerte dieser unitären Operatoren sind reine Phasen.

8.3.1 Blochwellen

Wie sehen nun die gemeinsamen *Eigenfunktionen* der unitären Verschiebungsoperatoren aus? Wegen

$$(\Gamma(\mathbf{a})\psi)(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) + a^i \partial_i \psi(\mathbf{x}) + \dots = (e^{\mathbf{a} \cdot \nabla} \psi)(\mathbf{x}) \equiv (e^{i\mathbf{a} \cdot \mathbf{p}/\hbar} \psi)(\mathbf{x})$$

haben die unitären Verschiebungsoperatoren die Form

$$\Gamma(\mathbf{a}) = e^{i\mathbf{a} \cdot \mathbf{p}/\hbar}, \quad \mathbf{a} \in \Lambda, \quad (8.20)$$

wobei \mathbf{p} der *Impulsoperator* ist. Die Eigenfunktionen der Verschiebungsoperatoren sind deshalb ebene Wellen,

$$\Gamma(\mathbf{a})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (8.21)$$

mit zugehörigen *Eigenwerten* $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$. Offensichtlich ändern sich die Eigenwerte nicht, wenn wir den Wellenzahlvektor \mathbf{k} folgendermaßen ändern

$$\mathbf{k} \longrightarrow \mathbf{k} + 2\pi \sum_i m_i \mathbf{a}_i^* \quad \text{mit} \quad (\mathbf{a}_i^*, \mathbf{a}_j) = \delta_{ij}.$$

Die Vektoren $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_d^*$ bilden die zu den Gittervektoren $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_d$ duale Basis. Wir dürfen also annehmen, dass die Wellenzahlvektoren in der Elementarzelle des dualen Gitters liegen. Wegen

$$\Gamma(\mathbf{a})(\phi\psi) = (\Gamma(\mathbf{a})\phi)(\Gamma(\mathbf{a})\psi)$$

haben $\phi\psi$ und ψ denselben Eigenwert, falls ϕ periodisch ist, $\Gamma(\mathbf{a})\phi = \phi$. Deshalb sind die simultanen Eigenfunktionen der Verschiebungsoperatoren

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad \text{mit periodischem} \quad \phi_{n,\mathbf{k}}. \quad (8.22)$$

Die zugehörigen Eigenwerte von $\Gamma(\mathbf{a})$ sind $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})$. Wir können die Eigenfunktionen von H also immer wie in (8.22) ansetzen, wobei die \mathbf{k} in der Elementarzelle des dualen

Gitters liegen. Die Eigenfunktionen (8.22) sind die nach FELIX BLOCH benannten Wellen. Die Schrödingergleichung für ψ geht dann in folgende für die ϕ -Funktionen über:

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + V \right) \phi_{n,\mathbf{k}} = E \phi_{n,\mathbf{k}}.$$

Es genügt, die Translationen $\Gamma(\mathbf{a}_i)$ in Richtung der Basisvektoren zu untersuchen, da diese alle anderen Gittertranslationen erzeugen,

$$\Gamma(\mathbf{a}) = \Gamma(\mathbf{a}_1)^{n_1} \dots \Gamma(\mathbf{a}_d)^{n_d}, \quad \text{falls} \quad \mathbf{a} = \sum n_i \mathbf{a}_i$$

ist. Die Eigenwerte der erzeugenden Verschiebungsoperatoren

$$\Gamma(\mathbf{a}_i) \psi_{n,\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi_{n,\mathbf{k}}$$

hängen nur vom Wellenzahlvektor in der Elementarzelle des dualen Gitters ab. Wie wir gesehen haben, unterscheiden sich zwei Blochwellen $\psi_{n,\mathbf{k}}$ und $\psi_{n',\mathbf{k}}$ zum selben Wellenzahlvektor nur um eine periodische Funktion.

8.3.2 Kronig-Penney-Modell und Energiebänder

Als ein instruktives und lösbares Modell betrachten wir das *eindimensionale* periodische und unendlich ausgedehnte Gitter von Delta-Distributionen

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V \delta(x - na) \quad (a^* = 1/d). \quad (8.23)$$

In diesem primitiven Modell wird die Wechselwirkung mit den Gitteratomen durch extrem kurzreichweitige Delta-Distributionen am Orte der Atome modelliert. Gemäß der allgemeinen Theorie suchen wir Lösungen der Schrödingergleichung in Form von Bloch-Wellen,

$$\psi_{n,k} = e^{ikx} \phi_{n,k} \quad (8.24)$$

mit periodischen $\phi_{n,k}$. Im einfachen 1-dimensionalen System ist die Elementarzelle des dualen Gitters $[-\pi/a, \pi/a]$ und

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (8.25)$$

Im Intervall $0 < x < a$ verschwindet das Potential und die Bloch-Wellen sind ebene Wellen,

$$\psi_{n,k} = \alpha e^{iqx} + \beta e^{-iqx}, \quad \text{mit} \quad \hbar q = \sqrt{2mE}. \quad (8.26)$$

Deshalb ist

$$\phi_{n,k}(x) = \alpha e^{i(q-k)x} + \beta e^{-i(q+k)x}.$$

Die Konstanten α, β und q sind bestimmt durch folgende Forderungen:

- Jede Lösung $\psi_{n,k}(x)$ muß stetig sein, da sonst an jeder Sprungstelle die zweite Ableitung proportional zur Ableitung der δ -Distribution wäre. Deshalb ist auch $\phi_{n,k}$ stetig

$$\phi_{n,k}(\epsilon) = \phi_{n,k}(-\epsilon) = \phi_{n,k}(a - \epsilon) \quad \text{für} \quad \epsilon \rightarrow 0,$$

wobei wir die Periodizität von $\phi_{n,k}$ benutzten, um wieder in das Intervall $[0, a]$ zu gelangen. Dies führt auf die erste Gleichung für die Konstanten

$$\alpha + \beta = \alpha e^{i(q-k)a} + \beta e^{-i(q+k)a}. \quad (8.27)$$

- Die Bloch-Wellen sollen die Schrödingergleichung lösen,

$$\psi_{n,k}'' = \frac{2mV}{\hbar^2} \sum_n \delta(x - na) \psi_{n,k} - \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_{n,k}. \quad (8.28)$$

Offensichtlich muß $\psi_{n,k}'$ an den Gitterpunkten springen, damit die δ -Distribution in der Schrödingergleichung erzeugt wird. Wir erinnern daran, dass die Ableitung der Stufenfunktion $\theta(x)$ gleich der Delta-Distribution ist, $\theta'(x) = \delta(x)$. Deshalb muß gelten

$$\psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon) = \frac{2mV}{\hbar^2} \psi(0) \quad \text{für} \quad \epsilon \rightarrow 0.$$

Wegen der Periodizität von ϕ_k ist aber

$$e^{-ikx} \psi'(x) = e^{-ik(x+a)} \psi'(x+a).$$

Setzen wir hier $x = -\epsilon$, so impliziert die Schrödingergleichung eine zweite Gleichung

für die Konstanten,

$$iq \left[\alpha - \beta - \alpha e^{ia(q-k)} + \beta e^{-i(q+k)a} \right] = \frac{2mV}{\hbar^2} (\alpha + \beta). \quad (8.29)$$

Die Gleichungen (8.27,8.29) sind zwei homogene lineare Gleichungen für α und β . Daraus gewinnt man durch Elimination folgende Gleichung für die Konstante α in (8.26):

$$\left[\cos(ka) - \cos(qa) - \frac{mV}{q\hbar^2} \sin(qa) \right] \alpha = 0.$$

Der Koeffizient zwischen den eckigen Klammern muss offensichtlich verschwinden,

$$\cos(ka) = \cos(qa) + \frac{mVa}{\hbar^2} \frac{\sin(qa)}{qa}, \quad |k| \leq \frac{\pi}{a}, \quad E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (8.30)$$

Die Lösungen dieser Gleichung diskutiert man am besten graphisch (siehe Fig.8.3): Die

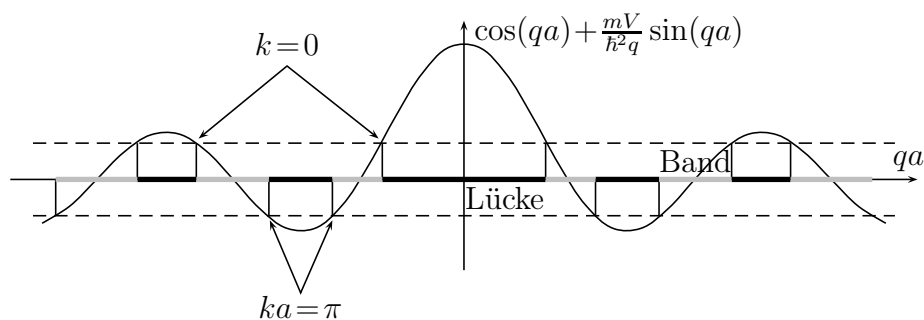


Abbildung 8.3: Erlaubte Werte für q

rechte Seite, interpretiert als Funktion von qa ist die Summe einer geraden periodischen Funktion und einer geraden gedämpften Schwingung. Für positive V überschreißt diese Funktion 1, z.B ist die rechte Seite an der Stelle $qa = 0$ gleich $1 + mVa/\hbar^2$. Andererseits ist die linke Seite zwischen -1 und 1 . Deshalb kann qa immer nur Werte annehmen, für welche der Betrag der rechten Seite ≤ 1 ist. Andererseits gibt es für jedes k im Intervall $(-\pi/a, \pi/a]$ unendlich viele q , und damit wegen $E = \hbar^2 q^2/2m$ unendlich viele Energieeigenwerte. Als Funktionen von k sehen die Kurven $E(k)$ wie in Fig.8.4 aus und wir schliessen: Die erlaubten Energien liegen in einem Band, und zwischen den Bändern sind Energie-Lücken. Diese Bänderstruktur mit Lücken zwischen den Bändern ist typisch für alle periodischen Potentiale, auch in 3 Dimensionen.

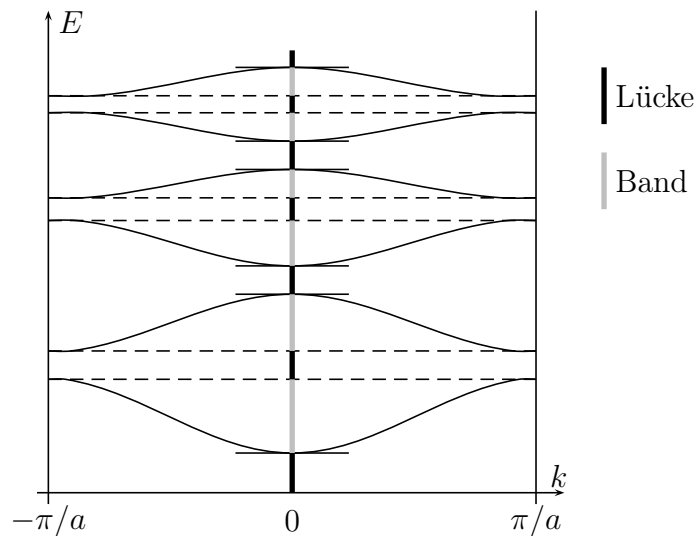


Abbildung 8.4: Energiebänder

Für einen endlichen Kristall der Länge $L = Na$ gibt es natürlich nur eine endliche Anzahl von Zuständen in einem Band. Mit den einfachen Randbedingungen

$$\psi(0) = \psi(L) \quad \text{und} \quad \psi'(0) = \psi'(L)$$

gelten dann für gerades N

$$\phi_k(0) = e^{ikL} \phi_k(L) \implies e^{ikL} = 1$$

und der Wellenzahlvektor nimmt diskrete Werte an,

$$k \in \frac{\pi}{a} \left\{ 1, 1 - \frac{2}{N}, \dots, \frac{2}{N} - 1 \right\}.$$

Wir erwarten also für ein 1-dimensionales Kristall mit N Atomen N verschiedene Zustände in jedem Band. Berücksichtigen wir das Pauli-Prinzip, nachdem zwei identische Elektronen nicht im gleichen Zustand sitzen können, und dass ein Elektron zwei Spinzustände hat, dann haben in jedem Band $2N$ Elektronen Platz. Im Grundzustand sind die tiefsten Zustände mit den N_e Elektronen besetzt. Falls nun genau eine bestimmte Anzahl Bänder besetzt und die anderen unbesetzt sind, dann verhält sich der Festkörper wie ein *Isolator*. Ist ein Band nur teilweise gefüllt, dann ist er ein elektrischer Leiter.

8.4 Drehungen

Nach den Spiegelungen und Gittertranslationen untersuchen wir eine dritte Klasse von wichtigen Symmetrien vieler physikalischer Systeme, die *Drehungen*. Im Gegensatz zu den Translationen vertauschen die zugehörigen unitären Operatoren im Allgemeinen nicht mehr und können deshalb nicht gleichzeitig diagonalisiert werden.

8.4.1 Unitäre Darstellung der Drehungen

Bei der Diskussion der Drehungen im Raum folge ich den entsprechenden Ausführungen in der Vorlesung „Theoretische Mechanik“, wie zum Beispiel in meinem Skript dargelegt². Drehungen im Raum

$$\mathbf{x} \longrightarrow \mathbf{x}' = R\mathbf{x}, \quad (8.31)$$

lassen das Skalarprodukt zweier Vektoren invariant,

$$(R\mathbf{x}, R\mathbf{y}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y}) \implies R^t = R^{-1}, \quad (8.32)$$

und bilden die spezielle orthogonale Gruppe $SO(3)$ der eigentlichen Drehungen im Raum. Die Wellenfunktion transformieren gemäß

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \longrightarrow \psi(R^{-1}\mathbf{x}_1, \dots, R^{-1}\mathbf{x}_N) \equiv (\Gamma(R)\psi)(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (8.33)$$

Wie für alle Symmetrien ist $\Gamma(R)$ *unitär* (antiunitär wäre auch erlaubt), weil das Integrationsmaß im Skalarprodukt

$$(\psi, \phi) = \int d^3x_1 \dots d^3x_N \bar{\psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (8.34)$$

bei Drehungen der \mathbf{x}_i nicht ändert, da die Jakobi-Determinante der Transformation den Betrag Eins hat. Man überzeugt sich schnell, dass die Zuordnung $R \rightarrow \Gamma(R)$ eine Darstellung der Drehungen ist,

$$\Gamma(R_1 R_2) = \Gamma(R_1) \Gamma(R_2), \quad \Gamma(R^{-1}) = \Gamma^{-1}(R) \implies \Gamma(\mathbb{1}_3) = \mathbb{1}_{\mathcal{H}}. \quad (8.35)$$

Es ist eine *unitäre Darstellung der Drehgruppe $SO(3)$* auf dem Hilbertraum $L_2(\mathbb{R}^3)$. Zwei Drehungen kommutieren im Allgemeinen nicht und deshalb werden zwei unitäre Operatoren $\Gamma(R_1)$ und $\Gamma(R_2)$ im Allgemeinen nicht vertauschen.

²Kapitel 2 des Skriptes auf der Seite <http://www.tpi.uni-jena.de/~wipf/lecturenotes.html>.

Da sich bei einer Drehung die Länge r_i von \mathbf{x}_i nicht ändert, dürfen wir annehmen, dass die r_i konstant sind und die \mathbf{x}_i auf Kugeloberflächen liegen. Dann wirken die Drehungen auf dem Hilbertraum der quadratintegrierbaren Funktionen auf $S^2 \times \dots \times S^2$,

$$(\Gamma(R)\psi)(\hat{\mathbf{x}}_1, \dots, \hat{\mathbf{x}}_N) = \psi(R^{-1}\hat{\mathbf{x}}_1, \dots, R^{-1}\hat{\mathbf{x}}_N), \quad \hat{\mathbf{x}}_i = \frac{\mathbf{x}_i}{r_i}.$$

Wir wollen nun untersuchen, wann der Mehrteilchen-Hamilton-Operator (8.5) mit den Drehungen vertauscht. Der Operator im transformierten System lautet

$$\Gamma(R)H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{x}_1, \dots)\Gamma^{-1}(R) = H(R^{-1}\mathbf{p}_1, \dots, R^{-1}\mathbf{x}_1, \dots). \quad (8.36)$$

Die kinetischen Terme sind drehinvariant und H vertauscht mit den Drehungen wenn gilt,

$$V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = V(R^{-1}\mathbf{x}_1, \dots, R^{-1}\mathbf{x}_N). \quad (8.37)$$

Zum Beispiel sind Potentiale deren Paarwechselwirkungen nur von den Abständen der Teilchenpaare abhängt,

$$V = \sum_{i < j} V_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|), \quad (8.38)$$

drehinvariant. Das Coulomb-Potential ist in diesem Sinne drehinvariant.

8.4.2 Einteilchensysteme

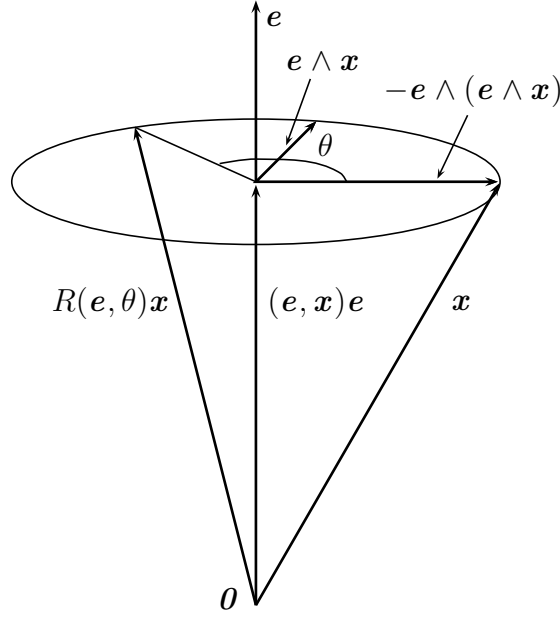
Für *ein* Teilchen ist das (dann äussere) Potential drehinvariant, wenn es nur vom Abstand $r = |\mathbf{x}|$ vom Ursprung abhängt,

$$\Gamma(R)H\Gamma(R)^{-1} = H \iff V(\mathbf{x}) = V(r). \quad (8.39)$$

Diesen einfachen Fall werden wir im Folgenden näher untersuchen. Die Verallgemeinerung der gewonnenen Resultate auf Mehrteilchensysteme ohne Spin ist dann relativ einfach.

Jedes unitäre $\Gamma(R)$ kann als $\exp(-iL/\hbar)$ mit einem hermiteschen Operator L geschrieben werden. Für drehinvariante Potentiale kommutiert mit $\Gamma(R)$ auch L mit H und ist eine Konstante der Bewegung. Wir wollen nun untersuchen, was die zu den Drehungen gehörenden hermiteschen Operatoren sind. Dazu betrachten wir Drehungen um die Achse definiert durch den Einheitsvektor \mathbf{e} mit Winkel θ . Aus der Figur 8.5 entnimmt man, dass eine derartige Drehung folgende Form hat:

$$R(\mathbf{e}, \theta)\mathbf{x} = (\mathbf{e}, \mathbf{x})\mathbf{e} - \mathbf{e} \wedge (\mathbf{e} \wedge \mathbf{x}) \cos \theta + \mathbf{e} \wedge \mathbf{x} \sin \theta$$

Abbildung 8.5: Drehung um e -Achse mit Winkel θ

$$= \mathbf{x} + \mathbf{e} \wedge \mathbf{x} \theta + O(\theta^2). \quad (8.40)$$

Die infinitesimale Drehung ist

$$\frac{d}{d\theta} R(\mathbf{e}, \theta) \mathbf{x} \big|_{\theta=0} = \mathbf{e} \wedge \mathbf{x} \equiv \Omega_{\mathbf{e}} \mathbf{x}, \quad (8.41)$$

wobei wir die reelle und schiefsymmetrische Matrix

$$\Omega_{\mathbf{e}} = \begin{pmatrix} 0 & -e_3 & e_2 \\ e_3 & 0 & -e_1 \\ -e_2 & e_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (8.42)$$

eingeführt haben. Sie dreht Vektoren infinitesimal um die Drehachse. Da \mathbf{e} ein Einheitsvektor ist, gelten die Identitäten:

$$\begin{aligned} \Omega_{\mathbf{e}}^2 \mathbf{x} &= \mathbf{e} \wedge (\mathbf{e} \wedge \mathbf{x}) = (\mathbf{e}, \mathbf{x}) \mathbf{e} - \mathbf{x} \\ \Omega_{\mathbf{e}}^3 \mathbf{x} &= -\mathbf{e} \wedge \mathbf{x} = -\Omega_{\mathbf{e}} \mathbf{x} \end{aligned}$$

und deshalb sind alle geraden Potenzen von $\Omega_{\mathbf{e}}$ proportional zu $\Omega_{\mathbf{e}}^2$ und alle ungeraden Potenzen proportional zu $\Omega_{\mathbf{e}}$,

$$\Omega_{\mathbf{e}}^{2n} = -(-)^n \Omega_{\mathbf{e}}^2, \quad \Omega_{\mathbf{e}}^{2n+1} = (-)^n \Omega_{\mathbf{e}}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Damit können wir $\theta\Omega_e$ leicht exponentieren:

$$\begin{aligned} e^{\theta\Omega_e} &= 1 + \Omega_e \left(\theta - \frac{\theta^3}{3!} + \dots \right) + \Omega_e^2 \left(\frac{\theta^2}{2!} - \frac{\theta^4}{4!} + \dots \right) \\ &= (1 + \Omega_e^2) - \Omega_e^2 \cos \theta + \Omega_e \sin \theta. \end{aligned}$$

Es folgt dann für jeden Vektor

$$e^{\theta\Omega_e} \mathbf{x} = (\mathbf{e}, \mathbf{x}) \mathbf{e} - \mathbf{e} \wedge (\mathbf{e} \wedge \mathbf{x}) \cos \theta + \mathbf{e} \wedge \mathbf{x} \sin \theta = R(\mathbf{e}, \theta) \mathbf{x}$$

und damit die Matrix-Identität

$$e^{\theta\Omega_e} = R(\mathbf{e}, \theta). \quad (8.43)$$

Die schiefssymmetrische Matrix Ω_e in (8.42) erzeugt also die Drehungen um die Achse \mathbf{e} .

8.4.3 Drehimpulsoperatoren

Nun suchen wir denjenigen hermiteschen Operator L_e , der die Drehungen um \mathbf{e} im Hilbertraum erzeugt,

$$\Gamma(e^{\theta\Omega_e}) = e^{-i\theta L_e/\hbar}. \quad (8.44)$$

Ausgewertet auf Wellenfunktionen im Ortsraum bedeutet dies

$$\psi(e^{-\theta\Omega_e} \mathbf{x}) = (e^{-i\theta L_e/\hbar} \psi)(\mathbf{x}). \quad (8.45)$$

Wir berechnen nun die Entwicklung der linken Seite in Potenzen von θ ,

$$\begin{aligned} \psi(e^{-\theta\Omega_e} \mathbf{x}) &= \psi(\mathbf{x}) - \theta \Omega_e \mathbf{x} \cdot \nabla \psi(\mathbf{x}) + \frac{\theta^2}{2!} (\Omega_e \mathbf{x} \cdot \nabla)^2 \psi(\mathbf{x}) + \dots \\ &= (e^{-\theta(\Omega_e \mathbf{x}) \cdot \nabla} \psi)(\mathbf{x}). \end{aligned}$$

Der Vergleich mit (8.45) ergibt folgende explizite Form für L_e ,

$$L_e = \frac{\hbar}{i} (\Omega_e \mathbf{x}) \cdot \nabla = (\mathbf{e} \wedge \mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} = \mathbf{e} \cdot (\mathbf{x} \wedge \mathbf{p}).$$

Wir finden die Projektion des Drehimpuls-Operators auf die Drehachse, also

$$L_e = \mathbf{e} \cdot \mathbf{L}, \quad \text{wobei} \quad \mathbf{L} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$$

der *Drehimpulsoperator* ist. Fassen wir zusammen: Die Drehungen um die 3 Koordinatenachsen werden durch die 3 Drehimpulsoperatoren

$$L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k \quad (8.46)$$

im folgenden Sinn erzeugt: Ist $e^{\theta \Omega_e}$ die Drehung um e mit Winkel θ , dann ist

$$\psi(e^{-\theta \Omega_e} \mathbf{x}) = (e^{-i\theta \mathbf{e} \cdot \mathbf{L}/\hbar} \psi)(\mathbf{x}). \quad (8.47)$$

Insbesondere erzeugt (\mathbf{e}, \mathbf{L}) eine infinitesimale Drehung um \mathbf{e} ,

$$\frac{d}{d\theta} \psi(e^{-\theta \Omega_e} \mathbf{x}) \big|_{\theta=0} = -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}) \psi(\mathbf{x}). \quad (8.48)$$

Ohne zu rechnen, wissen wir a priori, dass die L_i hermitesche Operatoren sein müssen.

Vertauschungsregeln: Wir wollen nun die Kommutatoren der Drehimpulsoperatoren mit den Orts- und Impulsoperatoren und mit sich selbst bestimmen. Wegen

$$L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k$$

findet man unter Benutzung der Derivationsregel:

$$\begin{aligned} [L_i, x_j] &= \epsilon_{ipq} [x_p p_q, x_j] = \epsilon_{ipq} x_p [p_q, x_j] = i\hbar \epsilon_{ijp} x_p, \\ [L_i, p_j] &= \epsilon_{ipq} [x_p p_q, p_j] = \epsilon_{ipq} [x_p, p_j] p_q = i\hbar \epsilon_{ijq} p_q. \end{aligned}$$

Diese Kommutationsregeln kann man nun in den Vertauschungsregeln der Drehimpulsoperatoren untereinander verwenden

$$[L_i, L_j] = \epsilon_{jpk} [L_i, x_p p_k] = \epsilon_{jpk} (x_p [L_i, p_k] + [L_i, x_p] p_k) = i\hbar \epsilon_{jpk} \epsilon_{ikq} (x_p p_q - x_q p_p).$$

Mit der nützlichen Identität

$$\epsilon_{abc} \epsilon_{ade} = \delta_{bd} \delta_{ce} - \delta_{be} \delta_{cd} \quad (8.49)$$

wird daraus

$$[L_i, L_j] = i\hbar (-\delta_{ji} \delta_{ps} + \delta_{js} \delta_{pi}) (x_p p_s - x_s p_p) = i\hbar (x_i p_j - x_j p_i),$$

was nichts anderes ist, als

$$[L_1, L_2] = i\hbar L_3, \quad [L_2, L_3] = i\hbar L_1, \quad [L_3, L_1] = i\hbar L_2 \iff [L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k. \quad (8.50)$$

Die gefundenen Vertauschungsregeln sind also

$$\begin{aligned} [\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{x}] &= -i\hbar \mathbf{e} \wedge \mathbf{x} \\ [\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{p}] &= -i\hbar \mathbf{e} \wedge \mathbf{p} \\ [\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{L}] &= -i\hbar \mathbf{e} \wedge \mathbf{L}. \end{aligned} \quad (8.51)$$

Für ein radialsymmetrisches Potential vertauschen alle drei Komponenten des Drehimpulsoperators mit H . Da die L_i nicht miteinander vertauschen, können sie nicht gleichzeitig diagonalisiert werden. Nur *eine* Drehimpulskomponente kann gleichzeitig mit H diagonalisiert werden.

Die Operatoren \mathbf{x} , \mathbf{p} und \mathbf{L} transformieren unter den Drehimpulsoperatoren alle gleich. Ich überlasse es Ihnen zu zeigen, dass die Kommutationsregeln (8.51) äquivalent sind zu

$$\Gamma(R) \mathbf{V} \Gamma(R)^{-1} = R^{-1} \mathbf{V}, \quad \mathbf{V} \in \{\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{L}\}. \quad (8.52)$$

Die Operatoren \mathbf{x} , \mathbf{p} und \mathbf{L} transformieren wie Vektoren unter Drehungen und heißen deshalb *Vektoroperatoren*. Dagegen ist

$$\Gamma(R) H \Gamma(R)^{-1} = H \quad \text{und} \quad \Gamma(R) (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}) \Gamma(R)^{-1} = (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}),$$

woraus folgt, daß

$$[\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}, H] = 0 \quad \text{und} \quad [\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}] = 0. \quad (8.53)$$

Drehinvariante Operatoren wie H und $\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}$ vertauschen mit dem Drehimpuls und heißen *skalare Operatoren*.

Die Verallgemeinerung auf N spinlose Teilchen ist nicht schwierig. Anstelle von (8.47) tritt

$$\psi(e^{-\theta \Omega_e} \mathbf{x}_1, \dots, e^{-\theta \Omega_e} \mathbf{x}_N) = (e^{-i\theta \mathbf{e} \cdot \mathbf{L}/\hbar} \psi)(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (8.54)$$

Die Entwicklung für kleine θ bestimmt den hermiteschen Generator $\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}$ der Drehungen der Zustandsvektoren um die \mathbf{e} -Achse. \mathbf{L} ist der gesamte Bahndrehimpuls des Systems,

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i, \quad \mathbf{L}_i = \mathbf{x}_i \wedge \mathbf{p}_i \quad (8.55)$$

und die Komponenten von \mathbf{L} erfüllen die Kommutationsregeln (8.50).

8.5 Eigenvektoren/werte des Drehimpulses

Neben dem Bahndrehimpuls \mathbf{L} gibt andere Drehimpulse, zum Beispiel der Teilchenspin oder der gesamte Drehimpuls eines zusammengesetzten Systems. Wird der Drehimpuls nicht näher spezifiziert, dann bezeichnen wir ihn mit \mathbf{J} . Allen Drehimpulsen gemeinsam sind die Vertauschungsrelationen (8.50) und die Hermizität,

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k \quad \text{und} \quad J_i^\dagger = J_i. \quad (8.56)$$

Wir werden die Eigenfunktionen und Eigenwerte der Drehimpulsoperatoren konstruieren, wobei wir nur diese Vertauschungsrelationen und die Hermizität benutzen werden. Deshalb gelten die folgenden Resultate für alle Drehimpulse (Bahndrehimpulse, Spins, gesamte Drehimpulse) gleichermassen.

Wir werden versuchen J_3 zu diagonalisieren (dann werden J_1, J_2 notwendigerweise nichtdiagonal sein). Dafür wird es hilfreich sein, anstelle von J_1 und J_2 die sogenannten *Leiteroperatoren* bzw. *Auf- und Absteigeoperatoren*

$$J_\pm = J_1 \pm iJ_2, \quad \text{mit} \quad J_\pm^\dagger = J_\mp \quad (8.57)$$

einzuführen. Die Leiteroperatoren und J_3 erfüllen die folgenden Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned} [J_3, J_\pm] &= [J_3, J_1] \pm i[J_3, J_2] = i\hbar J_2 \pm \hbar J_1 = \pm\hbar(J_1 \pm iJ_2) = \pm\hbar J_\pm, \\ [J_+, J_-] &= i[J_2, J_1] - i[J_1, J_2] = 2\hbar J_3. \end{aligned}$$

Diese Relationen werden eine wichtige Rolle spielen, und wir wollen sie hervorheben:

$$[J_3, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm, \quad [J_+, J_-] = 2\hbar J_3. \quad (8.58)$$

Die Leiteroperatoren J_\pm sind nicht hermitesch und entsprechen keinen Observablen.

Zuerst bemerken wir, daß \mathbf{J}^2 ein skalarer Operator ist und mit den J_i vertauscht,

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}] = 0, \quad \text{wobei} \quad \mathbf{J}^2 = \sum J_i^2. \quad (8.59)$$

Wir können also \mathbf{J}^2 gleichzeitig mit einer Komponente des Drehimpulses diagonalisieren. Üblicherweise wählt man die Komponente J_3 , und wir wollen uns dieser Tradition anschließen. Da das Quadrat jedes hermiteschen Operators nicht-negativ ist,

$$\langle \psi | J_i^2 | \psi \rangle = \langle J_i \psi | J_i \psi \rangle \geq 0,$$

ist \mathbf{J}^2 als Summe von solchen Operatoren selbst nicht-negativ. Ist $|\psi\rangle$ eine Eigenfunktion von \mathbf{J}^2 mit Eigenwert λ , dann ist also

$$\langle\psi|\mathbf{J}^2|\psi\rangle = \lambda\langle\psi|\psi\rangle \geq 0. \quad (8.60)$$

Den nichtnegativen Eigenwert λ können wir als $\lambda = \hbar^2 j(j+1)$ schreiben mit $j \geq 0$. Da der Drehimpuls die Dimension $[\hbar]$ hat, ist j eine dimensionslose Zahl. Später wird sich zeigen, daß $2j \in \{0, 1, 2, \dots\}$ gelten muss. Die Quantenzahl j heißt *Drehimpulsquantenzahl* oder im Wasserstoffatom auch *Nebenquantenzahl* (um sie von der Hauptquantenzahl zu unterscheiden). Die Eigenwerte von J_3 seien $\hbar j_3$, das dimensionslose j_3 ist die *magnetische Quantenzahl* (sie gibt Auskunft über die Energie eines Elektrons im äußeren Magnetfeld), und die gemeinsamen *normierten Eigenfunktionen* von \mathbf{J}^2 und J_3 seien $|jj_3\rangle$,

$$\mathbf{J}^2|jj_3\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jj_3\rangle \quad \text{und} \quad J_3|jj_3\rangle = \hbar j_3|jj_3\rangle. \quad (8.61)$$

Im Folgenden brauchen wir noch die Umformung des Produktes $J_{\pm}J_{\mp}$:

$$J_{\pm}J_{\mp} = J_1^2 + J_2^2 \mp i(J_1J_2 - J_2J_1) = \mathbf{J}^2 - J_3^2 \pm \hbar J_3. \quad (8.62)$$

Wegen $J_-^\dagger = J_+$ gilt auch

$$\langle jj_3|J_{\pm}J_{\mp}|jj_3\rangle = \langle J_{\mp}jj_3|J_{\mp}jj_3\rangle \geq 0,$$

worin wir die linke Seite mit Hilfe von (8.62) leicht ausrechnen können,

$$\langle jj_3|J_{\mp}J_{\pm}|jj_3\rangle = \langle jj_3|(\mathbf{J}^2 - J_3^2 \mp \hbar J_3)|jj_3\rangle = \hbar^2 c_{\pm}(j, j_3)\langle jj_3|jj_3\rangle. \quad (8.63)$$

mit Konstanten

$$c_{\pm}(j, j_3) = j(j+1) - j_3(j_3 \pm 1) \quad (8.64)$$

Die linke Seite von (8.63) ist nur wie gefordert nicht-negativ für

$$c_{\pm}(j, j_3) \geq 0 \iff \left(j + \frac{1}{2}\right)^2 \geq \left(j_3 \mp \frac{1}{2}\right)^2. \quad (8.65)$$

Diese beiden Ungleichungen implizieren

$$-j \leq j_3 \leq j. \quad (8.66)$$

Nun benützen wir ähnliche Argumente wie bei der Bestimmung der Eigenfunktionen und

Eigenwerte des harmonischen Oszillators mittels der Auf- und Absteigeoperatoren. Wegen (8.58) gilt

$$J_3 J_{\pm} |jj_3\rangle = J_{\pm} (J_3 \pm \hbar) |jj_3\rangle = \hbar J_{\pm} (j_3 \pm 1) |jj_3\rangle = \hbar (j_3 \pm 1) J_{\pm} |jj_3\rangle.$$

Damit hat $J_{\pm} |jj_3\rangle$ den J_3 -Eigenwert $\hbar(j_3 \pm 1)$. Allerdings brauchen diese Zustände nicht normiert zu sein, und wir können nur schließen

$$J_{\pm} |jj_3\rangle = c_{\pm} |j, j_3 \pm 1\rangle,$$

mit j und j_3 -abhängigen Normierungskonstanten c_{\pm} . Wir wollen diese Konstanten so wählen, dass die $|jj_3\rangle$ alle Norm Eins haben. Wegen

$$\langle jj_3 | J_{\mp} J_{\pm} | jj_3 \rangle = |c_{\pm}|^2 \langle j, j_3 \pm 1 | j, j_3 \pm 1 \rangle \stackrel{(8.63)}{=} \hbar^2 c_{\pm}(j, j_3) \langle jj_3 | jj_3 \rangle$$

gilt nach geeigneter Wahl der Phasen der Eigenfunktionen die nützliche Beziehung

$$J_{\pm} |jj_3\rangle = \hbar \sqrt{c_{\pm}(j, j_3)} |j, j_3 \pm 1\rangle \quad (8.67)$$

zwischen den gleich normierten Eigenfunktionen. Ist $\hbar j_3$ Eigenwert von J_3 , so sind es auch $\hbar(j_3 \pm 1)$, es sei denn, die Wurzeln in (8.67) verschwinden. In der Tat, wegen (8.66) muss j_3 kleiner gleich j sein und deshalb muss für ein $j_3 \leq j$ gelten

$$c_+(j, j_3) = 0 \iff j_3 = \pm \left(j + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2}.$$

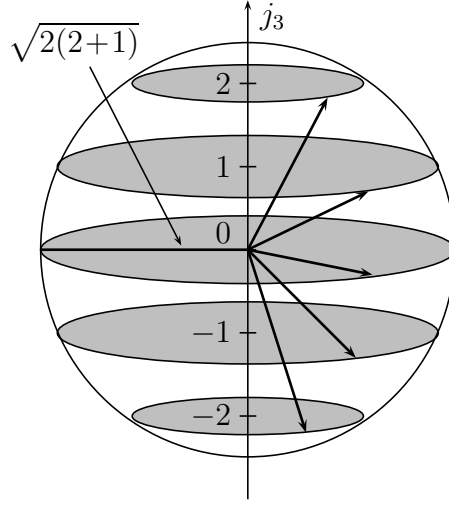
Von den zwei Lösungen dieser Gleichung ist wegen (8.66) nur diejenige mit $j_3 = j$ erlaubt. Am anderen Ende des Spektrums sollte für ein $j_3 \geq -j$ gelten

$$c_-(j, j_3) = 0 \iff j_3 = \pm \left(j + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2},$$

damit j_3 nicht kleiner als $-j$ wird. Die mit (8.66) verträgliche Lösung ist $j_3 = -j$. Damit die Ungleichungen (8.66) erfüllt sind, müssen also $\hbar j$ und $-\hbar j$ Eigenwerte von J_3 sein. Da aber die Differenz zweier Eigenwerte von J_3 ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar ist, muss $j - (-j) = 2j$ eine ganze Zahl sein:

$$j = \text{ganz oder halbganz}, \quad j_3 = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (8.68)$$

Für jede Nebenquantenzahl j gibt es dann $2j+1$ verschiedene magnetische Quantenzahlen j_3 und die Entartung von j ist $2j+1$. Da die $|jj_3\rangle$ normierte Eigenfunktionen der

Abbildung 8.6: Illustration zum quantenmechanischen Drehimpuls für $j = 2$.

hermiteschen Operatoren \mathbf{J}^2 und J_3 sind, bilden sie ein Orthonormalsystem,

$$\langle jj_3 | j' j'_3 \rangle = \delta_{jj'} \delta_{j_3 j'_3}, \quad (8.69)$$

Wir haben also folgendes Bild vor Augen: Im Zustand $|jj_3\rangle$ ist die dritte Komponente des Spins gleich $\hbar j_3$. Die Länge des Drehimpulsvektors ist $\hbar\{j(j+1)\}^{1/2}$. Die transversale Komponente des Drehimpulses, $(J_1^2 + J_2^2)^{1/2} = (\mathbf{J}^2 - J_3^2)^{1/2}$ hat die Länge $\hbar\{j(j+1) - j_3^2\}^{1/2}$. Allerdings kennen wir die Richtung des transversalen Drehimpulses nicht, da J_1, J_2 nicht gleichzeitig mit J_3 scharf sein können (die Drehimpulskomponenten kommutieren nicht). In der Tat, mit der Heisenbergschen Unschärferelation folgt

$$\langle jj_3 | (\Delta J_1)^2 | jj_3 \rangle \langle jj_3 | (\Delta J_2)^2 | jj_3 \rangle \geq \left(\frac{\hbar j_3}{2} \right)^2. \quad (8.70)$$

Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, dass für den Bahndrehimpuls $\mathbf{L} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$ die magnetische Quantenzahl und damit auch die Nebenquantenzahl immer ganzzahlig sein muss. Dies folgt aus der Forderung, daß die Wellenfunktion einfachwertig sein soll. Üblicherweise bezeichnet man den Bahndrehimpuls mit \mathbf{L} , seine magnetische Quantenzahl j_3 mit m und seine Nebenquantenzahl j mit ℓ .

Der Spinoperator eines Teilchens mit Spin $\frac{1}{2}$, zum Beispiel eines Elektrons, Myons, Quarks oder Protons, lautet

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad (8.71)$$

und erfüllt ebenfalls die Kommutationsregeln $\mathbf{S} \wedge \mathbf{S} = i\hbar\mathbf{S}$. Wegen

$$\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

sind die möglichen Eigenwerte von S_3 gleich $\pm\frac{1}{2}\hbar$.

8.5.1 Kugelflächenfunktionen

Nun wollen wir die Eigenfunktionen $Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{x}}) \in L_2(S^2)$ des Bahndrehimpulses für ein Einteilchensystem in der Ortsdarstellung explizit konstruieren, ähnlich den Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators. Wir wählen Kugelkoordinaten

$$\mathbf{x} = r\hat{\mathbf{x}}, \quad \hat{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \sin\theta \cos\varphi \\ \sin\theta \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix}. \quad (8.72)$$

Dann ist die dritte Komponente des Drehimpulses in der Ortsdarstellung

$$L_3 = \frac{\hbar}{i}(x_1\partial_2 - x_2\partial_1) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}. \quad (8.73)$$

Die Lösungen der Eigenwertgleichung $L_3 Y_{\ell m} = \hbar m Y_{\ell m}$ sind Exponentialfunktionen in φ ,

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} P_{\ell m}(\theta), \quad (8.74)$$

wobei die $P_{\ell m}$ noch unbestimmte Funktionen sind. Die verbleibenden zwei Drehimpulse lauten in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} L_1 &= x_2 p_3 - x_3 p_2 = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ L_2 &= x_3 p_1 - x_1 p_3 = i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \end{aligned}$$

Daraus folgt die explizite Form für die Leiteroperatoren:

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \quad (8.75)$$

Explizite Form der Kugelflächenfunktionen.

Wir bestimmen zuerst die Eigenfunktion $Y_{\ell\ell} = e^{i\ell\varphi} P_{\ell\ell}(\theta)$ mit maximaler magnetischer

Quantenzahl $m = \ell$. Diese werden vom Aufsteigeoperator L_+ annihilert,

$$\begin{aligned} L_+ Y_{\ell\ell} &= \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{i\ell\varphi} P_{\ell\ell} \\ &= \hbar e^{i(\ell+1)\varphi} \left(\partial_\theta P_{\ell\ell} - \frac{\ell \cos \theta}{\sin \theta} P_{\ell\ell} \right) = 0. \end{aligned}$$

Damit wird

$$Y_{\ell\ell} = c e^{i\ell\varphi} \sin^\ell(\theta),$$

mit einer Konstante c . Nun können wir die Eigenfunktionen $Y_{\ell m}$ durch mehrmaliges Anwenden des Leiteroperators L_- generieren,

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = c_{\ell m} (L_-)^{\ell-m} Y_{\ell\ell}(\theta, \varphi).$$

Die Normierungsbedingung für die Kugelflächenfunktionen lauten

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

Mit Hilfe des Integrals

$$\int_0^\pi (\sin \theta)^{2\ell+1} d\theta = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(2^\ell \ell!)^2}{(2\ell)!} \quad (8.76)$$

ergeben sich die normierten Eigenfunktionen mit maximaler magnetischer Quantenzahl,

$$Y_{\ell\ell}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}} (2\ell)! \sin^\ell \theta e^{i\ell\varphi}, \quad (8.77)$$

wobei der Phasenfaktor $(-1)^\ell$ der üblichen Konvention entspricht. Die anderen Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}$ können vermittle

$$Y_{\ell, m-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}} e^{-i\varphi} (-\partial_\theta + i \cot \theta \partial_\varphi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

aus $Y_{\ell\ell}$ berechnet werden. Diese rekursive Definition führt zu folgendem orthonormierten System ($u = \cos \theta$):

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{\ell}}{2^{\ell} \ell!} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{du}\right)^{\ell-m} (1-u^2)^{\ell}. \quad (8.78)$$

Die Funktionen bis $\ell = 2$ sind:

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

Nur Y_{00} ist kugelsymmetrisch. Für $m = \ell$, also „Parallelstellung“ von Bahndrehimpuls und 3-Achse, würde sich klassisch das Elektron auf einer Kreisbahn in der $(1, 2)$ -Ebene bewegen. Quantenmechanisch ergibt sich eine keulenförmige Verteilung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\sim |Y_{\ell\ell}(\theta, \varphi)|^2$, die um so schlanker wird, je größer ℓ wird. Für $m = 0$ ist der Drehimpuls irgendwo senkrecht zur 3-Achse. Wenn man sich das Teilchen auf einer die 3-Achse enthaltende Bahnebene denkt und dann die Ebene um diese Achse dreht, sieht man, dass die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\sim |Y_{\ell 0}|^2$ bei den Polen liegt.

Eigenschaften: Die Kugelfunktionen mit m und $-m$ sind, bis auf eine Phase, komplex konjugiert:

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

Da für ein kugelsymmetrisches Potential neben L_3 und \mathbf{L}^2 auch der Paritätsoperator mit H vertauscht, sollten wir nachprüfen, wie die Wellenfunktionen unter der Paritätsoperation $\psi(\mathbf{x}) \rightarrow \psi(-\mathbf{x})$ transformieren: In Kugelkoordinaten ist eine Spiegelung

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi$$

und damit

$$e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^m e^{im\varphi}, \quad \sin \theta \rightarrow \sin \theta, \quad \cos \theta \rightarrow -\cos \theta.$$

Aus (8.78) folgt dann, dass

$$(PY_{\ell m})(\theta, \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (8.79)$$

gilt. Die Zustände mit gerader Nebenquantenzahl sind gerade und diejenigen mit ungerader Nebenquantenzahl ungerade.

Die Operatoren L_3, \mathbf{L}^2 sind auf $L_2(S^2)$, dem Raum der quadratintegrierbaren Funktionen auf der Kugeloberfläche, selbstadjungiert. Die Eigenfunktionen $Y_{\ell m}$ bilden deshalb ein vollständiges Orthonormalsystem auf diesem Raum. Jede Funktion $f(\theta, \varphi) \in L_2(S^2)$ kann als Linearkombination der $Y_{\ell m}$ dargestellt werden:

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{\ell, m} \alpha_{\ell m} Y_{\ell m}(\theta, \varphi).$$

Die Koeffizienten berechnen sich dann gemäß

$$\alpha_{\ell m} = \int d\Omega \bar{Y}_{\ell m}(\theta, \varphi) f(\theta, \varphi).$$

Diese Vollständigkeit ist äquivalent zur Relation $\sum |\ell m\rangle \langle \ell m| = \mathbb{1}$, die in der Ortsdarstellung folgende Form hat

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \bar{Y}_{\ell m}(\theta', \varphi') Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta').$$

Wir notieren noch, dass die Kugelfunktionen folgende *Summenregel* erfüllen:

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2\ell + 1}{4\pi}.$$

Betrachtet man die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen als Störung, dann ist die folgende „Faktorisierung“ des Coulombpotentials nützlich

$$\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{1}{2\ell + 1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \bar{Y}_{\ell m}(\theta', \varphi') Y_{\ell m}(\theta, \varphi),$$

wobei $r_{<}$ ($r_{>}$) den kleineren (größeren) der Radien r und r' bezeichnet.

8.6 Darstellung der Drehungen

Wir haben uns früher davon überzeugt, dass die Operatoren

$$(\Gamma(\boldsymbol{\alpha})\psi)(\mathbf{x}) = (e^{-i\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{L}/\hbar}\psi)(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}(\boldsymbol{\alpha})\mathbf{x}), \quad \boldsymbol{\alpha} = \theta\mathbf{e}$$

eine unitäre Darstellung der Drehgruppe auf dem Hilbertraum $L_2(S^2)$ der auf S^2 quadratintegrierbaren Funktionen definieren,

$$R(\boldsymbol{\gamma}) = R(\boldsymbol{\beta})R(\boldsymbol{\alpha}) \implies \Gamma(\boldsymbol{\gamma}) = \Gamma(\boldsymbol{\beta})\Gamma(\boldsymbol{\alpha}). \quad (8.80)$$

Der $(2\ell + 1)$ -dimensionale Unterraum

$$\mathcal{Y}_\ell = \text{Span}\{Y_{\ell m} | m = -\ell, \dots, \ell\} \subset L_2(S^2) \quad (8.81)$$

wird durch die Operatoren L_3, L_\pm und damit durch die Drehimpulsoperatoren L_i auf sich abgebildet. Damit ist jedes \mathcal{Y}_ℓ in der orthogonalen Zerlegung

$$L_2(S^2) = \mathcal{Y}_0 \oplus \mathcal{Y}_1 \oplus \mathcal{Y}_2 \oplus \dots = \bigoplus_{\ell=0}^{\infty} \mathcal{Y}_\ell$$

invariant unter jeder Potenz von $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{L}$ und damit unter jeder Drehung $\Gamma(\boldsymbol{\alpha})$,

$$\Gamma(\boldsymbol{\alpha}) : \mathcal{Y}_\ell \longrightarrow \mathcal{Y}_\ell, \quad \Gamma(\boldsymbol{\alpha})|\ell m\rangle = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} |\ell m'\rangle D_{m'm}^{(\ell)}(\boldsymbol{\alpha}) \quad (8.82)$$

mit $(2\ell + 1)$ -dimensionaler unitärer Matrix

$$D_{m'm}^{(\ell)}(\boldsymbol{\alpha}) = \langle \ell m' | \Gamma(\boldsymbol{\alpha}) | \ell m \rangle. \quad (8.83)$$

Diese Formeln sind äquivalent zu

$$Y_{\ell m}(R^{-1}(\boldsymbol{\alpha})\hat{\mathbf{x}}) = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m'}(\hat{\mathbf{x}}) D_{m'm}^{(\ell)}(\boldsymbol{\alpha}). \quad (8.84)$$

Wir wollen uns nun überzeugen, daß

$$R(\boldsymbol{\alpha}) \longrightarrow D^{(\ell)}(\boldsymbol{\alpha}) \quad (8.85)$$

eine $(2\ell + 1)$ -dimensionale unitäre Darstellung der Drehgruppe definiert.

Die Matrix $D^{(\ell)}(\boldsymbol{\alpha})$ ist die Einschränkung des unitären $\Gamma(\boldsymbol{\alpha})$ auf den invarianten Teilraum \mathcal{Y}_ℓ und ist deshalb unitär. Seien nun

$$D_{m'm}^{(\ell)}(\boldsymbol{\alpha}) = \langle \ell m' | \Gamma(\boldsymbol{\alpha}) | \ell m \rangle \quad \text{und} \quad D_{m'm}^{(\ell)}(\boldsymbol{\beta}) = \langle \ell m' | \Gamma(\boldsymbol{\beta}) | \ell m \rangle$$

die den Drehungen $R(\boldsymbol{\alpha})$ und $R(\boldsymbol{\beta})$ zugeordneten Matrizen und $\Gamma(\boldsymbol{\gamma})$ wie in (8.80) definiert. Dann ist

$$\begin{aligned} D_{m'm}^{(\ell)}(\boldsymbol{\gamma}) &= \langle \ell m' | \Gamma(\boldsymbol{\beta}) \Gamma(\boldsymbol{\alpha}) | \ell m \rangle = \sum_{m''} \langle \ell m' | \Gamma(\boldsymbol{\beta}) | \ell m'' \rangle \langle \ell m'' | \Gamma(\boldsymbol{\alpha}) | \ell m \rangle \\ &= \sum_{m''} D_{m'm''}^{(\ell)}(\boldsymbol{\beta}) D_{m''m}^{(\ell)}(\boldsymbol{\alpha}), \end{aligned}$$

beziehungsweise

$$D^{(\ell)}(\boldsymbol{\gamma}) = D^{(\ell)}(\boldsymbol{\beta}) D^{(\ell)}(\boldsymbol{\alpha}). \quad (8.86)$$

Da zusätzlich $D^{(\ell)}(\boldsymbol{0}) = \mathbb{1}$ gilt haben wir bewiesen, dass (8.85) eine $(2\ell + 1)$ -dimensionale Darstellung der Drehgruppe $SO(3)$ ist. Diese Darstellungen sind irreduzibel, da vermittels der Leiteroperatoren jeder Zustand im invarianten Unterraum auf jeden anderen Zustand in diesem Unterraum abgebildet werden kann.

Wir wollen noch die *Charakteren* dieser irreduziblen Darstellungen von $SO(3)$ bestimmen. Wir können als z -Achse unseres Koordinatensystems immer die Drehachse wählen. Also ist die Drehung um \boldsymbol{e} mit Winkel θ äquivalent zu der Drehung um die z -Achse mit demselben Winkel,

$$R(\theta, \boldsymbol{e}) \sim R(\theta, \boldsymbol{e}_3) = e^{\theta \Omega_3} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (8.87)$$

Die zugehörige Darstellungsmatrix

$$D_{m'm}^{(\ell)}(\theta) = \langle \ell m' | e^{-i\theta L_3/\hbar} | \ell m \rangle = e^{-im\theta} \delta_{mm'}$$

ist diagonal. Damit ist der Charakter χ_ℓ der Darstellung $R \rightarrow D^{(\ell)}$ gleich

$$\chi_\ell(\theta) = \text{Sp} (D^{(\ell)}(\theta)) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{-im\theta} = \frac{\sin(2\ell + 1)\theta}{\sin \theta}, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (8.88)$$

Diese Charakteren sind uns aus der Vorlesung *Mathematischen Methoden der Physik* wohlbekannt. Es sind die Charakteren der irreduziblen Darstellungen von $SO(3)$. Die

Darstellungsmatrizen $D^{(\ell)}$ können mit unseren bisherigen Resultaten berechnet werden. Aus Zeitgründen muss ich allerdings auf die Literatur verweisen.

Kapitel 9

Zentralkräfte - Das Wasserstoffatom

Das Atom ist seinem Wesen nach nicht ein materielles Gebilde in Raum und Zeit, sondern gewissermaßen nur ein Symbol, bei dessen Einführung die Naturgesetze eine besonders einfache Form annehmen.

Werner Heisenberg, 1947

Als besonders wichtige Anwendung für die quantenmechanische Berechnung von Energieeigenwerten betrachten wir wasserstoffähnliche Atome. Als wasserstoffähnliche Atome bezeichnet man Systeme aus einem Kern mit Ladung Ze und einem Elektron, wie etwa H , He^+ , Li^{2+} usw. Das Spektrum des Wasserstoffatoms spielte bei der Entwicklung der Quantenmechanik eine wichtige Rolle. Als das einfachste aller Atome ist es der Theorie und dem Experiment gleichermaßen zugänglich und eignet sich hervorragend als Testobjekt für physikalische Theorien. Immer genauere spektroskopische Untersuchungen lieferten in der Vergangenheit den Anstoß dazu, theoretische Modelle neu zu entwickeln und zu verfeinern. Heutzutage dient die Spektroskopie am Wasserstoffatom hauptsächlich dazu, die Quantenelektrodynamik (QED) als derzeit präziseste aller physikalischen Theorien sehr genau zu testen. Für die Übergangsfrequenz des Zweiphotonen-Übergangs vom $1s$ in den $2s$ Zustand¹ fanden HÄNSCH und Mitarbeiter den Wert

$$f_{1s-2s} = 2\,466\,061\,102\,474\,851(25)\text{Hz}, \quad (9.1)$$

die genaueste Messung einer Frequenz im UV-Bereich² [47].

In dieser Vorlesung über nichtrelativistische Quantenmechanik werden wir nur die Grobstruktur des Spektrums berechnen. Sie rührt von der Coulomb-Wechselwirkung zwi-

¹Für Zweiphotonen-Übergänge gilt nicht die Auswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$, sondern $\Delta\ell = 0, \pm 2$.

²vgl. <http://www.mpg.de/~haensch/hydrogen/h.html>.

schen dem als spinlos gedachten Proton und Elektron des Wasserstoffatoms. Auf die nötigen vorwiegend relativistischen Korrekturen werden wir am Ende dieses Kapitels und in der Vorlesung Quantenmechanik II zurückkommen. Im ersten Schritt betrachten wir beliebige radialsymmetrische Potentiale und werden uns erst in der zweiten Hälfte des Kapitels auf das Coulomb-Potential einschränken.

9.1 Elektronen im Zentralfeld

Die zu einem stationären Zustand eines Teilchens (Elektrons) in einem Potential gehörende Wellenfunktion löst die zeitunabhängige Schrödingergleichung mit Hamilton-Operator

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V \stackrel{\text{Ort}}{=} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\mathbf{x}), \quad (9.2)$$

wobei wir in diesem Kapitel die Masse mit μ bezeichnen, um eine Verwechslung mit der magnetischen Quantenzahl m zu vermeiden.

Wir stellen zuerst eine Beziehung zwischen der für ein drehinvariantes Potential erhaltenen Grösse \mathbf{L}^2 und dem Laplace-Operator her, wobei wir die Relation

$$\mathbf{p} = \hat{\mathbf{x}} (\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{p}) - \frac{\hat{\mathbf{x}}}{r} \wedge \mathbf{L} \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}}{r}, \quad \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \quad (9.3)$$

benutzen. Mit Hilfe von (8.49) und den Vertauschungsregeln zwischen Ort und Impuls folgen die Beziehungen

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{x}} \wedge \mathbf{L})^2 &= \mathbf{L}^2, & \hat{\mathbf{x}} \cdot (\hat{\mathbf{x}} \wedge \mathbf{L}) &= 0 \\ (\hat{\mathbf{x}} \wedge \mathbf{L}) \cdot \hat{\mathbf{x}} &= 2i\hbar, & [\partial_r, \mathbf{L}] &= 0, \end{aligned}$$

und damit die gesuchte Relation zwischen Δ und \mathbf{L}^2 ,

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \Delta = -\hbar^2 \left(\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}. \quad (9.4)$$

Um die explizite Form des Differentialoperators \mathbf{L}^2 in der Ortsdarstellung zu gewinnen, berechnen wir den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten. In diesen Koordinaten hat das Längenelement die Form

$$ds^2 = dr^2 + r^2 (d\theta^2 + \sin^2 \theta d\varphi^2) \quad (9.5)$$

und damit sind die Determinante und die Inverse der Metrik

$$\sqrt{g} = r^2 \sin \theta \quad \text{und} \quad g^{ij} = \text{diag}(1, r^{-2}, r^{-2} \sin^{-2} \theta).$$

Deshalb lautet der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_i (\sqrt{g} g^{ij} \partial_j) = \partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (9.6)$$

Der Vergleich mit (9.4) ergibt folgende Form für das Quadrat des Drehimpulses,

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (9.7)$$

Nun können wir H folgendermaßen umschreiben:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(\mathbf{x}). \quad (9.8)$$

Wir wollen nun ein drehinvariantes Potential $V = V(r)$ betrachten. V könnte zum Beispiel die Wechselwirkung von zwei Elektronen oder eines Proton-Elektron-Systems in Relativkoordinaten beschreiben. Für ein kugelsymmetrisches Potential kommutieren die Operatoren H , \mathbf{L}^2 , L_3 und P . Die gemeinsamen Eigenfunktionen dieser verträglichen Observablen bezeichnen wir mit $|E\ell m\rangle$,

$$\begin{aligned} H|E\ell m\rangle &= E|E\ell m\rangle \\ \mathbf{L}^2|E\ell m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1)|E\ell m\rangle \\ L_3|E\ell m\rangle &= \hbar m|E\ell m\rangle. \end{aligned}$$

Sie sind gleichzeitig Eigenfunktionen des Paritätsoperators, $P|E\ell m\rangle = (-)^{\ell}|E\ell m\rangle$. In der Ortsdarstellung haben sie die Form

$$\psi_{E\ell m}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | E\ell m \rangle = f_{E\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (9.9)$$

wobei wir schon vorweggenommen haben, daß die Radialfunktionen $f_{E\ell}(r)$ nicht von der magnetischen Quantenzahl abhängen.

Setzen wir die Funktionen (9.9) in die Schrödingergleichung mit Hamilton-Operator (9.8) ein, so reduziert sich diese auf folgende gewöhnliche Differentialgleichung zweiter

Ordnung für die Radialfunktionen,

$$\left(\frac{1}{2\mu} p_r^2 + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E \right) f_{E\ell}(r) = 0, \quad \text{wobei} \quad p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad (9.10)$$

der auf $L_2(R^+, r^2 dr)$ hermitesche Radialimpuls ist. Setzen wir $f_{E\ell} = u_{E\ell}/r$, dann erfüllen die $u_{E\ell}$ die etwas einfachere gewöhnliche Differentialgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E \right) u_{E\ell}(r) = 0. \quad (9.11)$$

Die Gleichungen (9.10) und (9.11) haben die Form von eindimensionalen Schrödingergleichungen, allerdings ist $0 \leq r < \infty$. Bei der Lösungssuche für die radiale Schrödingergleichung gilt es allerdings zu beachten, dass für jedes $\psi_{E\ell m} \in L_2(\mathbb{R}^3)$ die Integrale in

$$\|\psi_{E\ell m}\|^2 = \int_0^\infty |f_{E\ell}|^2 r^2 dr = \int_0^\infty |u_{E\ell}|^2 dr \quad (9.12)$$

endlich sein müssen. Wegen der Zentrifugalbarriere $\ell(\ell+1)/r^2$ in der radialen Schrödingergleichung werden ganz ähnlich wie in der klassischen Mechanik Teilchen mit $\ell > 0$ vom Ursprung ferngehalten. Wellenfunktionen von Teilchen mit Drehimpuls ungleich Null sollten am Ursprung verschwinden. Etwas allgemeiner wird die Wellenfunktion $\psi_{E\ell m}$ nur quadratintegrierbar sein, wenn $u_{E\ell}$ in der Nähe des Ursprungs nicht zu singulär ist. Dies ist der Fall wenn es eine positive Zahl ϵ gibt, so dass

$$|u_{E\ell}(r)| < cr^{\epsilon-\frac{1}{2}} \quad \text{für} \quad r \rightarrow 0 \quad (9.13)$$

mit einer positiven Konstanten c gilt. Für große Abstände vom Ursprung müssen die radialen Wellenfunktionen von gebundenen Zuständen schneller als $u_{E\ell} \sim r^{-\frac{1}{2}}$ abfallen.

Verhalten der Lösungen für große und kleine Radien: Wenn wir annehmen, dass

$$\int_0^\infty (r + r^2) V(r) dr < \infty$$

gilt, dann können die im Folgenden abgeleiteten asymptotischen Abschätzungen für die Lösungen der radialen Schrödingergleichung streng bewiesen werden. Insbesondere sollte das Potential am Ursprung nicht zu singulär werden und im Unendlichen genügend schnell gegen Null streben. Der hiermit ausgeschlossene Fall eines Coulombpotentials wird anschließend gesondert behandelt.

Da für *große* r das Potential verschwindet, gilt

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} u_{E\ell}'' + E u_{E\ell} \sim 0 \quad \text{für } r \rightarrow \infty.$$

Die asymptotische Form der Lösungen ist daher

$$u_{E\ell} \sim \begin{cases} e^{\pm ikr} & \text{für } E = +\hbar^2 k^2 / 2\mu > 0 \\ e^{-kr} & \text{für } E = -\hbar^2 k^2 / 2\mu < 0. \end{cases} \quad (9.14)$$

Für ein nicht-negatives Potential ist H nicht-negativ,

$$(\psi, H\psi) \stackrel{(9.2)}{=} \frac{1}{2m} (\mathbf{p}\psi, \mathbf{p}\psi) + (\psi, V\psi) \geq 0$$

und die Energie-Eigenwerte sind alle größer gleich Null. Ein Teilchen in einem nicht-negativen und im Unendlichen verschwindenden Potential hat *keine gebundenen Zustände*.

Für *kleine* r hat jede Lösung der *Fuchsschen Differentialgleichung* (9.11) die Entwicklung

$$u_\ell(r) \sim r^\alpha (1 + a_1 r + \dots).$$

Setzen wir dies in die radiale Schrödingergleichung ein, so folgt für $r^2 V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ die Bedingung

$$\left(\left(\alpha - \frac{1}{2} \right)^2 - \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2 \right) r^{\alpha-2} + o(r^{\alpha-2}) = 0,$$

mit den beiden Lösungen

$$\alpha = \ell + 1 \quad \text{und} \quad \alpha = -\ell. \quad (9.15)$$

Für die zweite Wahl $\alpha = -\ell$ ist die Wellenfunktion am Ursprung singulär, $\psi_{E\ell m} \sim r^{-\ell-1}$. Für $\ell > 0$ ist sie nicht mehr normierbar und für $\ell = 0$ ist der Hamilton-Operator nicht wesentlich selbstadjungiert, wenn $u_{E\ell}$ für $r \rightarrow 0$ nicht schneller als \sqrt{r} verschwinden würde³. Also ist nur die erste Lösung in (9.15) realisiert und

$$u_{E\ell} \sim r^{1+\ell} (1 + a_1 r + \dots) \quad \text{oder} \quad f_{E\ell} \sim r^\ell (1 + a_1 r + \dots). \quad (9.16)$$

Wie erwartet verschwinden am Ursprung alle Lösungen mit $\ell > 0$.

³Vgl. das Buch von S. GRUSSMANN über Funktionalanalysis.

9.2 Elektron im kugelförmigen Potentialtopf

Setzen wir für positive Energien wie in (9.14) $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ mit Wellenzahlvektor k , dann lautet für $V = 0$ die radiale Schrödingergleichung (9.10) (wir unterdrücken den Index E)

$$f_\ell''(r) + \frac{2}{r} f_\ell'(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell(r) + k^2 f_\ell(r) = 0. \quad (9.17)$$

Setzen wir in dieser Differentialgleichung vom Fuchsschen Typ $x = kr$, dann erhalten wir die Besselsche Differentialgleichung:

$$x^2 f_\ell''(x) + 2x f_\ell'(x) + (x^2 - \ell(\ell+1)) f_\ell(x) = 0. \quad (9.18)$$

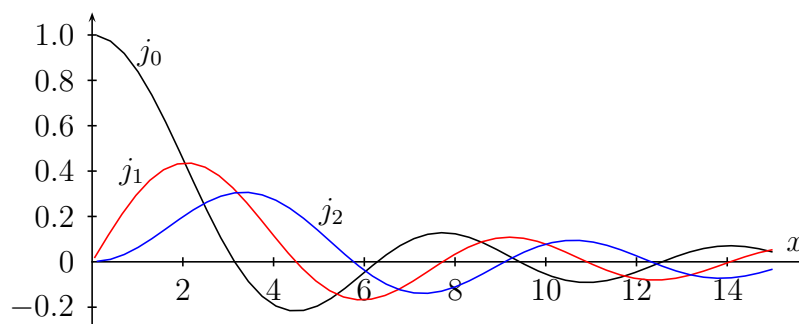
Die Lösungen sind die *sphärischen Besselfunktionen* der ersten und zweiten Art:

$$f_\ell(x) = \begin{cases} j_\ell(x) = +(-1)^\ell x^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^\ell (\sin x/x) \\ y_\ell(x) = -(-1)^\ell x^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^\ell (\cos x/x). \end{cases} \quad (9.19)$$

Die expliziten Formeln auf der rechten Seite gehen auf RAYLEIGH zurück. Die sphärischen Besselfunktionen zu kleinen Bahndrehimpulsen haben die Form:

$$\begin{aligned} j_0 &= \frac{\sin x}{x} & y_0 &= -\frac{\cos x}{x} \\ j_1 &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} & y_1 &= -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x} \\ j_2 &= \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x & y_2 &= -\left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \cos x - \frac{3}{x^2} \sin x \end{aligned}$$

Die regulären Lösungen j_ℓ sind in der folgenden Figur für $\ell = 0, 1, 2$ geplottet. Bis auf j_0 verschwinden alle Lösungen am Ursprung und beschreiben gedämpfte Schwingungen.



Unter Benutzung der Differentialgleichung zeigt man, dass die Wronski-Determinante dieser Lösungen nicht verschwindet,

$$j_\ell \frac{dy_\ell}{dx} - \frac{dj_\ell}{dx} y_\ell = \frac{1}{x^2},$$

und damit bilden die j_ℓ und y_ℓ ein linear unabhängiges System (ein Fundamentalsystem) von Lösungen. In der Nähe des Ursprungs verhalten sich diese Lösungen wie folgt,

$$\begin{aligned} j_\ell(x) &\sim \frac{x^\ell}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2\ell + 1)} \\ y_\ell(x) &\sim -\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2\ell - 1)}{x^{\ell+1}}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Für große Radien oder große x gilt

$$j_\ell(x) \sim \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right) \quad \text{und} \quad y_\ell(x) \sim -\frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad (9.21)$$

in Übereinstimmung mit unseren Resultaten über die asymptotische Form der Lösungen im allgemeinen Fall.

Wir bemerken, dass die y_ℓ für $r \rightarrow 0$ divergieren. Deshalb sind für das freie Teilchen nur die Lösungen j_ℓ zugelassen. Dies gilt auch für ein nicht-verschwindendes Potential, falls dieses in der Nähe des Ursprungs gegen eine Konstante strebt. Für große Radien oszillieren beide Lösungen j_ℓ und y_ℓ . Sie streben wie jede Kugelwelle in 3 Dimensionen wie $1/r$ gegen Null. Wir können auch Linearkombinationen von j_ℓ und y_ℓ bilden. Hier bieten sich die *sphärischen Hankelfunktionen*

$$h_\ell(x) = j_\ell(x) + iy_\ell(x) \quad \text{und} \quad \bar{h}_\ell(x) = j_\ell(x) - iy_\ell(x), \quad (9.22)$$

an. h_ℓ beschreibt eine *auslaufende Kugelwelle*,

$$h_\ell(x) \sim \frac{1}{x} \exp(i(x - [\ell + 1]\pi/2)) \quad \text{für} \quad x \rightarrow \infty, \quad (9.23)$$

und \bar{h}_ℓ eine *einlaufende Kugelwelle*. Die sphärische Besselfunktion $j_\ell = (h_\ell + \bar{h}_\ell)/2$ beschreibt als Überlagerung von aus- und einlaufender Welle eine stehende Welle.

Es sei nun

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \leq a \\ \infty & \text{für } r > a \end{cases} \quad (9.24)$$

ein kugelsymmetrischer Potentialtopf. Für $r \leq a$ bewegt sich das Teilchen frei. Ein Zustand mit festem Bahndrehimpuls und magnetischer Quantenzahl wird daher durch die Wellenfunktion

$$\psi_{E\ell m} = A j_\ell(kr) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (9.25)$$

beschrieben. Für $r \geq a$ verschwindet die Wellenfunktion und aus Stetigkeitsgründen folgt

$$j_\ell(ka) = 0.$$

Wir bezeichnen die nach ihrer Größe geordneten Nullstellen von j_ℓ mit $x_{n\ell}$, $n = 1, 2, \dots$. Damit wird die Stetigkeitsbedingung bei $r = a$ zu

$$E_{n\ell} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} x_{n\ell}^2. \quad (9.26)$$

Die Zustände mit Hauptquantenzahl n und Bahndrehimpuls ℓ bezeichnet man mit

$$n\ell, \quad \text{wobei} \quad \ell = \{0, 1, 2, 3, \dots\} \sim \{s, p, d, \dots\}.$$

Also ist der $1s$ Zustand derjenige mit Hauptquantenzahl $n = 1$ und Bahndrehimpuls $\ell = 0$ usw. Die Bezeichnungen s, p, d, f, g, \dots für die Zustände mit Bahndrehimpulsen $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ stammen aus der Spektroskopie und sind die Abkürzungen für „scharf“, „prinzipal“, „diffus“, „fundamental“ usw. In der folgenden Tabelle sind die Nullstellen angegeben, die zu den sechs tiefsten Zuständen Anlass geben:

Zustand	$1s$	$1p$	$1d$	$2s$	$1f$	$2p$
$x_{n\ell}$	3.142	4.493	5.763	6.283	6.988	7.725

(9.27)

9.3 Wasserstoffatom - diskretes Spektrum

Das Wasserstoffatom ist ein Zweiteilchensystem und seine Wellenfunktion $\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ hängt von der Position \mathbf{x}_1 des Protons und der Position \mathbf{x}_2 des Elektrons ab. Dann ist

$$\int d^3x_1 |\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, das Elektron bei \mathbf{x}_2 zu finden, unabhängig davon wo sich das Proton aufhält. Wir haben dabei die Normierungsbedingung

$$\|\psi\|^2 = \int d^2x_1 d^3x_2 |\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = 1 \quad (9.28)$$

vorausgesetzt. Den Observablen ordnen wir hermitesche Operatoren zu, zum Beispiel den Orten und Impulsen der beiden Teilchen die Operatoren \mathbf{x}_i und \mathbf{p}_i . In der Ortsdarstellung werden die Impulse durch $-i\hbar\nabla_i$ dargestellt. Da man den Ort des Protons und den Impuls des Elektrons gleichzeitig scharf messen kann, müssen die entsprechenden Operatoren vertauschen, $[\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2] = 0$. In der Ortsdarstellung ist dies offensichtlich der Fall, da

$$[\mathbf{x}_1, \nabla_2] = [\mathbf{x}_2, \nabla_1] = 0$$

gelten. Da bei einer Drehung die Orte beider Teilchen gedreht werden,

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \longrightarrow \psi(R^{-1}\mathbf{x}_1, R^{-1}\mathbf{x}_2) = (\Gamma(R)\psi)(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (9.29)$$

ist der Drehimpuls des Zweiteilchensystems

$$\frac{d}{d\theta} \psi(e^{\theta\Omega_e}\mathbf{x}_1, e^{\theta\Omega_e}\mathbf{x}_2) \big|_{\theta=0} = \frac{i}{\hbar}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (9.30)$$

die Summe der Drehimpulse der individuellen Teilchen, $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$.

Wir erinnern an die Verallgemeinerung auf N -Teilchensysteme: In der Ortsdarstellung wird dem Ort und Impuls des i 'ten Teilchens der hermitesche Operator \mathbf{x}_i und $\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_i$ zugeordnet. Die Wellenfunktion $\psi(t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Auffinden von Teilchen 1 am Ort \mathbf{x}_1 , Teilchen 2 am Ort \mathbf{x}_2 usw. Der Gesamtdrehimpuls ist die Summe der individuellen Drehimpulse (dies bleibt auch wahr für Teilchen mit Spin). Die zeitliche Änderung des Zustandvektors $|\psi(t)\rangle$ wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (9.31)$$

bestimmt, wobei der Hamilton-Operator für spinlose und wechselwirkende Teilchen (ohne äußeres Magnetfeld) die folgende Form hat

$$H = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2\mu_i} + \sum_{i<j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (9.32)$$

9.3.1 Separation der Schwerpunktsbewegung

Für das Zweiteilchensystem Wasserstoffatom ist

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \quad (9.33)$$

und entsprechend lautet die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle. \quad (9.34)$$

In der Ortsdarstellung ist dies eine partielle Differentialgleichung in sieben „Dimensionen“. Wie in der klassischen Mechanik vereinfacht sich das Problem enorm, wenn wir *Schwerpunkts-* und *Relativkoordinaten* einführen,

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2, & M\mathbf{X} &= m_1\mathbf{x}_1 + m_2\mathbf{x}_2 \\ \mathbf{P} &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, & M\mathbf{p} &= m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2, \end{aligned} \quad (9.35)$$

wobei $M = m_1 + m_2$ die Gesamtmasse des Proton-Elektron-Systems bezeichnet. Da dies eine kanonische Transformation ist lauten die nicht-verschwindenden Kommutatoren

$$[X^i, P_j] = i\hbar\delta_j^i \quad \text{und} \quad [x^i, p_j] = i\hbar\delta_j^i. \quad (9.36)$$

Im Ausdruck für den Hamiltonoperator in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten,

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{x}) = H_{\text{sp}} + H_{\text{rel}}, \quad (9.37)$$

tritt die *reduzierte Masse* $\mu = m_1 m_2 / M$ auf. Das Potential hängt nur von den Relativkoordinaten zwischen Kern und Elektron ab und deshalb vertauschen H und \mathbf{P} und damit auch die Hamiltonoperatoren H_{rel} und H_{sp} für Relativ- und freie Schwerpunktsbewegung. In der Ortsdarstellung ist

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{x}} \quad \text{und} \quad \mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{X}}. \quad (9.38)$$

Setzen wir $\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{X})$, dann lautet die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{X}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{X}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{x}} + V(\mathbf{x}) \right) \phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{X}). \quad (9.39)$$

Dies ist eine separable Gleichung und Lösungen können als Produkt von zwei Funktionen angesetzt werden,

$$\phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{X}) = f(t, \mathbf{X})\psi(t, \mathbf{x}). \quad (9.40)$$

Die Gültigkeit dieses Produktansatzes folgt auch aus $[H_{\text{rel}}, \mathbf{P}] = 0$. Die Schrödingergleichung spaltet in zwei Gleichungen auf,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t, \mathbf{X}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{X}} f(t, \mathbf{X}) \quad (9.41)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{x}} + V(\mathbf{x}) \right) \psi(t, \mathbf{x}). \quad (9.42)$$

Die Wellenfunktion $f(t, \mathbf{X})$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, den Schwerpunkt am Ort \mathbf{X} zu finden. Sie erfüllt die freie Schrödinger-Gleichung. Machen wir den Schwerpunktsimpuls scharf, dann sind die Eigenfunktionen für die freie Schwerpunktsbewegung

$$f(t, \mathbf{X}) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{P} \cdot \mathbf{X} - \frac{\mathbf{P}^2 t}{2M} \right) \right).$$

Die Gleichung für die Relativbewegung ist ein Einteilchenproblem für ein Teilchen mit Masse μ im „äußeren“ Potential $V(\mathbf{x})$. Der schwierigere Teil der Aufgabe wird sein, die Dynamik der Relativbewegung zu lösen.

Angenommen, wir hätten die stationäre Gleichung für die relative Bewegung,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad (9.43)$$

gelöst. Hier ist E die Energie der Relativbewegung. Dann haben die Energie-Eigenzustände des Gesamtsystems die Form

$$\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \cdot \mathbf{X} \right) \cdot \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \left(E + \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \right) t \right) \cdot \psi(\mathbf{x}).$$

Die Gesamtenergie des Systems ist $E + \mathbf{P}^2/2M$.

9.3.2 Dynamik der Relativbewegung

Die bisherigen Resultate gelten für ein allgemeines Zweikörperproblem mit Hamilton-Operator (9.33). Jetzt wollen wir uns auf die Wechselwirkung zwischen zwei nichtrelativistischen geladenen Punktteilchen beschränken, zum Beispiel ein Elektron und den

positiv geladenen Kern eines wasserstoffähnlichen Atoms. Diese Wechselwirkung wird in guter Näherung durch das Coulomb-Potential

$$V(\mathbf{x}) = V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (9.44)$$

beschrieben. Z ist die Kernladung. Sie ist 1 für das Wasserstoffatom, kann aber größer 1 sein für mehrfach ionisierte Atome wie Li^{++} .

Da V drehinvariant ist, können wir, wie im letzten Abschnitt besprochen, \mathbf{L}^2 und L_3 diagonalisieren, so daß die Eigenfunktionen die folgende Form annehmen,

$$\psi_{E\ell m}(\mathbf{x}) = \frac{u_{E\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (9.45)$$

Die $u_{E\ell}$ erfüllen dann die radiale Schrödingergleichung mit dem Coulomb-Potential

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{Ze^2}{r} + E \right) u_{E\ell}(r) = 0. \quad (9.46)$$

Es ist zweckmäßig, in dieser Gleichung zu dimensionslosen Größen überzugehen. Dazu führen wir die natürliche atomare Längeneinheit, den *Bohrschen Radius*

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \sim 5.291\,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \quad (9.47)$$

ein, sowie die atomare Energieeinheit

$$E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \sim 27.197\,013\,2 \text{ eV}. \quad (9.48)$$

Wir messen den Radius und die Energien in Einheiten von a und E_a

$$\rho = \frac{r}{a} \quad \text{und} \quad \epsilon = \frac{E}{E_a} \quad (9.49)$$

bezüglich welcher die radiale Schrödingergleichung folgende einfache Form annimmt,

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + 2\epsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) u_{E\ell}(\rho) = 0. \quad (9.50)$$

Die gebundenen Zustände haben negative Energien, und es ist angebracht bei der Untersuchung des diskreten Spektrums

$$\epsilon = \frac{E}{E_a} = -\frac{1}{2} \kappa^2 \quad (9.51)$$

zu setzen. Für große Radien, d.h. große ρ , ist die asymptotische Lösung von (9.50)

$$u_{E\ell}(\rho) \sim ae^{-\kappa\rho} + be^{\kappa\rho}.$$

Damit die Lösung normierbar ist, muss b Null sein. Wir separieren das asymptotische Verhalten ab, und setzen

$$u_{E\ell}(\rho) = e^{-\kappa\rho} F(\rho), \quad \text{wobei} \quad F(\rho) = \rho^\gamma \sum_n a_n \rho^n$$

ist. Wir haben oben gesehen, dass in der Nähe des Ursprungs $u_{E\ell} \sim r^{\ell+1}$ gelten muss. Also ist $\gamma = \ell + 1$ und wir schreiben

$$u_{E\ell} = e^{-\kappa\rho} \rho^{\ell+1} \sum_k a_k \rho^k. \quad (9.52)$$

Nun setzen wir diesen Ansatz in die radiale Schrödingergleichung (9.50) mit $2\epsilon = -\kappa^2$ ein. Dies führt auf folgende Rekursionsformel für die Entwicklungskoeffizienten:

$$a_{n+1} = \frac{2(\kappa(n + \ell + 1) - Z)}{(n + \ell + 2)(n + \ell + 1) - \ell(\ell + 1)} a_n. \quad (9.53)$$

Würde diese Reihe nicht abbrechen, dann wäre für große n

$$a_{n+1} \sim \frac{2\kappa}{n} a_n \sim \frac{(2\kappa)^{n+1}}{n!} a_0$$

und entsprechend

$$\sum a_k \rho^k \sim a_0 e^{2\kappa\rho}.$$

Damit würde $u_{E\ell}$ für große Radien gegen Unendlich streben. Also muss die Potenzreihe in (9.52) abbrechen. Die Reihe bricht bei dem Glied mit $n = n_r$ ab, falls

$$\kappa(n_r + \ell + 1) = Z$$

ist. Wir schließen also, daß

$$\frac{E}{E_a} = \epsilon = -\frac{\kappa^2}{2} = -\frac{Z^2}{2(n_r + \ell + 1)^2}. \quad (9.54)$$

Die Größe $n = n_r + \ell + 1 = 1, 2, \dots$ heißt *Hauptquantenzahl*, da sie die Energie der

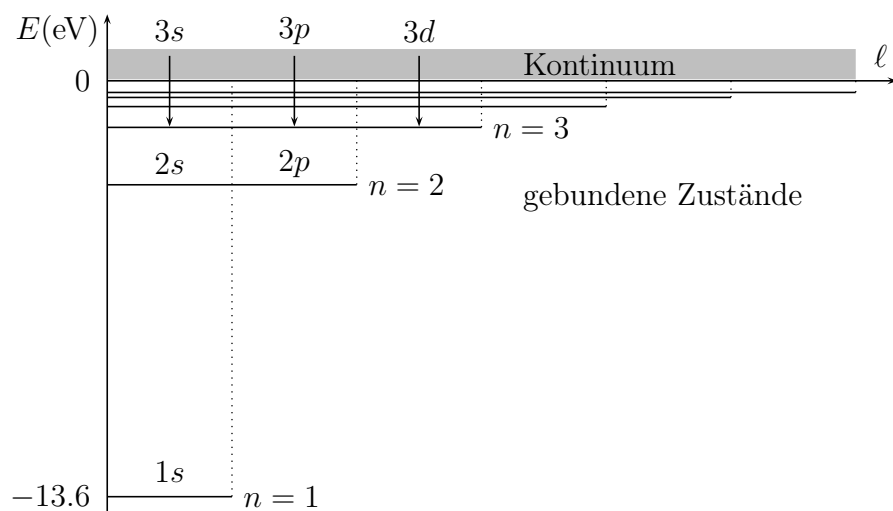
stationären Zustände bestimmt

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_a = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13.6 \text{ eV}. \quad (9.55)$$

Wieder benutzt man die spektroskopische Bezeichnung $n\ell$ für die gebundenen Zustände, wobei man anstelle von ℓ die Buchstaben s, p, d, \dots verwendet. In der nächsten Tabelle sind die Quantenzahlen der tiefsten 14 Zustände gelistet.

n	ℓ	n_r	Bezeichnung	Entartung
1	0	0	1s	1
2	0	1	2s	1
2	1	0	2p	3
3	0	2	3s	1
3	1	1	3p	3
3	2	0	3d	5

Das Termschema des Wasserstoffatoms sieht damit folgendermassen aus:



Spektrum des nichtrelativistischen Wasserstoffatoms

Da die Nebenquantenzahl ℓ die Werte $0, 1, \dots, n-1$ durchläuft, gehören zu jedem Niveau

mit Hauptquantenzahl n

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (9.56)$$

Zustände. Die Hauptlinien des Wasserstoffspektrums entstehen durch Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Hauptquantenzahlen. Die *Balmer-Linien* durch Übergänge zwischen Zuständen mit $n = 2$ und denjenigen mit $n > 2$ und die *Lyman-Linien* durch Übergänge zwischen dem Grundzustand mit $n = 1$ und den Zuständen mit $n > 1$.

Da die Aufsteige- und Absteigeoperatoren L_+ und L_- mit einem drehinvarianten H vertauschen, haben Zustände mit demselben ℓ und verschiedenem m immer dieselbe Energie. Für jedes $V = V(r)$ hat ein Niveau also mindestens die Entartung $2\ell + 1$. Die weit größere Entartung im Coulombfeld ist Ausdruck einer größeren Symmetrie als der Drehinvarianz. In der Tat, die Schrödingergleichung mit Coulomb-Potential ist invariant gegenüber vierdimensionalen Drehungen aus $O(4)$. Diese größere Symmetrie gestattet eine rein algebraische Bestimmung der Energieniveaus im Coulomb-Potential⁴.

Für ein *Leuchtelektron* in einem Alkali-Atom tritt nach entsprechenden Näherungen (z.B. der Thomas-Fermi Näherung, die im nächsten Semester besprochen wird) anstelle des Coulombpotentials das kugelsymmetrische *effektive Potential*

$$V(r) = -\frac{(Z - N)e^2}{r}g(r), \quad (9.57)$$

für ein Atom mit Kernladungszahl Z und N *Rumpfelektronen*, d.h. Elektronen in den vollbesetzten inneren Schalen. Außerhalb des Rumpfes ist $g = 1$. Deshalb ist das Energieniveauschema der Leuchtelektronen wasserstoffähnlich. Allerdings ist wegen $g \neq 1$ innerhalb des Rumpfes die Entartung bezüglich ℓ aufgehoben. Die Energie-Eigenwerte hängen nicht nur von der Kombination $n_r + \ell$, sondern von n_r und ℓ getrennt ab. Solange V drehinvariant ist, liegt aber noch eine $(2\ell + 1)$ -fache Entartung vor.

Bei der Abzählung der möglichen Elektronenzustände muss man unbedingt beachten, daß jedes Elektron 2 Spinzustände einnehmen kann. Wegen des Pauli-Prinzips können sich deshalb 2 Elektronen im $1s$ -Zustand aufhalten, ein Elektron mit Spin nach oben und ein Elektron mit Spin nach unten. Zu einer Elektronenschale der Hauptquantenzahl n im Coulomb-Potential gibt es also $2n^2$ Zustände. Diese Zahl $2n^2$ ist aber auch genau die Anzahl der Elemente in einer Periode des Periodensystems.

⁴Für eine rein gruppentheoretische Ableitung des H -Spektrums verweise ich auf [48].

Die nach der Formel (9.55) berechnete Frequenz des $1s - 2s$ Übergangs,

$$\nu_{2s \rightarrow 1s} = \frac{E_a}{2h} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{3}{8} \cdot 6.576206075 \cdot 10^{15} \text{ Hz} = 2.466077278 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \quad (9.58)$$

erfährt mehrere Korrekturen:

- MICHELSON und MORLEY beobachteten 1887 die *Feinstruktur*, eine durch den Elektronenspin verursachte kleine Aufspaltung der Spektrallinien. Dieser relativistische Effekt wird von der Diracschen Theorie des Elektrons richtig beschrieben (siehe Quantenmechanik II). Allerdings ist bei Berücksichtigung der endlichen Protonenmasse das relativistische Problem nicht mehr exakt lösbar, es lässt sich nicht einmal ein Zweiteilchen-Hamilton-Operator für das Gesamtsystem angeben. Die Lösung des Problems erfolgt deshalb nur störungstheoretisch durch eine Reihenentwicklung in der Feinstrukturkonstanten α . Das Ergebnis wird in der Form

$$E_{\text{Dirac}} = R_{\infty} \cdot f \left(n, j, \alpha, \frac{m_p}{m_e} \right)$$

geschrieben, wobei die Dirac-Energien f eingeführt wurden. Als Argumente treten die Hauptquantenzahl n , die Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses des Elektrons, die Feinstrukturkonstante und das sehr genau bekannte Massenverhältnis m_p/m_e auf.

- Mit der Dirac-Theorie war erstmals eine fast perfekte Übereinstimmung von spektroskopischen Experimenten und theoretischen Vorhersagen gelungen. Dies änderte sich schlagartig, als 1947 LAMB und RETHERFORD mit Methoden der Radiofrequenz-Spektroskopie eine Aufspaltung von etwa 1 GHz der Niveaus $1S_{1/2}$ und $2P_{1/2}$ (in der relativistischen Benennung der Zustände nL_j) entdeckten, die klassische Lamb-Verschiebung. Diese Aufspaltung gab den Anstoß zur Entwicklung der Quantenelektrodynamik (QED) durch FEYNMAN, SCHWINGER und TOMONAGA. Sie hat ihre Ursache in der Wechselwirkung des Elektrons mit den Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes. Definitionsgemäß werden auch die eigentlich nicht quantenelektrodynamischen Effekte, die durch den endlichen Protonenradius entstehen, der Lamb-Verschiebung zugeordnet. Deshalb geht auch der ungenau bekannte Protonenradius in den Theoriewert für die Lamb-Verschiebung mit ein.
- Die Wechselwirkung von Kernspin und Gesamtdrehimpuls des Elektrons führt zur Aufspaltung in Hyperfeinniveaus. Diese *Hyperfeinstruktur* wird im kommenden Semester besprochen werden.

Die seit 1970 verfügbare Technik der Laser-Spektroskopie hat die Auflösung der Linien merklich verbessert, da sie die Anwendung neuer Methoden zur Vermeidung der Doppler-Verbreiterung der Linien ermöglicht. Die Messungen haben gegenwärtig die Genauigkeit wie in (9.1) und alle aufgezählten Korrekturen zu (9.55) wurden beobachtet.

9.3.3 Eigenfunktionen und Erwartungswerte

Wir kehren zu den Wasserstoff-Eigenfunktionen zurück. Im Coulombfeld lauten die radialen Wellenfunktionen

$$f_{n\ell}(\rho) = \frac{1}{\rho} u_{n\ell}(\rho) = e^{-\kappa\rho} \rho^\ell \sum_{k=0}^{n_r} a_k \rho^k, \quad \kappa = \frac{Z}{n}, \quad n = n_r + \ell + 1, \quad (9.59)$$

die gemäß der Vorschrift

$$\int f^2(\rho) \rho^2 d\rho = 1, \quad \rho = r/a, \quad (9.60)$$

normiert sind, für Hauptquantenzahlen $n \leq 3$ wie folgt

Zustand	n_r	$f(\rho)$	Zustand	n_r	$f(\rho)$
1s	0	$2e^{-\rho}$	3s	2	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}$
2s	1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$	3p	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \rho \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) e^{-\rho/3}$
2p	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$	3d	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/3}$

Man beachte, daß nur Elektronen in den s -Zuständen, welche keine Zentrifugalbarriere zu überwinden haben, an den Ort des Kerns gelangen können. Die Quantenzahl n_r ist gleich der Anzahl Nullstellen der radialen Wellenfunktion. Die allgemeine Formel für die nach (9.60) normierten radialen Eigenfunktionen lautet

$$f_{n\ell}(\rho) = -N_{n\ell} e^{-Z\rho/n} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^\ell L_{n+\ell}^{(2\ell+1)} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right), \quad (9.61)$$

mit den zugeordneten modifizierten *Laguerre-Polynomen*

$$L_m^{(p)}(\rho) \equiv \frac{d^p}{d\rho^p} L_m(\rho), \quad L_m(\rho) = e^\rho \frac{d^m}{d\rho^m} (\rho^m e^{-\rho}). \quad (9.62)$$

Der Normierungsfaktor in (9.61) ist

$$N_{n\ell}^2 = \left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}. \quad (9.63)$$

Für Anwendungen ist es oft nützlich, den Mittelwert von Potenzen von r zu kennen. Es

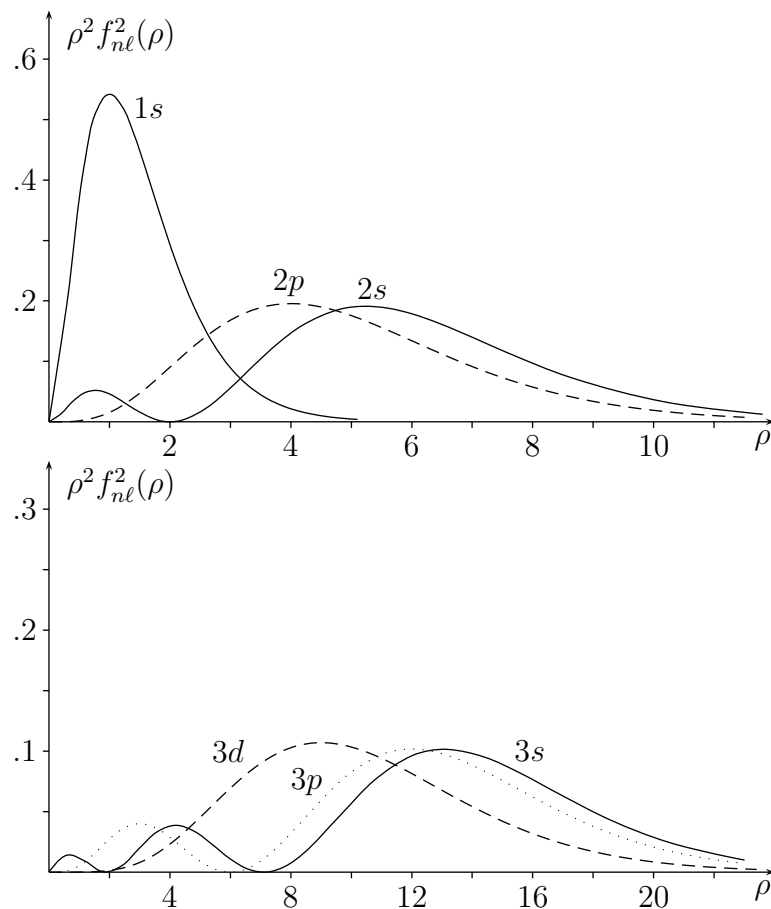


Abbildung 9.1: Normierte radiale Wahrscheinlichkeitsdichten $|\rho f_{nl}(\rho)|^2$.

gilt

$$\langle r^p \rangle = \frac{\int dr r^2 r^p \cdot f_{nl}^2(r)}{\int dr r^2 \cdot f_{nl}^2(r)} = a^p \int d\rho \rho^{p+2} f_{nl}^2(\rho), \quad (9.64)$$

wobei wir die Normierung (9.60) für die $f_{n\ell}(\rho)$ voraussetzten. Mit der Formel

$$\int_0^\infty \rho^p e^{-\beta\rho} d\rho = \frac{p!}{\beta^{p+1}}, \quad \beta > 0,$$

findet man dann für die wichtigsten Erwartungswerte

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{a}{2Z} (3n^2 - \ell(\ell+1)) & \langle r^2 \rangle &= \frac{a^2 n^2}{2Z^2} (5n^2 + 1 - 3\ell(\ell+1)) \\ \langle r^{-1} \rangle &= \frac{Z}{an^2} \neq \frac{1}{\langle r \rangle} & \langle r^{-2} \rangle &= \frac{Z^2}{a^2 n^3 (\ell + \frac{1}{2})}. \end{aligned} \quad (9.65)$$

Der mittlere Abstand vom Kern wächst stark mit n an und nimmt mit $1/Z$ ab. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Grundzustand des Wasserstoffatoms

$$w(\mathbf{x}) \sim d^3x e^{-2r/a} = r^2 e^{-2r/a} dr d\Omega \quad (9.66)$$

ist maximal bei $r = a$. Aber wegen des langen „Schwanzes“ der Wellenfunktion ist der Erwartungswert von r im Grundzustand $3a/2$. Weiter folgt, dass der Mittelwert der potentiellen Energie gleich der doppelten Gesamtenergie ist:

$$\langle V \rangle = -Ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{Z^2 e^2}{a} \frac{1}{n^2} = 2E_n. \quad (9.67)$$

In einem Energie-Eigenzustand ist $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$, im Einklang mit dem *Virialsatz* für den Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms.

Kapitel 10

Geladene Teilchen im elektromagnetischen Feld

Das Interessanteste aber ist gegenwärtig das Experiment von Stern und Gerlach. Die Einstellung der Atome ohne Zusammenstöße ist nach den jetzigen Überlegungsmethoden durch Strahlung nicht zu verstehen; eine Einstellung sollte von Rechts wegen mehr als 100 Jahre dauern. Ich habe mit Ehrenfest eine kleine Rechnung darüber angestellt. Rubens hält das experimentelle Ergebnis für absolut sicher.

A. Einstein an M. Born; 1921

Zum Verständnis der komplizierten elektromagnetischen Kräfte zwischen Elektronen und Atomen (z.B. in Festkörpern) einerseits, sowie zum tieferen Studium des Atombaus andererseits untersucht man elektrisch geladene und/oder polarisierbare Teilchen in bekannten äußeren elektrischen und magnetischen Feldern. Dank ihrer elektromagnetischen Eigenschaften (Ladung, Momente) reagieren Atome in charakteristischer Weise auf angelegte Felder. Die Beschreibung eines äußeren elektromagnetischen Feldes ist eine Näherung, bei der vorausgesetzt wird, dass in dem betrachteten System Teilchen plus Feld die *Rückwirkung* der Teilchen auf das Feld vernachlässigt werden kann. Das ist für makroskopische Felder, die von Spulen, Kondensatoren oder anderen elektromagnetischen Anordnungen erzeugt werden, wenigstens dann zu erwarten, wenn die Zahl der Teilchen, die sich im Feld bewegen, nicht makroskopisch ist. Wir müssen auch annehmen, dass eine klassische Beschreibung der der Feld-Freiheitsgrade möglich ist. In vielen praktischen Fällen ist dies eine sehr gute Näherung. Hier wirkt das Korrespondenzprinzip, da in makroskopischen Feldern derart viele hoch angeregte Quantenzustände enthalten sind, dass man von Interferenzphänomenen absehen kann. Eine strenge Begründung dieser Annahme

muss von der *Quantenelektrodynamik* geliefert werden, in der die Potentiale und Feldstärke zu operatorwertigen Feldern werden.

Wir betrachten ein Teilchen der Ladung e , das sich in einem elektromagnetischen Feld bewegt, das durch ein skalares Potential φ und ein Vektorpotential \mathbf{A} beschrieben wird. Diese Felder sind Funktionen von Raum und Zeit, wobei ein Raumpunkt die Stelle ist, an der das Teilchen (dessen Rückwirkung auf das Feld vernachlässigt wird) das Feld spürt. In der Quantentheorie ist aber der Ort ein Operator, der als Argument der Potentiale auftritt,

$$\varphi = \varphi(t, \mathbf{x}) \quad \text{und} \quad \mathbf{A} = \mathbf{A}(t, \mathbf{x}).$$

Wie diese Größen in den Hamilton-Operator einzubauen sind, ergibt sich aus dem klassischen Hamilton-Formalismus. In der klassischen Mechanik ist die Bewegung eines geladenen Teilchens mit Masse μ durch die Lösung der *Lorentz-Gleichung*

$$\mu \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = e \left(\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) + \frac{\mathbf{v}}{c} \wedge \mathbf{B}(\mathbf{x}, t) \right). \quad (10.1)$$

mit vorgegebenen Anfangsbedingungen bestimmt. Diese Bewegungsgleichung ist die Euler-Lagrange-Gleichung zur *Lagrangefunktion*

$$L = \frac{\mu}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{e}{c} \mathbf{v} \mathbf{A} - e\varphi. \quad (10.2)$$

Aus den Potentialen können das magnetische und elektrische Feld vermittels

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \text{und} \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \varphi$$

berechnet werden. Wie aus der Elektrodynamik bekannt, führen eichäquivalente Potentiale zu denselben elektromagnetischen Feldern. Um die zugehörige Hamiltonfunktion zu berechnen, benutzt man

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} \implies \mu \mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \equiv \boldsymbol{\pi}, \quad (10.3)$$

wobei wir neben dem eichvarianten *kanonischen Impuls* \mathbf{p} den eichinvarianten *kinetischen Impuls* $\boldsymbol{\pi}$ eingeführt haben. Es folgt nun

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi = \frac{1}{2\mu} \boldsymbol{\pi}^2 + e\varphi. \quad (10.4)$$

Der Hamilton-Operator hat dieselbe Form wie die Hamilton-Funktion, wobei \mathbf{p} und \mathbf{x} (auch als Argument der Potentiale) als Operatoren aufgefasst werden. In Gegenwart eines Magnetfeldes kommutieren die Komponenten des kinetischen Impulses allerdings nicht,

$$[\pi_i, \pi_j] = \left[p_i - \frac{e}{c} A_i, p_j - \frac{e}{c} A_j \right] = \frac{ie\hbar}{c} F_{ij} = \frac{ie\hbar}{c} \epsilon_{ijk} B_k, \quad (10.5)$$

im Gegensatz zu den Komponenten des kanonischen Impulses.

Beim Übergang von der klassischen Hamiltonfunktion zum Hamilton-Operator gibt es Mehrdeutigkeiten, wie sie schon früher im Abschnitt über *Wellenmechanik mit Kräften* besprochen wurden. Die in der klassischen Theorie identischen Ausdrücke

$$\mathbf{p}^2 - 2\frac{e}{c}\mathbf{A}\mathbf{p} + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 \quad \text{und} \quad \mathbf{p}^2 - \frac{e}{c}(\mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{p}\mathbf{A}) + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 \quad (10.6)$$

sind in der Quantentheorie verschiedene Operatoren, da im Allgemeinen \mathbf{p} und $\mathbf{A}(t, \mathbf{x})$ nicht vertauschen. Diese sogenannte *ordering ambiguity* wird eingeschränkt, indem man $H = H^\dagger$ verlangt. Dies garantiert eine unitäre Zeitentwicklung und schreibt die zweite Alternative in (10.6) vor. In Kapitel 2 haben wir bereits allgemeine Eigenschaften der Schrödingergleichung in beliebigen Eichfeldern (und krummlinigen Koordinaten) diskutiert. Insbesondere haben wir gesehen, daß der Schrödingersche Erhaltungssatz gilt: Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho = \psi^\dagger \psi$ und die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2\mu} (\psi^\dagger \boldsymbol{\pi} \psi + (\boldsymbol{\pi} \psi)^\dagger \psi) \quad (10.7)$$

erfüllen die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (10.8)$$

Mit richtigen Abfalleigenschaften oder Randbedingungen der Wellenfunktionen folgt daraus die Erhaltung für die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo zu finden.

10.1 Elektronen im Magnetfeld

Untersucht man die Bewegung eines geladenen Teilchens im Magnetfeld, so ist es vorteilhaft die *Weyl-Eichung* $\varphi = 0$ zu wählen, was immer möglich ist. In dieser Eichung ist H

in (10.4) proportional zum Quadrat des eichinvarianten kinetischen Impulses,

$$H = \frac{1}{2\mu} \boldsymbol{\pi}^2. \quad (10.9)$$

Um die Bewegungsgleichungen im Heisenberg-Bild abzuleiten berechnen wir

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{x}] = \frac{1}{\mu} \boldsymbol{\pi} \quad (10.10)$$

$$\dot{\boldsymbol{\pi}} = \frac{i}{\hbar} [H, \boldsymbol{\pi}] \stackrel{(10.5)}{=} \frac{e}{2\mu c} (\boldsymbol{\pi} \wedge \mathbf{B} - \mathbf{B} \wedge \boldsymbol{\pi}), \quad (10.11)$$

wobei wir den Index H an den Operatoren im Heisenberg-Bild nicht explizit schreiben. Die beiden Beziehungen entsprechen der klassischen Lorentz-Gleichung im Magnetfeld. Allerdings erhalten wir hier einen symmetrisierten Ausdruck für die Kraft, weil $\boldsymbol{\pi}$ und \mathbf{B} im Allgemeinen nicht vertauschen.

Im Folgenden wollen wir die Bewegung eines Elektrons mit $e = -e_0$ studieren. Weiter sei das Magnetfeld $\mathbf{B} = B\mathbf{e}$ homogen, d.h. seine Stärke B und seine Richtung \mathbf{e} seien ortsunabhängig. Dann vereinfachen sich die Heisenbergschen Bewegungsgleichungen wie folgt,

$$\mu \dot{\mathbf{x}} = \boldsymbol{\pi} \quad \text{und} \quad \dot{\boldsymbol{\pi}} = \omega_c \mathbf{e} \wedge \boldsymbol{\pi} \quad (10.12)$$

wobei die *Zyklotronfrequenz*

$$\omega_c [\text{MHz}] = \frac{e_0 B}{\mu c} \sim 2\pi \cdot 2.8 \times B [\text{Gauss}] \quad (10.13)$$

auftritt. Die zweite Bewegungsgleichung in (10.12) besagt, daß $\boldsymbol{\pi} = \mu \mathbf{v}$ mit der Umlauffrequenz ω_c um das Magnetfeld rotiert. Diese Gleichung ist einfach zu integrieren,

$$\boldsymbol{\pi}(t) = \boldsymbol{\pi}_{0\parallel} - \mathbf{e} \wedge (\mathbf{e} \wedge \boldsymbol{\pi}_0) \cos \omega_c t + \mathbf{e} \wedge \boldsymbol{\pi}_0 \sin \omega_c t, \quad (10.14)$$

wobei $\boldsymbol{\pi}_0 = \boldsymbol{\pi}(0)$ den anfänglichen kinetischen Impuls und $\boldsymbol{\pi}_{\parallel} = (\mathbf{e}, \boldsymbol{\pi})\boldsymbol{\pi}$ den kinetischen Impuls in Richtung des Magnetfelds bezeichnen. Die Geschwindigkeit $\mathbf{v}_{\parallel} = \boldsymbol{\pi}_{\parallel}/\mu$ in Richtung des Magnetfeldes ist zeitunabhängig. Die Integration von $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}$ führt auf folgende Zeitentwicklung für den Ortsoperator

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{X} + \mathbf{v}_{0\parallel} t + \frac{1}{\omega_c} \mathbf{e} \wedge (\mathbf{e} \wedge \mathbf{v}_0) \sin \omega_c t + \frac{1}{\omega_c} \mathbf{e} \wedge \mathbf{v}_0 \cos \omega_c t, \quad (10.15)$$

Der beiden letzten Terme auf der rechten Seite hängen nur von der Anfangsgeschwindigkeit

keit senkrecht zum Magnetfeld ab. Offensichtlich sind die Integrationskonstanten \mathbf{X} die *Schwerpunktskoordinaten* in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld und die Anfangskoordinate in Richtung des Magnetfeldes. Mit dem Ortsoperator im Heisenberg-Bild durchläuft der mittlere Ort des Teilchens eine Spiralbahn auf der Oberfläche des Zylinders mit Symmetrieachse in Richtung von \mathbf{B} durch \mathbf{X} mit Radius

$$r = |\mathbf{e} \wedge \langle \mathbf{v}_0 \rangle| / \omega_c. \quad (10.16)$$

Der Einfachheit halber legen wir nun das Magnetfeld in die 3-Richtung, $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Dann ist die Bewegung in diese Richtung die eines freien Teilchens, da π_3 mit dem Hamilton-Operator vertauscht. Es genügt daher im Folgenden die Bewegung in der zum Magnetfeld senkrechten 12-Ebene zu betrachten. Die Lösung (10.15) der Bewegungsgleichung in dieser Ebene lautet

$$\mathbf{x}_\perp(t) = \mathbf{X}_\perp + \frac{1}{\mu\omega_c} \begin{pmatrix} \sin \omega_c t & \cos \omega_c t \\ -\cos \omega_c t & \sin \omega_c t \end{pmatrix} \boldsymbol{\pi}_\perp(0), \quad \mathbf{x}_\perp = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}. \quad (10.17)$$

Da die Schwerpunktskoordinaten \mathbf{X}_\perp Bewegungskonstanten sind, ergibt die Auswertung dieser Gleichung zur Zeit $t=0$

$$\mathbf{X}_\perp = \mathbf{x}_\perp(0) - \frac{1}{\mu\omega_c} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \boldsymbol{\pi}_\perp(0). \quad (10.18)$$

Statt Orts- und Impulsoperatoren ist es hier nützlich die hermiteschen Operatoren $\boldsymbol{\pi}_\perp$, \mathbf{X}_\perp zu benutzen. Deren Komponenten haben die Vertauschungsrelationen

$$[\pi_i, \pi_j] = \frac{\hbar}{i} \mu \omega_c \epsilon_{ij}, \quad [X_i, X_j] = i\hbar \frac{\epsilon_{ij}}{\mu\omega_c}, \quad [\pi_i, X_j] = 0, \quad i, j = 1, 2. \quad (10.19)$$

Die Berechnung des Kommutators zweier Operatoren im Heisenberg-Bild ist einfacher, wenn diese zu gleichen Zeiten auftreten. Selbst der Kommutator $[x_i(t), p_j(t')]$ mit $t \neq t'$ ist für viele Systeme schwierig zu berechnen. Deshalb ist auch die Formel (10.18) hilfreich bei der Berechnung der Vertauschungsrelationen (10.19).

Nun sieht man explizit, dass der Hamilton-Operator für die Bewegung in der 12-Ebene,

$$H_\perp = \frac{1}{2\mu} (\pi_1^2 + \pi_2^2), \quad (10.20)$$

mit den Operatoren der Schwerpunktskoordinaten X_i vertauscht. Da π_1 und π_2 (bis auf eine Skalierung) dieselben Vertauschungsrelation wie die Position und der Impuls eines Teilchens auf der Linie erfüllen, kann H als Hamilton-Operator eines *harmonischen Oszillators* interpretiert werden. Aber wegen der vorhandenen Bewegungskonstanten X_i wird

das Spektrum entartet sein.

Nun können wir die von der Theorie des harmonischen Oszillators bekannten *Vernichtungs-* und *Erzeugungsoperatoren* einführen,

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2\mu\hbar\omega_c}}(\pi_1 - i\pi_2) \\ a^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\mu\hbar\omega_c}}(\pi_1 + i\pi_2), \end{aligned} \quad (10.21)$$

welche die bekannten Kommutationsregeln $[a, a^\dagger] = 1$ erfüllen. Der Hamilton-Operator für ein Elektron im homogenen Magnetfeld schreibt sich dann gemäß

$$H_\perp = \hbar\omega_c \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right). \quad (10.22)$$

Die Energieeigenwerte von H_\perp sind die *Landau-Niveaus*,

$$E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (10.23)$$

die eine wichtige Rolle in der Festkörperphysik spielen, zum Beispiel beim Verständnis des *Quanten-Hall-Effekts*. Der Erzeugungsoperator a^\dagger erhöht die Energie um ein Quant $\hbar\omega_c$ und a erniedrigt sie um denselben Betrag.

Um die explizite Form der Energie-Eigenfunktionen

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} a^{\dagger n} |0\rangle \quad , \quad a|0\rangle = 0 \quad (10.24)$$

in der Ortsdarstellung, $\psi_n(\mathbf{x}_\perp) = \langle \mathbf{x}_\perp | n \rangle$, zu finden, brauchen wir die explizite Form von a und a^\dagger in dieser Darstellung. Da einerseits

$$\pi_1 = \frac{\hbar}{i} \partial_1 - \frac{\mu\omega_c}{2} x_2 \quad \text{und} \quad \pi_2 = \frac{\hbar}{i} \partial_2 + \frac{\mu\omega_c}{2} x_1$$

gilt und andererseits die a, a^\dagger komplexe Linearkombinationen der kinetischen Impulse sind, treten die komplexen Operatoren

$$z = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + ix_2) \quad \text{resp.} \quad \partial_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\partial_1 - i\partial_2)$$

auf. Eine kurze Rechnung ergibt folgende Darstellung für a und a^\dagger :

$$a = \frac{1}{2ir_0} (\bar{z} + 2r_0^2 \partial_z) \quad , \quad a^\dagger = \frac{i}{2r_0} (z - 2r_0^2 \bar{\partial}_z) \quad , \quad \text{wobei} \quad r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_c}} \quad (10.25)$$

die *magnetische Länge* bezeichnet. Der Grundzustand (10.24) hat damit in der Ortsdarstellung die Form

$$\psi_0(z, \bar{z}) = e^{-z\bar{z}/2r_0^2} f(\bar{z}) \quad (10.26)$$

und ist hochgradig entartet. Die angeregten Zustände können nun gemäß (10.24) mit Hilfe des Operators a^\dagger aus dem Grundzustand erzeugt werden. Die hochgradige Entartung der Energie-Eigenzustände deutet darauf hin, dass es neben der Energie noch weitere verträgliche Observablen gibt, die den Zustand des Elektrons festlegen. Eine davon wird eine Funktion der Bewegungskonstante \mathbf{X}_\perp sein.

Da die Komponenten X_1 und X_2 nicht vertauschen, können wir den Schwerpunkt nicht scharf machen. Aber wir können den quadrierten Abstand des Bahnschwerpunktes vom Ursprung festlegen,

$$X^2 = X_1^2 + X_2^2 = 2b^\dagger b + r_0^2, \quad (10.27)$$

wobei wir die dimensionsbehafteten neuen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 + iX_2) = \frac{z}{2} + r_0^2 \bar{\partial}_z \\ b^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 - iX_2) = \frac{\bar{z}}{2} - r_0^2 \partial_z \end{aligned} \quad (10.28)$$

eingeführt haben. Diese erfüllen die vertraute Vertauschungsrelation

$$[b, b^\dagger] = r_0^2. \quad (10.29)$$

Da die Schwerpunktskoordinaten mit den kinetischen Impulsen vertauschen, kommutieren b, b^\dagger mit a, a^\dagger . Der kleinste Wert des Schwerpunktsradius ist wegen (10.27) gleich der magnetischen Länge r_0 und die entsprechende Eigenfunktion muss von b annihilert werden,

$$b \psi_n \sim b a^{\dagger n} \psi_0 = a^{\dagger n} b \psi_0 = a^{\dagger n} e^{-z\bar{z}/2r_0^2} r_0^2 \bar{\partial}_z f(\bar{z}) = 0.$$

Also ist f konstant und der normierte Grundzustand mit minimalem $\mathbf{X}_\perp^2 = r_0^2$ gleich

$$\psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} r_0} e^{-r^2/4r_0^2}. \quad (10.30)$$

Die angeregten Zustände mit Energie $E_n = \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2})$ und $\mathbf{X}_\perp^2 = r_0^2$ lauten

$$\psi_{n,0} = \frac{1}{\sqrt{n!}} a^{\dagger n} \psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{iz}{r_0} \right)^n \psi_{0,0}. \quad (10.31)$$

Auf diese Zustände können wir nun wiederholt mit b^\dagger wirken und erhalten,

$$\psi_{n,m} = \frac{1}{r_0^m \sqrt{m!}} b^{\dagger m} \psi_{n,0}.$$

Die Quantenzahl $n = 0, 1, 2, \dots$ charakterisiert die Energie und die Quantenzahl $m = 0, 1, 2, \dots$ den Abstand des Schwerpunktes vom Ursprung,

$$\begin{aligned} H|mn\rangle &= \hbar\omega_c(n + \tfrac{1}{2})|mn\rangle \\ \mathbf{X}_\perp^2|mn\rangle &= r_0^2(2m + 1)|mn\rangle. \end{aligned} \quad (10.32)$$

Diese Zustände haben die Form

$$\psi_{n,m} = P_{n,m}(z, \bar{z}) e^{-r^2/4r_0^2},$$

wobei $P_{n,m}$ ein Polynom der Ordnung n in z und der Ordnung m in \bar{z} ist.

10.2 Wasserstoffatom im Magnetfeld

Die Einwirkung eines überlagerten Magnetfeldes auf die Bewegung der Atomelektronen bildet die Grundlage für ein Verständnis des *Zeeman-Effektes* und des Diamagnetismus. Wir betrachten hier das einfache Wasserstoffatom im äußeren Magnetfeld und berechnen die Eigenwerte und Eigenfunktionen des 1-Elektron Hamilton-Operators

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2\mu} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \varphi(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla - \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2 + \varphi(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{ie\hbar}{2\mu c} (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{ie\hbar}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathbf{A}^2 + \varphi(r). \end{aligned} \quad (10.33)$$

Hier beschreibt \mathbf{A} das äußere Magnetfeld und φ das Coulomb-Feld des Atomkerns. Wir wollen annehmen, das Magnetfeld sei in einer Umgebung von mehreren Angström um den Atomkern annähernd konstant. Ohne große Fehler dürfen wir dann das Magnetfeld durch ein konstantes Feld \mathbf{B} ersetzen. Für ein homogenes Magnetfeld wählen wir das Potential

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge \mathbf{x} \implies \nabla \wedge \mathbf{A} = \mathbf{B} = B \mathbf{e} = \text{konstant}, \quad (10.34)$$

so daß für ein in die 3-Richtung zeigendes Magnetfeld die feldabhängigen Terme in (10.33) folgende Form annehmen,

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{A} &= \frac{1}{2} \partial_i \epsilon_{ijk} B_j x_k = \frac{1}{2} \epsilon_{iji} B_j = 0 \\ \mathbf{A} \cdot \nabla &= \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} B_j x_k \partial_i = \frac{i}{2\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \\ \mathbf{A}^2 &= \frac{1}{4} (\mathbf{B} \wedge \mathbf{x})^2 = \frac{1}{4} (\mathbf{x}^2 \mathbf{B}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{B})^2) = \frac{1}{4} B^2 (x^2 + y^2). \end{aligned}$$

Damit lautet der Hamilton-Operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} (x^2 + y^2) + \varphi(r). \quad (10.35)$$

Der zweite Term $\sim \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$ liefert einen Beitrag zum *Paramagnetismus*, der dritte Term zum *Diamagnetismus*. Das Verhältnis des paramagnetischen Terms zur Coulomb-Energie ist

$$\frac{(-e/2\mu c) \langle L_3 \rangle B}{e^2/a} \sim \frac{(-e/2\mu c) \hbar B}{e^2/a} = \frac{\alpha}{2} \frac{B}{e_0/a^2} = 2 \times 10^{-10} \cdot B(\text{Gauss}) \quad (10.36)$$

und deshalb stört für irdische Magnetfelder (demnächst 45 Tesla = 4.5×10^5 Gauss am National High Magnetic Field Laboratory in Tallahassee, Florida) der paramagnetische Term das Wasserstoffatom nur sehr wenig. Wir haben den Bohrschen Radius a und die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante* α benutzt,

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e_0^2} \sim 5.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim 1/137.$$

Für ein nur leicht gestörtes Atom ist

$$\langle x^2 + y^2 \rangle \sim a^2$$

und das Verhältnis des diamagnetischen zum paramagnetischen Anteil etwa

$$\frac{(e^2/8\mu c^2)\langle x^2 + y^2 \rangle B^2}{-(e/2\mu c)\langle L_3 \rangle B} \sim \frac{e_0}{4c} \frac{a^2 B^2}{\hbar B} = \frac{\alpha}{4} \frac{B}{e_0/a^2} = 1.1 \times 10^{-10} \cdot B(\text{Gauss}). \quad (10.37)$$

Unter Laborbedingungen sind diamagnetische Effekte also sehr viel kleiner als paramagnetische Effekte. Aber auf der Oberfläche von *Neutronensternen* sollten Magnetfeldstärken von bis zu 10^{12} Gauss vorhanden sein. Diese Stärke folgt theoretisch aus der magnetischen Flußerhaltung und wurde auch beobachtet (magnetische Bremsung der Rotation, Zyklotron Resonanz Linien $\sim \mathbf{Bs}$).

Falls wir nun den diamagnetischen Term vernachlässigen und \mathbf{B} in die 3-Richtung legen, dann ist

$$H = H_c - \frac{e}{2\mu c} B L_3, \quad \text{wobei} \quad H_c = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - e^2/r \quad (10.38)$$

der Coulomb-Hamilton-Operator ist, dessen Eigenfunktionen $|Elm\rangle$ wir im Ortsraum explizit kennen. Offensichtlich gilt

$$H|Elm\rangle = \left(-\frac{Ry}{n^2} + \mu_B B m\right) |Elm\rangle = \left(-\frac{Ry}{n^2} + \hbar\omega_L m\right) |Elm\rangle, \quad (10.39)$$

wobei die Größen

$$\mu_B = \frac{e_0 \hbar}{2\mu c} \quad \text{und} \quad \omega_L = \frac{e_0 B}{2\mu c} \quad (10.40)$$

das *Bohrsche Magneton* und die *Larmor-Präzession* bezeichnen und

$$\mu_B B = 13.6 \text{ eV} \times 4 \times 10^{-10} \cdot B(\text{Gauss})$$

ist. Deshalb sind die Coulomb-Wellenfunktionen auch Eigenfunktionen von H mit den Energieeigenwerten

$$E_{n\ell m} = -\frac{Ry}{n^2} + \mu_B B m. \quad (10.41)$$

Die Zustände mit und ohne Magnetfeld unterscheiden sich nur durch den Wert der Energien, nicht durch die Form der Eigenfunktionen. Die *äquidistante* Aufspaltung, welche die $2\ell + 1$ -fache Entartung aufhebt und unabhängig von ℓ ist, wird der *normale Zeeman-Effekt* genannt. Für Magnetfelder der Stärke $1\text{T} \sim 10^4$ Gauss ist die Aufspaltung von etwa $\sim 10^{-4}$ eV spektroskopisch leicht auflösbar und man findet im Magnetfeld auch eine Aufspaltung der Wasserstofflinien. Allerdings nicht die dem normalen Zeeman-Effekt (10.41)

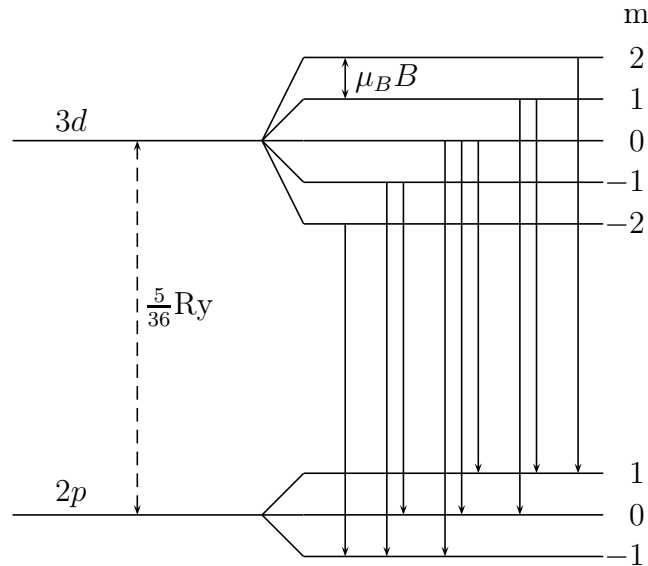


Abbildung 10.1: Die Aufspaltung der Energieniveaus durch den normalen Zeeman-Effekt ohne Spinterm.

entsprechende Aufspaltung. Atome mit einer ungeraden Anzahl Elektronen haben Linienaufspaltungen die eher einer halbganzen magnetischen Quantenzahl m entsprechen. Für den Grundzustand mit $\ell = 0$ sollte sich nach der obigen Rechnung die Energie im Magnetfeld nicht ändern. Auch dies widerspricht dem Experiment. Zum Beispiel findet man eine Aufspaltung der Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms in zwei Energieniveaus.

10.3 Der Spin des Elektrons

Elektronen, Muonen, Protonen, Neutronen, Neutrinos und die Λ , Σ oder Ξ Teilchen haben alle einen inneren Drehimpuls. Die experimentellen Nachweise für die Existenz dieses Spins sind zahlreich¹ und sind für viele bedeutende physikalische Phänomene verantwortlich. Zum Beispiel können die magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Metalle nur unter Berücksichtigung des Elektronenspins erklärt werden.

Misst man die Komponente des Elektronenspins in irgend eine Richtung, so findet man nur die beiden Werte $\pm \hbar/2$. Der Spin wird durch einen hermiteschen Vektoroperator $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ beschrieben, dessen Komponenten die Drehimpuls-Vertauschungsregeln

¹Man erinnere sich an den berühmten *Stern-Gerlach Versuch*.

erfüllen,

$$[s_i, s_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}s_k. \quad (10.42)$$

Die Aussage, dass der Spin in eine beliebige Richtung \mathbf{n} nur die beiden Werte $\pm\hbar/2$ annehmen kann bedeutet, daß $\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}$ nur diese beiden Eigenwerte besitzt. Wir bezeichnen die entsprechenden orthonormalen Eigenzustände mit $|n_\uparrow\rangle$ und $|n_\downarrow\rangle$:

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{s})|n_\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|n_\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad (\mathbf{n} \cdot \mathbf{s})|n_\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|n_\downarrow\rangle.$$

Jeder Zustandsvektor kann nach den beiden Spineigenzuständen entwickelt werden,

$$\psi(x) = \psi_\uparrow(\mathbf{x})|n_\uparrow\rangle + \psi_\downarrow(\mathbf{x})|n_\downarrow\rangle. \quad (10.43)$$

Dabei ist der Entwicklungskoeffizient $\psi_\uparrow(\mathbf{x})$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, das Teilchen am Ort \mathbf{x} mit Spin $\frac{\hbar}{2}$ in die \mathbf{n} -Richtung zu finden und $\psi_\downarrow(\mathbf{x})$ die Amplitude dafür, das Teilchen bei \mathbf{x} mit Spin $-\frac{\hbar}{2}$ in die \mathbf{n} -Richtung zu finden. Entsprechend ist

$$|\psi_\uparrow(\mathbf{x})|^2 + |\psi_\downarrow(\mathbf{x})|^2 = \psi^\dagger(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen am Ort \mathbf{x} zu finden.

Wir wählen als Referenzrichtung die 3-Richtung. In der Basis mit diagonalem s_3 gilt

$$s_3 = \frac{\hbar}{2}\sigma_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

und entsprechend hat die Wellenfunktion im Ortsraum die Darstellung

$$\psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\mathbf{x}) \\ \psi_\downarrow(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^2. \quad (10.44)$$

Die Wellenfunktion eines (nichtrelativistischen) Elektrons hat also 2 Komponenten und liegt im Hilbertraum $\mathcal{H} = L_2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ mit Skalarprodukt

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int d^3x (\phi_\uparrow^*(\mathbf{x})\psi_\uparrow(\mathbf{x}) + \phi_\downarrow^*(\mathbf{x})\psi_\downarrow(\mathbf{x})) = \int d^3x \phi^\dagger(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}). \quad (10.45)$$

Die Vertauschungsregeln und die Wahl $s_3 = \hbar\sigma_3/2$ legen die Darstellung der anderen zwei Spinoperatoren bis auf eine Phase fest. Man findet

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \quad \text{mit} \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (10.46)$$

Diese hier auftretenden *Pauli-Matrizen* σ_i erfüllen die Relationen

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk} \sigma_k \implies [\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk} \sigma_k. \quad (10.47)$$

Für das weitere Vorgehen ist es angebracht die wichtigsten Eigenschaften der Pauli-Matrizen in Erinnerung zu rufen. Jede hermitesche und spurlose Matrix A ist eine reelle Linearkombination der drei hermiteschen und spurlosen Pauli-Matrizen,

$$A = \begin{pmatrix} a_3 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & -a_3 \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^3 a_i \sigma_i = \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad \mathbf{a} \in \mathbb{R}^3.$$

Es gelten die Relationen

$$\det A = -\mathbf{a}^2 \quad \text{und} \quad AB = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (10.48)$$

wobei $B = \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ eine zweite hermitesche und spurlose Matrix ist. Für jede zweidimensionale unitäre Matrix U ist wegen $U^\dagger = U^{-1}$ mit A auch die konjugierte Matrix UAU^{-1} hermitesch und spurlos, da sich die Spur unter zyklischer Vertauschung der Argumente nicht ändert. Also gilt für jedes $U \in SU(2)$

$$U(\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma})U^{-1} = \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma},$$

wobei $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^3$ linear von \mathbf{a} abhängt. Da die Determinante unter Ähnlichkeitstransformationen $A \rightarrow UAU^{-1}$ nicht ändert, folgt sofort

$$\det \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \det \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma},$$

oder mit der ersten Identität in (10.48), dass die lineare Abbildung $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$ die Länge erhält und deshalb eine Drehung im dreidimensionalen Raum sein muss,

$$\mathbf{b} = R(U)\mathbf{a}, \quad R(U) \in SO(3). \quad (10.49)$$

Weiterhin ist die Abbildung

$$\begin{aligned} SU(2) \ni U &\longrightarrow R(U) \in SO(3) \\ U(\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma})U^{-1} &= (R(U)\mathbf{a}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{aligned} \quad (10.50)$$

eine *Darstellung* der zweidimensionalen unitären Matrizen als Drehungen im \mathbb{R}^3 . Es gelten die wichtigen Darstellungseigenschaften $R(\mathbb{1}_2) = \mathbb{1}_3$ und $R(U_1 U_2) = R(U_1) R(U_2)$. Der

Beweis der ersten Eigenschaft ist offensichtlich und derjenige der zweiten einfach:

$$\begin{aligned} (R(U_1 U_2) \mathbf{a}) \cdot \boldsymbol{\sigma} &= (U_1 U_2) \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} (U_1 U_2)^{-1} = U_1 (U_2 \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} U_2^{-1}) U_1^{-1} \\ &= U_1 (R(U_2) \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma}) U_1^{-1} = R(U_1) R(U_2) \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \end{aligned}$$

Die folgende nützliche Formel gibt einen expliziten nichtlinearen Zusammenhang zwischen den Elementen von $SU(2)$ und denjenigen von $SO(3)$,

$$U(\mathbf{e}, \theta) = e^{-i\mathbf{e} \cdot \mathbf{s} \theta / \hbar} \implies R(U(\mathbf{e}, \theta)) = e^{\mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\Omega} \theta} = R(\mathbf{e}, \theta). \quad (10.51)$$

Nach diesen Vorbereitungen ist der Zusammenhang zwischen Drehungen im Raum und Drehungen des Spins schnell hergestellt. Wir werden dazu die Eigenzustände von $\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}$ mit denjenigen von $\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}$ in Verbindung bringen. Es seien also $|n_\uparrow\rangle$ und $|m_\uparrow\rangle$ die Eigenzustände der Spinoperatoren in Richtung von \mathbf{n} und \mathbf{m} ,

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{s})|n_\uparrow\rangle = \frac{1}{2}\hbar|n_\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad (\mathbf{m} \cdot \mathbf{s})|m_\uparrow\rangle = \frac{1}{2}\hbar|m_\uparrow\rangle \quad (10.52)$$

Die Einheitsvektoren \mathbf{n} und \mathbf{m} können mit einer Drehung R verbunden werden, $\mathbf{m} = R\mathbf{n}$. Transformieren wir beide Seiten der ersten Eigenwertgleichung mit einer unitären Matrix U und benutzen (10.50), so folgt mit $\mathbf{s} = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$

$$U \mathbf{n} \cdot \mathbf{s} \underbrace{U^{-1}U}_1 |n_\uparrow\rangle = \underbrace{R(U)\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}}_{\mathbf{m}} U |n_\uparrow\rangle = (\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}) U |n_\uparrow\rangle = \frac{1}{2}\hbar U |n_\uparrow\rangle.$$

Also ist $U|n_\uparrow\rangle$ der gesuchte Eigenzustand $|m_\uparrow\rangle$ des Spins in Richtung von $\mathbf{m} = R\mathbf{n}$. Analog ist $U|n_\downarrow\rangle$ der Eigenzustand $|m_\downarrow\rangle$ von \mathbf{s} in Richtung \mathbf{m} . Wir folgern, dass bei einer Raumdrehung die Wellenfunktion eines Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchens mit U „dreht“,

$$(\Gamma(U)\psi)(\mathbf{x}) = U \psi(R^{-1}(U)\mathbf{x}), \quad (10.53)$$

wobei $R(U)$ die oben definierte Darstellung $SU(2) \rightarrow SO(3)$ ist. Wie man leicht nachrechnet hat die Abbildung $U \longrightarrow \Gamma(U)$ ebenfalls die Darstellungseigenschaft

$$\Gamma(U_1 U_2) = \Gamma(U_1) \Gamma(U_2), \quad \Gamma(\mathbb{1}_2) = \mathbb{1}_{\mathcal{H}}. \quad (10.54)$$

Wegen der Erhaltung des Skalarprodukts,

$$\langle \Gamma(U)\psi | \Gamma(U)\phi \rangle = \int \psi^\dagger(R^{-1}\mathbf{x}) U^\dagger U \phi(R^{-1}\mathbf{x}) d^3x = \langle \psi | \phi \rangle, \quad (10.55)$$

ist es eine unitäre Darstellung der *quantenmechanischen Drehgruppe* $SU(2)$ auf dem Hil-

bertraum $\mathcal{H} = L_2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ des nichtrelativistischen Elektrons.

Für Drehungen um die dritte Achse mit Winkel θ sind

$$U(\mathbf{e}_3, \theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad R(\mathbf{e}_3, \theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (10.56)$$

Drehen wir das Bezugssystem einmal um die dritte Achse, dann ändert wegen $R(\mathbf{e}_3, 2\pi) = \mathbb{1}_3$ und $U(\mathbf{e}_3, 2\pi) = -\mathbb{1}_2$ die zweikomponentige Wellenfunktion (10.53) das Vorzeichen,

$$(\Gamma(2\pi\text{-Drehung um eine Achse})\psi)(\mathbf{x}) = -\psi(\mathbf{x}).$$

Wir fassen zusammen: Die Wellenfunktion des Elektrons muss gegenüber der eines spinlosen Teilchens durch eine zusätzliche Spinkoordinate s mit den zwei möglichen Werten $\pm \frac{1}{2}$ ergänzt werden. Wählen wir den Eigenwert von s_3 in (10.46), dann ist

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi_\uparrow(\mathbf{x})|\uparrow\rangle + \psi_\downarrow(\mathbf{x})|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\mathbf{x}) \\ \psi_\downarrow(\mathbf{x}) \end{pmatrix}.$$

Bei einer Drehung mischen die Koeffizientenfunktionen von ψ gemäß (10.53). Insbesondere wechselt die Wellenfunktion bei einer Drehung um 2π das Vorzeichen.

Der Gesamtdrehimpuls: Wir folgen hier der Vorgehensweise im Kapitel über Symmetrien und setzen

$$(\Gamma(U(\mathbf{e}, \theta))\psi)(\mathbf{x}) = (e^{-i\theta J_e/\hbar}\psi)(\mathbf{x}). \quad (10.57)$$

Für ein spinloses Teilchen ist J_e der Bahndrehimpuls in Richtung \mathbf{e} und wir erwarten deshalb, dass für ein Teilchen mit Spin der hermitesche Operator J_e der Gesamtdrehimpuls in Richtung \mathbf{e} sein wird. Wir setzen in (10.53) die explizite Darstellung (10.51) ein und finden

$$J_e = i\hbar \frac{d}{d\theta} (U(\mathbf{e}, \theta) \psi(R^{-1}(\mathbf{e}, \theta)\mathbf{x})) \big|_{\theta=0} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{s} + \mathbf{e} \cdot \mathbf{L}.$$

Im letzten Schritt machten wir von (8.48) Gebrauch. Die Drehungen der Wellenfunktion eines Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchens um die Achse \mathbf{e} werden durch den Operator $J_e = \mathbf{e} \cdot \mathbf{J}$ erzeugt, wobei \mathbf{J} die Summe von Bahndrehimpuls und Spin des Teilchens ist,

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{s} \quad (10.58)$$

Da $\Gamma(U)$ eine Darstellung von $SU(2)$ ist, müssen die Komponenten J_i des Gesamtdrehim-

pulses \mathbf{J} die üblichen Drehimpuls-Vertauschungsregeln erfüllen,

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k. \quad (10.59)$$

Dies folgt natürlich sofort aus der Tatsache das die L_i und s_i diese Kommutationrelationen erfüllen und die L_i mit den s_j vertauschen. Die Formeln für spinlose Teilchen verallgemeinern sich auf Teilchen mit Spin, wenn wir jeweils den Bahndrehimpuls \mathbf{L} durch den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ersetzen. Vektoroperatoren sind nun bezüglich \mathbf{J} definiert. Zum Beispiel ist

$$(\Gamma(U^{-1})\mathbf{s}\Gamma(U)\psi)(\mathbf{x}) = (U^{-1}\mathbf{s}U)\psi(\mathbf{x}) \stackrel{(10.50)}{=} (R(U)\mathbf{s})\psi(\mathbf{x})$$

woraus folgt

$$\Gamma(U^{-1})\mathbf{s}\Gamma(U) = R(U)\mathbf{s} \quad (10.60)$$

und deshalb ist \mathbf{s} wie erwartet ein Vektoroperator. Weitere Vektoroperatoren sind zum Beispiel $\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{L}$ und \mathbf{J} . Folglich sind $\mathbf{x} \cdot \mathbf{s}, \mathbf{p} \cdot \mathbf{s}, \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}$ oder $\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}$ skalare Operatoren, die mit \mathbf{J} vertauschen.

10.4 Magnetische Momente

Ein klassisches Teilchen mit Ladung e , Masse μ und Bahndrehimpuls \mathbf{L} hat ein mit der Bahnbewegung einhergehendes magnetisches Moment (siehe (10.35))

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{Bahn}} = \frac{e}{2\mu c}\mathbf{L}.$$

Wie wir gesehen haben, gilt dies auch in der Quantenmechanik. Das mit dem Spin eines Teilchens assoziierte magnetische Moment hat die Form

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}} = \frac{e}{2\mu c}g\mathbf{s}, \quad (10.61)$$

wobei g der sogenannte *Lande-Faktor* ist. Die Lande-Faktoren für das Elektron, Proton und Neutron sind etwa

$$g_e = 2, \quad g_p = 5.59, \quad g_n = -3.83, \quad (10.62)$$

wobei beim Neutron die positive Ladung des Protons in die Formel (10.61) eingesetzt wird. Wegen seiner negativen Ladung hat das Elektron ein dem Spin entgegengerichtetes

Moment. Da das Proton etwa 1836-mal schwerer als das Elektron ist, ist sein magnetisches Moment etwa 1000-mal kleiner als dasjenige des Elektrons. Das magnetische Moment des Elektrons ist doppelt so groß wie man klassisch erwarten würde, und der Lande-Faktor $g_e = 2$ erschwert die Erklärung des magnetischen Moments durch eine Eigenrotation. Für diese bekommt man bei Proportionalität von Massen- und Ladungsdichte immer $g = 1$. Der ungewöhnliche Faktor $g_e = 2$ führt aber zu einer Erklärung der magnetomechanischen Anomalie von Ferromagneten beim *Einstein-de Haas-Effekt*. Bei diesem Effekt wird der Faktor $g = 2$ gemessen und man folgert, daß der Ferromagnetismus nicht von den Bahnsondern den Spin-Momenten herrührt. Übrigens, die einzigen mir bekannten „klassischen“ Objekte mit Lande-Faktor $g = 2$ sind *geladene rotierende schwarze Löcher*.

Die Energie eines magnetischen Momentes in einem Magnetfeld ist $-\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}$, und deshalb ist der Hamilton-Operator eines geladenen Teilchens mit Spin und Lande-Faktor g gleich

$$H = \frac{1}{2\mu} \boldsymbol{\pi}^2 - \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{spin}} + \varphi(\mathbf{x}) = \frac{1}{2\mu} \boldsymbol{\pi}^2 - \frac{eg}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s} + \varphi(\mathbf{x}). \quad (10.63)$$

Beachte, dass der Hamilton-Operator auf 2-komponentige Wellenfunktionen im Hilbertraum $\mathcal{H} = L_2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ wirkt. Die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = \left(\left(\frac{1}{2\mu} \boldsymbol{\pi}^2 + \varphi(\mathbf{x}) \right) \mathbb{1}_2 - \frac{eg}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s} \right) \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (10.64)$$

heißt *Pauli-Gleichung* und sie bestimmt die zeitliche Entwicklung eines Zustandvektors.

Für konstante Magnetfelder vereinfacht sich der Hamilton-Operator (10.63) für ein Teilchen mit Spin im äußeren Feld bei Vernachlässigung des diamagnetischen Effektes zu

$$H = H_0 - \frac{e}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + g\mathbf{s}). \quad (10.65)$$

Wir legen das Magnetfeld wieder in die 3-Richtung, so dass H nur die 3-Komponenten des Bahndrehimpulses und Spin enthält. Wir können nun \mathbf{L}^2, L_3, s_3 gleichzeitig diagonalisieren, da diese miteinander und mit H kommutieren. Die Eigenwerte von s_3 sind $\pm \frac{1}{2}\hbar$:

$$s_3 \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad s_3 \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}.$$

Wählen wir für ψ_{\uparrow} und ψ_{\downarrow} die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms, so finden wir

$$H|n\ell m s_3\rangle = E_{n\ell m s_3}|n\ell m s_3\rangle, \quad E_{n\ell m s_3} = -\frac{Ry}{n^2} + \mu_B B(m + g s_3/\hbar), \quad (10.66)$$

mit $s_3 = \frac{\hbar}{2}$ für ψ_\uparrow und $s_3 = -\frac{\hbar}{2}$ für ψ_\downarrow . Wegen $g \approx 2$ ist jeder m -Eigenwert jetzt doppelt aufgespalten. Die Energie ändert sich abhängig von der Richtung des Elektronenspins. Zum Beispiel, für $\ell = 1$ findet man 6 Zustände und nicht 3, wie es ohne Spin wären.

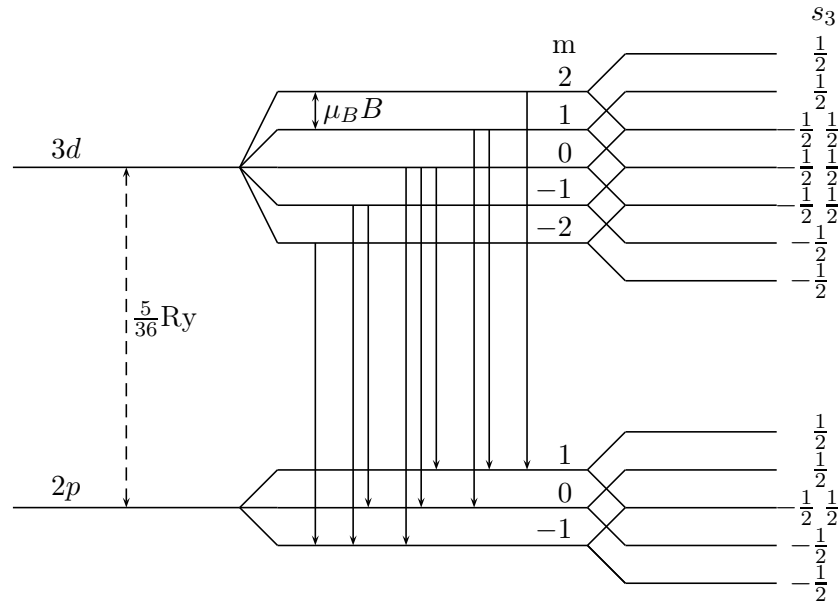


Abbildung 10.2: Die Aufspaltung der Energieniveaus durch den Paschen-Back-Effekt.

Allerdings haben die Zustände mit $(m, s_3) = (1, -\frac{1}{2})$ und $(-1, \frac{1}{2})$ dieselbe Energie, so dass man nur 5 verschiedene Energieniveaus findet, wie in der Abbildung (10.2) angedeutet.

Damit man das eben besprochene Level-Schema beobachtet, muss die Wechselwirkung mit dem \mathbf{B} Feld stärker als die *Spin-Bahn Kopplung* sein, einem relativistischen Effekt, den wir später besprechen werden. Das heißt, die magnetischen Felder müssen genügend groß sein, $B \geq 10^5$ Gauss. Ist die magnetische Wechselwirkung mit dem äußeren Feld stärker als die Spin-Bahn-Wechselwirkung wie in (10.65) angenommen, dann heißt die einfache Aufspaltung (10.66) *Paschen-Back-Effekt*.

10.5 Spinpräzession

Als nächstes besprechen wir die Spinpräzession im Magnetfeld. Der Hamilton-Operator eines Spins im *homogenen* \mathbf{B} -Feld, bei Vernachlässigung der Bahnbewegung, lautet

$$H_{\text{spin}} = -\frac{eg}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}. \quad (10.67)$$

Im Heisenberg-Bild folgt die Spinbewegung aus der Heisenberg-Gleichung für den Spinoperator,

$$\frac{ds_i}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H_{\text{spin}}, s_i] = -\frac{i}{\hbar} \frac{eg}{2\mu c} [B_j s_j, s_i] = \frac{eg}{2\mu c} \epsilon_{jik} B_j s_k$$

beziehungsweise aus

$$\frac{d\mathbf{s}}{dt} = -\frac{eg}{2\mu c} \mathbf{B} \wedge \mathbf{s} = -\frac{egB}{2\mu c} \mathbf{e} \wedge \mathbf{s}, \quad \mathbf{B} = B\mathbf{e}. \quad (10.68)$$

Auf der rechten Seite steht eine infinitesimale Drehung um die Magnetfeldachse \mathbf{e} . Deshalb ergibt die Zeitintegration

$$\mathbf{s}(t) = R(\mathbf{e}, -\omega_0 t) \mathbf{s}(0), \quad \text{mit Kreisfrequenz} \quad \omega_0 = \frac{geB}{2\mu c} = -\frac{g}{2}\omega_c \quad (10.69)$$

Für *Elektronen* und *Muonen* ist $g \sim 2$ und deshalb ω_0 dem Betrage nach beinahe gleich der Zyklotronfrequenz. Für ein Magnetfeld in 3-Richtung ist

$$R(\mathbf{e}_3, \frac{1}{2}g\omega_c t) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{1}{2}g\omega_c t) & -\sin(\frac{1}{2}g\omega_c t) & 0 \\ \sin(\frac{1}{2}g\omega_c t) & \cos(\frac{1}{2}g\omega_c t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Zeigt der Elektronenspin zur Zeit $t=0$ in 1-Richtung,

$$\langle S_1(0) \rangle = \frac{\hbar}{2}, \quad \langle S_2(0) \rangle = \langle S_3(0) \rangle = 0.$$

dann ergibt sich folgende Zeitentwicklung für die mittleren Spinkomponenten

$$\langle S_1(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos(\frac{1}{2}g\omega_c t), \quad \langle S_2(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(\frac{1}{2}g\omega_c t), \quad \langle S_3(t) \rangle = 0. \quad (10.70)$$

Der Erwartungswert dreht also für die negativ geladenen Elektronen und Muonen im positiven Sinn in der 12 Ebene.

Dieser Effekt wird nun ausgenutzt, um das magnetische Moment des Myons

$$(1.001165924 \pm 0.000000009) \frac{e\hbar}{2m_\mu c}$$

über den schwachen Zerfall des Myons in ein Elektron und ein Neutrino paar,

$$\mu \longrightarrow e + \nu_\mu + \bar{\nu}_e,$$

präzise zu bestimmen.

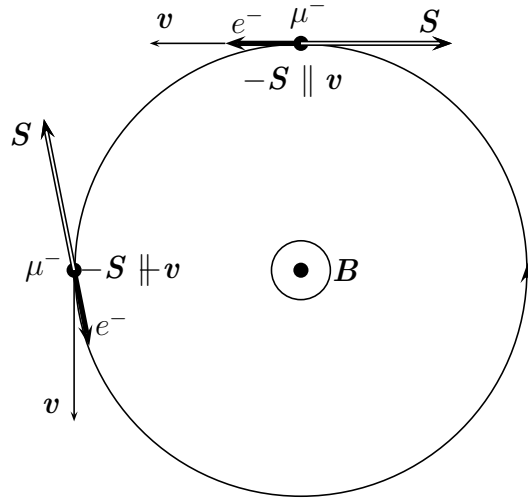


Abbildung 10.3: Bestimmung des anomalen magnetischen Moments von Muonen.

Dazu präpariert man einen Strahl spinpolarisierter Muonen mit einer ihrer *Geschwindigkeit entgegengesetzten Polarisation* und schießt diesen in ein Gebiet mit konstantem Magnetfeld. Die Elektronen werden (im Schwerpunktsystem) bei dem Zerfall vorwiegend in die dem Spin der Muonen entgegengesetzte Richtung emittiert, wie in Abbildung (10.3) gezeigt. Wegen

$$\mathbf{s}_{\perp}(t) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{1}{2}g\omega_c t) & -\sin(\frac{1}{2}g\omega_c t) \\ \sin(\frac{1}{2}g\omega_c t) & \cos(\frac{1}{2}g\omega_c t) \end{pmatrix} \mathbf{s}_{\perp}(0)$$

und

$$\mathbf{v}_{\perp}(t) = \begin{pmatrix} \cos(\omega_c t) & -\sin(\omega_c t) \\ \sin(\omega_c t) & \cos(\omega_c t) \end{pmatrix} \mathbf{v}_{\perp}(0)$$

würden die Elektronen immer in Strahlrichtung emittiert, falls der Lande-Faktor der Muonen genau 2 wäre. Deshalb ist der Winkel zwischen dem Muonenstrahl und den emittierten Elektronen ein direktes Maß für $g-2$ der Muonen.

10.6 Lie Gruppen und Algebren

Wir haben schon gesehen, dass Symmetrien in der Quantenmechanik und allgemeiner in der Physik eine herausragende Bedeutung haben. Wir wollen deshalb die dabei immer

wieder auftretenden Darstellungen von Symmetriegruppen etwas näher untersuchen. Sei also G eine *Lie-Gruppe*. Die Elemente $g \in G$ könnten z.B. Verschiebungen, Drehungen im Raum, quantenmechanische Drehungen von Spinoren oder Lorentz-Transformationen sein. Sei $g(s)$ eine Kurve in G welche für $s = 0$ durch die Identität geht, $g(0) = e$. Die *Lie-Algebra* \mathcal{G} der Gruppe G enthält alle möglichen infinitesimalen Erzeugenden

$$A = \frac{d}{ds}g(s)\big|_{s=0} = \dot{g}(0). \quad (10.71)$$

Zum Beispiel, für Drehungen im Raum ist $R^t(s)R(s) = \mathbb{1}_3$ und damit

$$\frac{d}{ds}(R^t(s)R(s))\big|_{s=0} = \dot{R}^t(0) + \dot{R}(0) \equiv \Omega^t + \Omega = 0.$$

Die infinitesimalen Erzeugenden von $SO(3)$ sind also die schiefssymmetrischen reellen Matrizen. Wegen

$$\frac{d}{ds}(g_1(\alpha_1 s)g_2(\alpha_2 s))\big|_{s=0} = \alpha_1 \dot{g}_1(0) + \alpha_2 \dot{g}_2(0) = \alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2$$

ist \mathcal{G} ein *linearer Raum*. Da mit $g_2(s)$ auch die konjugierte Kurve $g_1 g_2(s) g_1^{-1}$ für $s = 0$ durch die Gruppenidentität geht, ist mit A_2 auch

$$\frac{d}{ds}(g_1 g_2(s) g_1^{-1})\big|_{s=0} = g_1 A_2 g_1^{-1}$$

Element der Lie-Algebra. Die Abbildung $A \longrightarrow g A g^{-1}$ heißt *adjungierte Darstellung*, welche immer existiert. Da \mathcal{G} ein Vektorraum ist, muss

$$\frac{d}{ds}(g_1(s) A_2 g_1^{-1}(s))\big|_{s=0} = [A_1, A_2]$$

ebenfalls in \mathcal{G} liegen. Damit ist \mathcal{G} ein Vektorraum mit antisymmetrischem Produkt, dem sogenannten Kommutator,

$$A_i \in \mathcal{G} \longrightarrow \alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 \in \mathcal{G}, \quad [A_1, A_2] = -[A_2, A_1] \in \mathcal{G}. \quad (10.72)$$

Damit ist \mathcal{G} eine *Lie-Algebra*. Wählen wir darin eine Basis A_i , so definieren die Kommutatoren der Basiselemente die *Strukturkonstanten*

$$[A_i, A_j] = f_{ijk} A_k \quad (10.73)$$

Für einparametrische Untergruppen, für die $g(s_1 + s_2) = g(s_1)g(s_2)$ gilt, folgt nun

$$\frac{d}{ds}g(s) = \frac{d}{d\epsilon}g(\epsilon + s)|_{\epsilon=0} = \frac{d}{d\epsilon}g(\epsilon)|_{\epsilon=0}g(s) = Ag(s)$$

oder nach Integration bezüglich s mit der Anfangsbedingung $g(0) = e$ die Lösung

$$g(s) = e^{sA}. \quad (10.74)$$

Die Abbildung $A \rightarrow g(s)$ ist die *Exponentialabbildung*. Es sei nun ein quantenmechanischer „Zustand“ $|\psi\rangle$ gegeben. Die möglichen Symmetrien bilden eine Gruppe G und der mit $g \in G$ transformierte Zustand sei $\Gamma(g)|\psi\rangle$. Nach dem *Wignerschen Satz* müssen Symmetrietransformationen $\Gamma(g)$ (anti)linear und (anti)unitär sein,

$$\langle \Gamma(g)\phi | \Gamma(g)\psi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle, \quad (10.75)$$

und G stark-stetig darstellen,

$$\Gamma(e) = \mathbb{1}_{\mathcal{H}}, \quad \Gamma(g_1 g_2) = \Gamma(g_1) \Gamma(g_2). \quad (10.76)$$

Deshalb ist die Zuordnung

$$G \ni g \longrightarrow \Gamma(g) \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$$

eine (stark stetige) unitäre Darstellung der Gruppe G auf dem Hilbertraum.

Wie werden nun die infinitesimalen Symmetrietransformationen dargestellt? Die infinitesimale Transformation zu $g(s)$ ist A in (10.71). Entsprechend ist die infinitesimale Transformation zu $\Gamma(g(s))$ mit $g(s) = \exp(sA)$ gleich

$$\frac{d}{ds} \Gamma(e^{sA}) \big|_{s=0} \equiv \Gamma_*(A). \quad (10.77)$$

Da die Operatoren $\Gamma(g)$ unitär sind, gilt für jede Kurve $g(s)$ in der Gruppe

$$\Gamma(g(s)) \Gamma^\dagger(g(s)) = \mathbb{1}_{\mathcal{H}}.$$

Die Ableitung dieser Identität nach s an der Stelle $s=0$ ergibt dann

$$\Gamma_*(A) + \Gamma_*^\dagger(A) = 0, \quad (10.78)$$

was bedeutet, dass die infinitesimalen Erzeugenden $\Gamma_*(A)$ antihermitesch sind. Genauso wie jedes A eine einparametrische Untergruppe erzeugt, siehe (10.74), erzeugt jede (antiher-

mitesche) Erzeugende $\Gamma_*(A)$ eine einparametrische Gruppe von unitären Operatoren. Mit Hilfe der Darstellungseigenschaft (10.76) ergibt sich

$$\frac{d}{ds} \Gamma(e^{sA}) \stackrel{s \rightarrow \epsilon+s}{=} \frac{d}{d\epsilon} \Gamma(e^{\epsilon A}) \big|_{\epsilon=0} \Gamma(e^{sA}) = \Gamma_*(A) \Gamma(e^{sA})$$

woraus nach einer Integration bezüglich s folgt, dass

$$\Gamma(e^{sA}) = e^{s\Gamma_*(A)}. \quad (10.79)$$

Wegen $\Gamma(g_1 g_2) = \Gamma(g_1) \Gamma(g_2)$ sieht man sofort, daß Γ_* eine lineare Abbildung ist. Um zu sehen, daß dies ein Lie-Algebra-Homomorphismus ist, benutzt man wiederum die Darstellungseigenschaft von Γ ,

$$\Gamma(g_1 g_2(s) g_1^{-1}) = \Gamma(g_1) \Gamma(g_2(s)) \Gamma(g_1^{-1})$$

aus welcher durch Ableitung nach s an der Stelle $s=0$ folgt

$$\Gamma_*(g_1 A_2 g_1^{-1}) = \Gamma(g_1) \Gamma_*(A_2) \Gamma(g_1^{-1}).$$

Mit $g_1 = g_1(s)$ und nochmals ableiten nach s erhalten wir

$$\Gamma_*([A_1, A_2]) = [\Gamma_*(A_1), \Gamma_*(A_2)]. \quad (10.80)$$

Wir wollen untersuchen, was diese Beziehungen für $G = SO(3)$ bedeuten. Wir betrachten die infinitesimalen Drehungen um die Achsen $\boldsymbol{\theta}$ und $\boldsymbol{\eta}$:

$$\Omega_{\boldsymbol{\theta}} \boldsymbol{x} = \boldsymbol{\theta} \wedge \boldsymbol{x} \quad \text{und} \quad \Omega_{\boldsymbol{\eta}} \boldsymbol{x} = \boldsymbol{\eta} \wedge \boldsymbol{x}$$

Es folgt für den Kommutator zweier infinitesimaler Drehungen

$$[\Omega_{\boldsymbol{\theta}}, \Omega_{\boldsymbol{\eta}}] \boldsymbol{x} = \boldsymbol{\theta} \wedge (\boldsymbol{\eta} \wedge \boldsymbol{x}) - \boldsymbol{\eta} \wedge (\boldsymbol{\theta} \wedge \boldsymbol{x}) = (\boldsymbol{\theta} \wedge \boldsymbol{\eta}) \wedge \boldsymbol{x} = \Omega_{\boldsymbol{\theta} \wedge \boldsymbol{\eta}} \boldsymbol{x}.$$

Das Bild des Kommutator zweier kleiner Drehungen ist gleich dem Kommutator der Bilder,

$$\Gamma_*([\Omega_{\boldsymbol{\theta}}, \Omega_{\boldsymbol{\eta}}]) = \Gamma_*(\Omega_{\boldsymbol{\theta} \wedge \boldsymbol{\eta}}) = [\Gamma_*(\Omega_{\boldsymbol{\theta}}), \Gamma_*(\Omega_{\boldsymbol{\eta}})], \quad (10.81)$$

in Einklang mit der allgemeinen Formel (10.80).

Kapitel 11

Stationäre Näherungsverfahren

*Gar Manches rechnet Erwin schon
Mit seiner Wellenfunktion.
Nur wissen möcht' man gern wohl,
Was man sich dabei vorstell'n soll.*

E. Hückel; 1925

Nur für relativ wenige physikalische Systeme können exakte Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung angegeben werden. Dagegen kann für viele Systeme der Hamilton-Operator H durch einen lösbaren Modelloperator H_0 genähert und die Abweichung $V = H - H_0$ als kleine Störung von H_0 behandelt werden. Je nachdem ob V zeitabhängig oder zeitunabhängig ist, interessiert man sich für andere Fragen. Für zeitunabhängige Störungen wurde die Störungsrechnung von SCHRÖDINGER entwickelt und wird deshalb oft nach ihm benannt. Wird die Abweichung V von H_0 größer, dann verliert die Schrödingersche Störungstheorie in Potenzen der Störung ihre Gültigkeit. Dann kann man immer noch die Variationsmethode von RAYLEIGH und RITZ anwenden.

Wir werden hier diese beiden Näherungsverfahren für die zeitunabhängige Schrödingergleichung einführen und zur Anwendung bringen. Wir berechnen die genäherten Energien des anharmonischen Oszillators, die Aufpaltung von Spektrallinien des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld und die *van der Waals-Wechselwirkung* zwischen zwei Wasserstoffatomen mit Hilfe der Schrödingerschen Störungstheorie und die Grundzustandsenergie von heliumartigen Atomen mit Hilfe der Variationsmethode.

11.1 Rayleigh-Schrödingersche Störungstheorie

Ein typisches Problem der wichtigen stationären oder Schrödingerschen Störungstheorie ist das Auffinden von genäherten Energien und Eigenzuständen eines Hamilton-Operators

$$H = H_0 + V \quad (11.1)$$

wobei die Eigenzustände $|n, \alpha\rangle$ und Energien ϵ_n des ungestörten H_0 bekannt sein sollen,

$$H_0|n, \alpha\rangle = \epsilon_n|n, \alpha\rangle, \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad \text{und} \quad \alpha = 1, 2, \dots, N_n. \quad (11.2)$$

Die Quantenzahl n charakterisiert die Energie ϵ_n , die natürliche Zahl N_n bezeichnet die Entartung von ϵ_n und α zählt die verschiedenen Eigenfunktionen zum selben Eigenwert ab. Ist V nur eine kleine Störung von H_0 , dann sollten die Eigenzustände und Energien von H wenig von den ungestörten Größen abweichen. Wir führen eine *Kopplungsstärke* λ ein, um auf einfache Weise die Potenzen der Störung zu zählen,

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V. \quad (11.3)$$

Am Ende werden wir $\lambda = 1$ setzen. Wir wollen nun annehmen, die Eigenfunktionen $|\psi_\lambda\rangle$ und Eigenwerte $E(\lambda)$ von $H(\lambda)$ besäßen eine Potenzreihenentwicklung in λ ,

$$|\psi_\lambda\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (11.4)$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (11.5)$$

Diese Annahme ist nicht immer gerechtfertigt. Zum Beispiel liegt ein System ohne gebundenem Zustand nicht nahe bei einem System mit gebundenem Zustand.

Wenn $|\psi_\lambda\rangle$ nicht senkrecht auf $|\psi^{(0)}\rangle$ steht, was aus Stetigkeitsgründen für kleine λ der Fall sein wird, dürfen wir folgende Normierung fordern,

$$\langle\psi^{(0)}|\psi_\lambda\rangle = 1. \quad (11.6)$$

Setzen wir die Reihe (11.4) für $|\psi_\lambda\rangle$ ein,

$$1 = \langle\psi^{(0)}|\psi_\lambda\rangle = \langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \langle\psi^{(0)}|\psi^{(k)}\rangle,$$

so folgt durch Koeffizientenvergleich, dass $\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = 1$ ist und dass die Störungen senk-

recht auf der ungestörten Eigenfunktion stehen,

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(k)} \rangle = 0 \quad , \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (11.7)$$

Nun setzen wir obige Reihenentwicklungen in die Eigenwertgleichung $H(\lambda)|\psi_\lambda\rangle = E(\lambda)|\psi_\lambda\rangle$ ein und vergleichen Potenzen von λ . Es ergibt sich die Rekursionsformel

$$H_0|\psi^{(k)}\rangle + V|\psi^{(k-1)}\rangle = \sum_{p+q=k} E^{(p)}|\psi^{(q)}\rangle. \quad (11.8)$$

Ausgeschrieben lauten die drei tiefsten Gleichungen

$$\begin{aligned} H_0|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \\ H_0|\psi^{(1)}\rangle + V|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle + E^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle \\ H_0|\psi^{(2)}\rangle + V|\psi^{(1)}\rangle &= E^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle + E^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle + E^{(0)}|\psi^{(2)}\rangle. \end{aligned} \quad (11.9)$$

Die erste Gleichung bedeutet, dass $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi(0)\rangle$ wie erwartet ein Eigenvektor des ungestörten Hamilton-Operators sein soll. Wir wollen zunächst annehmen, der Eigenwert $E^{(0)}$ sei nicht entartet. Dann gilt bis auf eine irrelevante Phase

$$|\psi^{(0)}\rangle = |\psi(0)\rangle = |n\rangle \quad \text{und} \quad E^{(0)} = E(0) = \epsilon_n \quad (11.10)$$

für ein $n \in \mathbb{N}_0$. Mit dieser „Anfangsbedingung“ für die Wellenfunktion und die Energie sind nun alle Korrekturen höherer Ordnung bestimmt. Die Beträge der Ordnung k werden im Folgenden mit $E_n^{(k)}$ und $|\psi_n^{(k)}\rangle$ bezeichnet, um die Bedingung (11.10) kenntlich zu machen.

Nehmen wir das Skalarprodukt der zweiten Gleichung in (11.9) mit $|n\rangle$ und berücksichtigen (11.7,11.10), so folgt für die Energie in erster Ordnung Störungstheorie,

$$E_n^{(1)} = \langle n | V | n \rangle \equiv V_{nn}, \quad \text{d.h.} \quad E_n(\lambda) = \epsilon_n + \lambda V_{nn} + O(\lambda^2). \quad (11.11)$$

Um die Verschiebung eines nicht-entarteten Energieniveaus ϵ_n zu bestimmen, brauchen wir also nur das diagonale Matricelement V_{nn} zu berechnen. Nehmen wir nun das Skalarprodukt von beiden Seiten der Gleichung (11.8) mit $|n\rangle$, dann finden wir

$$E_n^{(k)} = \langle n | V | \psi_n^{(k-1)} \rangle, \quad k \geq 1. \quad (11.12)$$

Kennen wir die Änderung des Zustandes bis zu einer gewissen Ordnung, dann können wir die Änderung der Energie in der nächsten Ordnung nach (11.12) berechnen. Wenn wir

diese Gleichung mit λ^k multiplizieren und über k summieren,

$$E_n(\lambda) - E_n^{(0)} = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \langle n | V | \psi_n^{(k-1)} \rangle,$$

dann erhalten wir das einfache Resultat,

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda \langle n | V | \psi_n(\lambda) \rangle. \quad (11.13)$$

Um die Änderung der Eigenzustände zu finden, entwickeln wir $|\psi_n^{(k)}\rangle$ in das vollständige System der Eigenfunktionen von H_0 :

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle m | \psi_n^{(k)} \rangle |m\rangle, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (11.14)$$

wobei wegen der Orthogonalitätsrelation (11.7) und der Identifikation (11.10) in der Summe der Term mit $m = n$ auszulassen ist. Um $\langle m | \psi_n^{(k)} \rangle$ zu finden, nehmen wir das innere Produkt von (11.8) mit $|m\rangle$,

$$\epsilon_m \langle m | \psi_n^{(k)} \rangle + \langle m | V | \psi_n^{(k-1)} \rangle = \epsilon_n \langle m | \psi_n^{(k)} \rangle + \dots + E_n^{(k-1)} \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle,$$

und lösen nach dem Skalarprodukt auf der linken Seite auf,

$$\langle m | \psi_n^{(k)} \rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left(\langle m | V | \psi_n^{(k-1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle m | \psi_n^{(k-1)} \rangle - \dots - E_n^{(k-1)} \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle \right). \quad (11.15)$$

Die direkte Auflösung ist nur möglich, wenn die ungestörten Eigenwerte, wie angenommen, nicht entartet sind. Für entartete Eigenwerte könnte der Nenner nämlich Null werden. Mit (11.14) und (11.15) kann man die Korrektur der Wellenfunktion in der Ordnung k bestimmen, wenn ihre Korrektur und die Korrektur der Energien bis zur Ordnung $k - 1$ bekannt sind.

Wir untersuchen nun die tiefsten Ordnungen. Für $k = 1$ erhalten wir mit (11.10)

$$\langle m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle m | V | n \rangle \equiv \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} V_{mn}, \quad (11.16)$$

und (11.14) führt unmittelbar auf

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{\epsilon_n - \epsilon_m} |m\rangle \quad \text{mit} \quad V_{mn} = \langle m | V | n \rangle = V_{nm}^*. \quad (11.17)$$

Nachdem die Zustandsänderung in erster Ordnung bekannt ist, können wir mit (11.12)

die Störung der Energien in zweiter Ordnung berechnen,

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{nm} V_{mn}}{\epsilon_n - \epsilon_m} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (11.18)$$

Wir notieren, dass für den *Grundzustand* alle Energienenner negativ sind, und deshalb $E_0^{(2)}$ immer negativ sein muss. Um die Änderung der Wellenfunktion in zweiter Ordnung zu berechnen, benutzen wir (11.14, 11.15, 11.11) mit dem Resultat

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m, p \neq n} \frac{1}{(\epsilon_n - \epsilon_m)(\epsilon_n - \epsilon_p)} V_{mp} V_{pn} |m\rangle - \sum_{m \neq n} \frac{1}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} V_{nn} V_{mn} |m\rangle. \quad (11.19)$$

Nachdem wir die formale Störungstheorie für nicht-entartete Energien und Wellenfunktionen bis zur zweiten Ordnung entwickelt haben, ist es angebracht, den Formalismus auf physikalische Systeme anzuwenden.

11.1.1 Störung des harmonischen Oszillators

Als erstes einfaches Beispiel betrachten wir den eindimensionalen harmonischen Oszillator mit Hamilton-Operator

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \hbar \omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right). \quad (11.20)$$

Die Ab- und Aufsteigeoperatoren sind komplexe Linearkombinationen von Orts- und Impulsoperator,

$$a = \zeta x + \frac{ip}{2\hbar\zeta}, \quad \text{mit} \quad \zeta = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}, \quad (11.21)$$

siehe (7.6). Wir stören nun den Oszillator mit einer konstanten Kraft in x -Richtung, die aus dem linearen Potential

$$V = -Fx = -\frac{F}{2\zeta} (a + a^\dagger) \quad (11.22)$$

abgeleitet werden kann. Wir erinnern uns nun an die Wirkung des Auf- und Absteigeoperators auf die orthonormierten Eigenzustände des harmonischen Oszillators,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} a |n+1\rangle. \quad (11.23)$$

Deshalb verschwinden die Matrixelemente V_{nm} für $n \neq m \pm 1$ und die nichtverschwindenden Elemente haben die Form

$$V_{n,n+1} = -\frac{F}{2\zeta} \langle n|a|n+1 \rangle = -\frac{F}{2\zeta} \sqrt{n+1} = V_{n+1,n}. \quad (11.24)$$

Offensichtlich verschwinden die Korrekturen erster Ordnung zu den ungestörten Energien $\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. Die Korrekturen zweiter Ordnung sind

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} = -\frac{V_{n+1,n}^2}{\hbar\omega} + \frac{V_{n-1,n}^2}{\hbar\omega} = -\frac{F^2}{2m\omega^2}, \quad (11.25)$$

also unabhängig von n . Für die Änderung der Grundzustandsenergie ist die Rechnung etwas anders, aber das Resultat dasselbe. Deshalb *vermindert* sich bei Einwirkung einer konstanten Kraft die Energie jedes Zustandes um denselben Betrag.

Tatsächlich ist das Resultat zweiter Ordnung exakt. Dies folgt unmittelbar aus

$$H = H_0 - Fx = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left(x - \frac{F}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2}, \quad (11.26)$$

was bedeutet, dass der gestörte Hamilton-Operator bis auf eine additive Konstante ein harmonischer Oszillator am verschobenen Ort ist. Deshalb hat er dieselben Energieeigenwerte wie H_0 , bis auf diese additive Konstante.

11.1.2 Anharmonischer Oszillator

Nun stören wir den harmonischen Oszillator mit Hamilton-Operator H_0 in (11.20) mit einer anziehenden anharmonischen Kraft $\sim -4\lambda x^3$, die aus einem quartischen Potential

$$V = \lambda x^4 = \frac{\lambda}{16\zeta^4} (a + a^\dagger)^4 \equiv \frac{\lambda}{16\zeta^4} \Delta \quad (11.27)$$

abgeleitet werden kann. Wir multiplizieren das quartische Polynom $\Delta = (a + a^\dagger)^4$ aus und fassen Terme zusammen, die die Besetzungszahl um denselben Betrag verändern. Mit Hilfe von $aa^\dagger = a^\dagger a + 1 = N + 1$ findet man

$$\Delta = 3(2N^2 + 2N + 1) + 2a(2N + 1)a + 2a^\dagger(2N + 1)a^\dagger + a^4 + a^{\dagger 4}. \quad (11.28)$$

Nur der erste Term auf der rechten Seite ändert die Besetzungszahl nicht und trägt zu $E_n^{(1)}$ in (11.11) bei. Entsprechend erhalten wir für den anharmonischen Oszillator mit

$$H = H_0 + \lambda x^4 \quad (11.29)$$

in der ersten Ordnung Störungstheorie die Energien

$$E_n(\lambda) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} + \frac{3}{8}\lambda' (2n^2 + 2n + 1) \right) + O(\lambda^2), \quad n \in \mathbb{N}_0, \quad (11.30)$$

wobei λ' die Kopplungskonstante in Einheiten von $\lambda_0 = m^2\omega^3/2\hbar$ in (6.55) ist, $\lambda' = \lambda/\lambda_0$. Für die Störungsglieder höherer Ordnung benötigen wir alle Matrixelemente der anharmonischen Störung V . Da Δ in (11.28) die Besetzungszahl N um $0, \pm 2$ und ± 4 ändern kann, sind nur die Matrixelemente

$$\Delta_{mn} \equiv \langle m | \Delta | n \rangle \quad \text{mit} \quad |m - n| = 0, 2, 4$$

ungleich Null. Davon benötigen wir bei der Berechnung der Störung $E_n^{(2)}$ nur

$$\begin{aligned} \Delta_{n+2,n} &= \Delta_{n,n+2} = 2(2n+3) \sqrt{(n+1)(n+2)} \\ \Delta_{n+4,n} &= \Delta_{n,n+4} = \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}. \end{aligned}$$

Setzen wir dies in (11.18) ein und berücksichtigen $\epsilon_n - \epsilon_m = f(n-m)\hbar\omega$, dann finden wir für die Änderung der Energien in zweiter Ordnung Störungstheorie

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= -\frac{1}{4\hbar\omega} (2V_{n+2,n}^2 + V_{n+4,n}^2 - 2V_{n-2,n}^2 - V_{n-4,n}^2) \\ &= -\hbar\omega \frac{\lambda'^2}{32} (34n^3 + 51n^2 + 59n + 21), \quad n \in \mathbb{N}_0. \end{aligned} \quad (11.31)$$

Damit erhalten wir für die Energien des anharmonischen Oszillators bis zur Ordnung λ^2

$$E_n(\lambda) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(2n+1 + \frac{3\lambda'}{4}(2n^2+2n+1) - \frac{\lambda'^2}{16}(34n^3+51n^2+59n+21) \right) + \dots \quad (11.32)$$

Das Ergebnis stellt nur für $n\lambda \ll \lambda_0$ eine gute Näherung dar, da dann $E_n^{(2)} \ll E_n^{(1)} \ll E_n^{(0)}$ gilt. Die Energien des anharmonischen Oszillators sind *nicht äquidistant* wie diejenigen des harmonischen Oszillators. Weiter unten werden wir das Resultat der zweiten Ordnung Störungstheorie für $E_0(\lambda)$ mit den numerischen Werten vergleichen. Nicht ganz unerwartet zeigt sich, dass wir der zweiten Ordnung Störungstheorie nur bis $\lambda' \leq 0.1$ trauen dürfen.

11.2 Entartete Störungstheorie

In der obigen Ableitung der Störungsreihen wurde angenommen, der ungestörte Eigenwert ϵ_n sei nicht entartet und das Spektrum von H_0 sei diskret. Wir wollen uns nun von diesen Einschränkungen befreien, da sie in vielen Anwendungen (man denke nur an das H -Atom) nicht erfüllt sind.

Wir betrachten die Störung eines festen Eigenwertes ϵ_n von H_0 und unterdrücken den Index n . Sei P_0 der *orthogonale Projektor* auf den Eigenraum des ungestörten Hamilton-Operators H_0 zum Eigenwert $E^{(0)} = \epsilon$,

$$P_0 = P_0^\dagger = P_0 P_0 \quad , \quad [H_0, P_0] = 0. \quad (11.33)$$

Sind $|\alpha\rangle$, $\alpha = 1, \dots, N$, orthonormierte Eigenfunktionen zum N -fach entarteten Eigenwert ϵ von H_0 , dann hat der Projektor die Form

$$P_0 = \sum_{\alpha=1, \dots, N} |\alpha\rangle \langle \alpha|.$$

Da P_0 auf den ϵ -Eigenraum $P_0 \mathcal{H}$ projiziert, gilt

$$(H_0 - \epsilon) P_0 = P_0 (H_0 - \epsilon) = 0.$$

Nun wenden wir P_0 auf die zweite Gleichung in (11.9) an mit dem Resultat

$$P_0 V P_0 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle, \quad (11.34)$$

wobei wir $P_0 |\psi^{(0)}\rangle = |\psi^{(0)}\rangle$ benutzten. Im entarteten Fall müssen die ungestörten Eigenzustände an die Störung adaptiert werden, d.h. Eigenvektoren des hermiteschen Operators $P_0 V P_0$ sein. Für eine endliche Entartung N von ϵ ist $P_0 V P_0$ eine hermitesche $N \times N$ -Matrix auf dem Unterraum $P_0 \mathcal{H}$ und kann diagonalisiert werden. Wir müssen die *adaptierte Basis* $|\alpha\rangle$ in $P_0 \mathcal{H}$ so wählen, dass

$$P_0 V P_0 |\alpha\rangle = E_\alpha^{(1)} |\alpha\rangle \quad (11.35)$$

gilt. Die Eigenwerte $E_\alpha^{(1)}$ von $P_0 V P_0$ sind die Änderungen der Energie in erster Ordnung Störungstheorie. In vielen Anwendungen ist diese Matrix sehr groß und ihre Diagonalisierung, d.h. das Lösen der *Säkulargleichung* (11.34), kann aufwendig werden. Symmetrieüberlegungen erleichtern diese Diagonalisierung oft enorm.

Um fortzufahren, definieren wir den orthogonalen Projektor Q_0 auf das Orthogonal-

komplement zum ϵ -Eigenraum $P_0\mathcal{H}$,

$$Q_0 = \mathbb{1}_{\mathcal{H}} - P_0 \quad , \quad P_0 Q_0 = Q_0 P_0 = 0 \quad , \quad [Q_0, H_0] = 0. \quad (11.36)$$

Nun wirken wir mit Q_0 auf die zweite Gleichung in (11.9) und erhalten mit $|\psi^{(0)}\rangle = |\alpha\rangle$

$$(\epsilon - H_0) Q_0 |\psi_\alpha^{(1)}\rangle = Q_0 V |\alpha\rangle.$$

Im Unterraum $Q_0\mathcal{H}$ hat der ungestörte Hamilton-Operator H_0 nicht mehr den Eigenwert ϵ und wir können darin $\epsilon - H_0$ invertieren,

$$Q_0 |\psi_\alpha^{(1)}\rangle = \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V |\alpha\rangle.$$

Diese Gleichung legt $|\psi^{(1)}\rangle$ nicht eindeutig fest, da mit $|\psi^{(1)}\rangle$ auch $Q_0 |\psi^{(1)}\rangle$ eine Lösung ist. Wir fordern nun, dass die $|\psi^{(1)}\rangle$ senkrecht auf $P_0\mathcal{H}$ stehen, d.h. dass

$$Q_0 |\psi_\alpha^{(1)}\rangle = |\psi_\alpha^{(1)}\rangle \quad (11.37)$$

gilt. Diese Annahme kann immer getroffen werden. Sollte sie nicht erfüllt sein, so ersetzen wir die Lösung $|\psi^{(1)}\rangle$ einfach durch $Q_0 |\psi^{(1)}\rangle$. Wir haben diese vereinfachende Annahme schon in der nichtentarteten Störungstheorie gemacht, als wir $\langle \psi^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle = 0$ verlangten. Mit (11.37) folgern wir

$$|\psi_\alpha^{(1)}\rangle = Q_0 \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V |\alpha\rangle, \quad (11.38)$$

wobei wir daran erinnern, dass $|\alpha\rangle$ ein Element der adaptierten Basis ist. Um die Störung der Energien in zweiter Ordnung zu bestimmen, bemerken wir, dass die Funktion auf der linken Seite orthogonal zu $P_0\mathcal{H}$ steht, und damit (11.12) mit $k=2$ immer noch gilt. Nach Einsetzen von (11.38) finden wir

$$E_\alpha^{(2)} = \left\langle \alpha \left| V Q_0 \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V \right| \alpha \right\rangle. \quad (11.39)$$

Ist ϵ nicht entartet, so ist keine Adaption der ungestörten Basis notwendig und die Formeln für $E^{(1)}$, $|\psi^{(1)}\rangle$ und $E^{(2)}$ vereinfachen sich zu denjenigen der nichtentarteten Störungstheorie.

Wir wenden das Resultat auf den *Grundzustand* an. Dazu schreiben wir

$$H(\lambda + \lambda') = (H_0 + \lambda V) + \lambda' V = H(\lambda) + \lambda' V,$$

und fassen λV als Störung von $H(\lambda)$ auf. Offensichtlich gilt dann

$$E_0^{(2)}(\lambda) = \frac{1}{2} E_0''(\lambda) = \left\langle \psi_0^{(0)}(\lambda) \left| V Q_0(\lambda) \frac{1}{\epsilon_0(\lambda) - H(\lambda)} Q_0(\lambda) V \right| \psi_0^{(0)}(\lambda) \right\rangle.$$

Für die Grundzustandsenergie ist der Erwartungswert auf der rechten Seite immer negativ und wir folgern, dass die Grundzustandsenergie als Funktion von λ eine *konkave Funktion* ist. Dies gilt allerdings nur, falls $H(\lambda)$, wie angenommen, eine lineare Funktion von λ ist.

11.3 Stark-Effekt

Als erste wichtige Anwendung der entarteten Störungstheorie berechnen wir die Aufspaltung der Wasserstofflinien im äußeren elektrischen Feld. Bei starken Feldern ist die Aufspaltung der Spektrallinien durch das elektrische Feld größer als die Feinstrukturaufspaltung und wir dürfen den Hamilton-Operator des Coulombproblems (ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung) als ungestörten Hamilton-Operator H_0 wählen. Wir betrachten hier die Störung der 4 entarteten Eigenzustände mit Hauptquantenzahl $n=2$, so dass

$$P_0 \mathcal{H} = \text{span} \{ |2S_0\rangle, |2P_0\rangle, |2P_1\rangle, |2P_{-1}\rangle \}. \quad (11.40)$$

Wir erinnern hier an die spektroskopische Notation $|n\ell m\rangle$, wobei n die Hauptquantenzahl, $\ell = S, P, D, \dots$ den Drehimpuls und m die magnetische Quantenzahl bezeichnen. Wir legen das konstante elektrische Feld in die 3-Richtung und wählen das Potential

$$V = eEx_3.$$

Dieses wird als Störung des Coulomb-Problems behandelt. Wir diagonalisieren zunächst die 4-dimensionale Störmatrix $P_0 V P_0$. Dazu bemerken wir, dass wegen $[x_3, L_3] = 0$ gilt

$$0 = \langle n\ell m | [x_3, L_3] | n'\ell'm' \rangle = (m' - m) \langle n\ell m | x_3 | n'\ell'm' \rangle,$$

so dass Matrixelemente von V zwischen Zuständen mit verschiedenen magnetischen Quantenzahlen verschwinden.

Der Coulomb-Hamilton-Operator vertauscht mit der Parität, $[P, H_0] = 0$. Deshalb können die ungestörten Energie-Eigenfunktionen auch als P -Eigenfunktionen gewählt werden. In der Tat gilt

$$P |n\ell m\rangle = (-)^\ell |n\ell m\rangle, \quad (11.41)$$

und deshalb

$$\langle n\ell m | x_3 | n\ell m \rangle = \int x_3 |\psi_{n\ell m}(\mathbf{x})|^2 d^3x = 0, \quad (11.42)$$

da der Integrand das Produkt der paritätsungeraden Funktion x_3 und der geraden Funktion $|\dots|^2$ ist. Also verschwinden alle Diagonalelemente der Störmatrix. Im Zusammenhang mit der elektrischen Dipolstrahlung wird diese *Auswahlregel* weiter verschärft zu

$$\ell' = \ell \pm 1.$$

Nur wenn die Auswahlregeln

$$m' = m \quad \text{und} \quad \ell' = \ell \pm 1 \quad (11.43)$$

erfüllt sind, kann das Matrixelement $\langle n\ell m | x_3 | n'\ell'm' \rangle$ ungleich Null sein.

Die beiden Zustände $|2P_1\rangle$ und $|2P_{-1}\rangle$ haben also keine endlichen Nichtdiagonalelemente mit den anderen Zuständen und lösen die Säkulargleichung (11.34) mit Eigenwert $E^{(1)} = 0$. Es bleibt also noch die mit den Zuständen $|2S_0\rangle$ und $|2P_0\rangle$ gebildete Säkularmatrix

$$eE \begin{pmatrix} 0 & \langle 2S_0 | x_3 | 2P_0 \rangle \\ \langle 2P_0 | x_3 | 2S_0 \rangle & 0 \end{pmatrix} \quad (11.44)$$

zu diagonalisieren, wobei

$$\langle 2S_0 | x_3 | 2P_0 \rangle = \frac{1}{8a^4} \int dr r^4 e^{-r/a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \int_{-1}^1 d\eta \eta^2 = -3a$$

ist. Die Eigenwerte und Vektoren der Säkulargleichung lauten daher

$$\begin{aligned} E^{(1)} = 3eaE : & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ E^{(1)} = -3eaE : & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (11.45)$$

Für diese zwei Zustände existiert deshalb ein *Stark-Effekt* erster Ordnung. Wegen

$$E^{(1)} = \frac{6E}{e_0/a^2} \cdot \frac{e_0^2}{2a} = \frac{6E}{E_a} \cdot Ry, \quad \text{wobei} \quad E_a = \frac{e_0}{a^2} \sim 5.15 \times 10^9 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

das elektrische Feld eines Protons im Abstand von einem Bohrradius ist, ist $E^{(1)} \ll \Delta\epsilon$,

und die Störungstheorie konvergiert für normale elektrische Felder $\ll E_a$ sehr gut. Für kleine Feldstärken $E < 10^3 \text{V/cm}$ ist die Feinstruktur im Wasserstoffatom allerdings größer als die Aufspaltung der Spektrallinien aufgrund des Stark-Effektes.

Ein Wasserstoffatom im ersten angeregten Zustand verhält sich also wie ein *elektrisches Dipolmoment* der Größe $3ea$, das sich parallel und antiparallel zum elektrischen Feld orientieren kann. Im Feld vertauscht H nicht mehr mit \mathbf{L}^2 und die adaptierten Eigenzustände sind Überlagerungen von Zuständen mit verschiedenen Drehimpulsen ℓ . In der Tat, die adaptierten Eigenzustände mit permanenten Dipolmomenten sind Überlagerungen des $|2S_0\rangle$ und $|2P_0\rangle$ Zustands. Die verbleibenden Zustände $|2P_1\rangle$ und $|2P_{-1}\rangle$ besitzen keine Dipolkomponente in Feldrichtung.

Der Grundzustand ist nicht entartet und nach (11.11) und (11.43) erfährt seine Energie keine Verschiebung in erster Ordnung Störungstheorie. Die Verschiebung ist mindestens quadratisch in \mathbf{E} und deshalb hat ein H -Atom im Grundzustand kein permanentes Dipolmoment. Für die Änderung zweiter Ordnung finden wir mit (11.18) und den Auswahlregeln (11.43)

$$E^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n, 1, 0 | x_3 | 1, 0, 0 \rangle|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_n} + O(E^3) = -\frac{9}{4} a^3 E^2 + O(E^3). \quad (11.46)$$

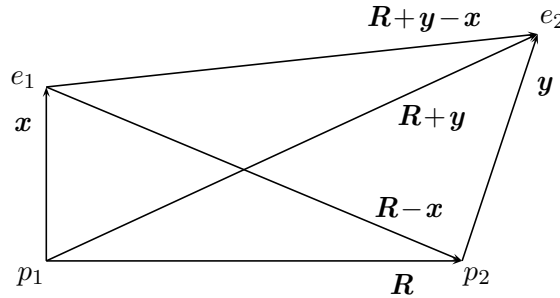
Durch Vergleich mit $-\frac{1}{2}\alpha_p \mathbf{E}^2$ folgt für die *Polarisierbarkeit* des Wasserstoffatoms im Grundzustand die einfache Formel

$$\alpha_p = \frac{9}{2} a^3. \quad (11.47)$$

11.4 Van-der-Waals-Wechselwirkung

Eine wichtige Anwendung der Störungstheorie ist die Berechnung der Wechselwirkung zwischen zwei wohl-separierten Atomen. Hier bestimmen wir die störungstheoretische Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen.

Die punktförmig angenommenen Protonen der Atome seien durch einen Vektor \mathbf{R} getrennt. Seien \mathbf{x} und \mathbf{y} die Vektoren vom ersten und zweiten Proton zu ihren jeweiligen Elektronen.



Die Wechselwirkung *zwischen den zwei Atomen* ist die Summe der verschiedenen Coulomb-Energien zwischen den Ladungen des ersten und zweiten Atoms:

$$V = e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{y} - \mathbf{x}|} - \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{y}|} - \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{x}|} \right). \quad (11.48)$$

Sind die Atome mehrere Bohr-Radien voneinander entfernt, dann können wir die Nenner in Potenzen von \mathbf{x}/R und \mathbf{y}/R entwickeln. Die ersten nichtverschwindenden Terme sind von zweiter Ordnung,

$$V \sim e^2 \left(\frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{R^3} - \frac{3(\mathbf{x} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right).$$

Daher ist die Wechselwirkung zweier wohlseparierten Atome diejenige zweier Dipole $e\mathbf{x}$ und $e\mathbf{y}$, die durch \mathbf{R} getrennt sind. Nun legen wir die 3-Achse längs \mathbf{R} , so dass

$$V = \frac{e^2}{R^3} (x_1 y_1 + x_2 y_2 - 2x_3 y_3) = \frac{e^2}{R^3} \sum_{i,j} x_i M_{ij} y_j. \quad (11.49)$$

Für weit entfernte Atome können wir V als Störung behandeln. Der ungestörte Hamilton-Operator ist die Summe der individuellen Atom-Hamilton-Operatoren

$$H_0 = H_1 + H_2.$$

Sei nun Atom i im Eigenzustand $|n_i \alpha_i\rangle$ von H_i mit Energie ϵ_{n_i} . Das heißt, das System ist im Eigenzustand

$$|n, \alpha\rangle \equiv |n_1 \alpha_1, n_2 \alpha_2\rangle = |n_1 \alpha_1\rangle \otimes |n_2 \alpha_2\rangle \quad \text{mit Energie} \quad \epsilon_n = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} \quad (11.50)$$

des ungestörten Hamilton-Operators H_0 . Das Tensorprodukt zweier Vektoren in der Ortsdarstellung ist durch ihr Produkt gegeben,

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} | \psi \otimes \chi \rangle = \psi(\mathbf{x}) \cdot \chi(\mathbf{y}).$$

Nun bringen wir die beiden Atome zusammen und berücksichtigen die Wechselwirkung zwischen ihnen (und zwar bis zu der Ordnung $O(1/R^3)$) als Störung. Die Matrixelemente von V in dem von den Zuständen $|n\alpha\rangle$ mit Energie ϵ_n aufgespannten Unterraum $P_0\mathcal{H}$ lauten

$$V_{\alpha\alpha'} \equiv \langle n\alpha|V|n\alpha'\rangle = \frac{e^2}{R^3} \sum_{i,j} \langle n_1\alpha_1|x_i|n_1\alpha'_1\rangle M_{ij} \langle n_2\alpha_2|y_j|n_2\alpha'_2\rangle. \quad (11.51)$$

Wir sehen, dass diesselben Matrixelemente beitragen wie zum elektrischen Dipolübergang. Deshalb gelten auch die oben besprochenen Auswahlregeln und wir schließen:

Sind *beide Atome in entarteten Zuständen*, so müssen wir erst die Säkulargleichung lösen um die adaptierte Basis zu finden. Die Säkularmatrix $V_{\alpha\alpha'}$ hat in den meisten Fällen von Null verschiedene Eigenwerte und man erhält dann eine Wechselwirkungsenergie in erster Ordnung Störungstheorie, d.h. von der Ordnung $O(1/R^3)$.

Ist *ein Atom im Grundzustand*, dann ist $V_{\alpha\alpha'}=0$ und es gibt keine Änderung der Energien in der ersten Ordnung Störungstheorie. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen ist von zweiter Ordnung, d.h. von der Ordnung $O(1/R^6)$.

Sind *beide Atome im Grundzustand* und damit ϵ_0 nicht entartet, so ist die Energiekorrektur in führender Ordnung

$$E_0^{(2)}(R) = \frac{e^4}{R^6} \sum_{\beta, m \neq 0} \frac{|\langle 0|(\mathbf{x}, M\mathbf{y})|m\beta\rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_m}. \quad (11.52)$$

Der Energienenner ist negativ, und deshalb

$$E(R) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + E^{(2)}(R) = \epsilon_1 + \epsilon_2 - \frac{c^2}{R^6},$$

wobei ϵ_i die Grundzustandsenergie des i 'ten Atoms ist. Also ist die *van-der-Waals-Wechselwirkung* zwischen zwei Atomen im Grundzustand immer attraktiv.

Für wasserstoffähnliche Atome sind die ungestörten Energien quadratisch in der elektrischen Ladung e und die Matrixelemente hängen nur vom Bohrradius a ab. Da $E^{(2)}$ die Dimension e^2/a einer Energie haben muss, ist e^2/a^5 mal die Summe in (11.52) dimensionslos und es ist angebracht, die dimensionslose Größe

$$\xi = -\frac{e^2}{a^5} \sum_{\beta, m \neq 0} \frac{|\langle 0|(\mathbf{x}, M\mathbf{y})|m\beta\rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_m} \quad (11.53)$$

einzuführen. Die totale Energie zweier Atome im Grundzustand ist deshalb

$$E_0(R) = \epsilon_1 + \epsilon_2 - \frac{e^2}{a} \left(\frac{a}{R}\right)^6 \xi + \dots \quad (11.54)$$

mit einem dimensionslosen Parameter ξ . Für zwei Wasserstoffatome im Grundzustand ist der Parameter $\xi = 6.5$.

Wir sehen also, dass zwei Atome im Grundzustand, welche kein permanentes Dipolmoment besitzen, sich anziehen. Dies gilt auch allgemeiner für zwei Atome in nicht-entarteten Eigenzuständen. Die ausgedehnte Ladungsverteilung des einen Atoms beeinflusst die Ladungsverteilung des anderen Atoms, so dass die Ladungsverteilungen um die beiden Atomkerne nicht mehr dreh-symmetrisch sind. Dies führt dann zu einer $1/R^6$ -Wechselwirkung zwischen den asymmetrischen ausgedehnten Ladungswolken und Kernen der beiden Atome.

Unsere Approximation verliert ihre Gültigkeit für Atomabstände klein verglichen mit dem Bohrradius a . Einerseits können wir dann das Wechselwirkungspotential V nicht mehr durch (11.49) approximieren und andererseits wird das Pauli-Prinzip wirksam. Wenn die Wellenfunktionen der Elektronen der zwei Atome überlappen, dann wird das Ausschlußprinzip wichtig und führt zu einer Abstoßung der Elektronen. Zum Beispiel stoßen sich Edelgasatome bei kleinen Abständen ab.

11.5 Hellmann-Feynman-Formel

Wir beweisen hier eine einfache Formel für die λ -Variation der Eigenwerte $E(\lambda)$ einer einparametrischen Schar von selbstadjungierten Hamilton-Operatoren $H(\lambda)$. Dabei braucht $H(\lambda)$ nicht unbedingt linear von λ abhängen wie in (11.3). Es sei $|\psi_\lambda\rangle$ eine zugehörige normierte Eigenfunktion,

$$H(\lambda)|\psi_\lambda\rangle = E(\lambda)|\psi_\lambda\rangle, \quad \langle\psi_\lambda|\psi_\lambda\rangle = 1. \quad (11.55)$$

Wir wollen annehmen, dass alle $H(\lambda)$ denselben Definitionsbereich haben, so dass mit $|\psi_\lambda\rangle$ auch $|\dot{\psi}_\lambda\rangle$ im Definitionsbereich liegt. Nun leiten wir

$$E(\lambda) = \langle\psi_\lambda|H(\lambda)|\psi_\lambda\rangle \quad (11.56)$$

nach dem Parameter λ ab,

$$\dot{E}(\lambda) = \langle\dot{\psi}_\lambda|H|\psi_\lambda\rangle + \langle\psi_\lambda|H|\dot{\psi}_\lambda\rangle + \langle\psi_\lambda|\dot{H}(\lambda)|\psi_\lambda\rangle.$$

Mit den gemachten Annahmen dürfen wir den Hamilton-Operator überwälzen und finden

$$\dot{E}(\lambda) = E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \langle \psi_\lambda | \dot{H}(\lambda) | \psi_\lambda \rangle.$$

Der erste Term auf der rechten Seite verschwindet, da $|\psi_\lambda\rangle$ für alle λ die Norm 1 hat. Also finden wir die bekannte Formel von HELLMANN und FEYNMAN

$$\dot{E}(\lambda) = \langle \psi_\lambda | \dot{H}(\lambda) | \psi_\lambda \rangle \quad (11.57)$$

Publiziert wurde sie zuerst in einem Buch von HELLMANN [49]. Ohne Kenntnis davon hat sie zwei Jahre später R. FEYNMAN als junger Student wiederentdeckt [50].

Hängt der Hamilton-Operator linear von λ ab, $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$, dann vereinfacht sich die Formel (11.57) zu

$$\dot{E}(\lambda) = \langle \psi_\lambda | V | \psi_\lambda \rangle. \quad (11.58)$$

Mit dem *Hellmann-Feynman-Theorem* lassen sich zum Beispiel zwischenatomare Kräfte gebundener Atome bestimmen. Dabei charakterisiert λ die Lage der Atomkerne.

11.5.1 Virialsatz

Für eine große Klasse von Systemen ist die mittlere kinetische Energie in einem Eigenzustand der Energie proportional zur mittleren potentiellen Energie. Dieser schon aus der klassischen Mechanik bekannte *Virialsatz* gilt insbesondere für Systeme mit folgenden Hamilton-Operatoren auf $\mathcal{H} = L_2(\mathbb{R}^N)$,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N g^{ij} p_i p_j + V(x) = T + V, \quad (11.59)$$

wobei die Elemente der inversen Metrik g^{ij} konstant sind und $V(x)$ eine homogene Funktion der Ortskoordinaten vom Grade α ist,

$$V(\lambda x) = \lambda^\alpha V(x). \quad (11.60)$$

Zum Beispiel ist das Potential des harmonischen Oszillators homogen vom Grade 2. Bei Mehrteilchensystemen mit Hamilton-Operator

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = T + V, \quad (11.61)$$

ist das Coulomb-Potential eine homogene Funktion vom Grade -1 . Dass für identische Teilchen der Hilbertraum ein Unterraum von $L_2(\mathbb{R}^N)$ ist, spielt bei den folgenden Betrachtungen keine Rolle.

Es sei nun $|\psi\rangle$ ein gebundener Energie-Eigenzustand. Im Ortsraum erfüllt er die stationäre Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{1}{2}\hbar^2 \sum g^{ij} \partial_i \partial_j + V(x)\right) \psi(x) = E\psi(x), \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1.$$

Für homogene Potentiale ist dann die skalierte Wellenfunktion

$$\psi_\lambda(x) = \lambda^{d/2} \psi(\lambda x), \quad \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = \langle \psi | \psi \rangle, \quad (11.62)$$

die für $\lambda=1$ den Eigenzustand ψ durchläuft, eine Eigenfunktion von

$$H(\lambda) = \lambda^{-2}T + \lambda^\alpha V. \quad (11.63)$$

Der Beweis ist einfach,

$$\begin{aligned} H(\lambda)\psi_\lambda(x) &= \lambda^{d/2} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial(\lambda x^i) \partial(\lambda x^j)} + V(\lambda x) \right) \psi(\lambda x) \\ &= \lambda^{d/2} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial y^i \partial y^j} + V(y) \right) \psi(y) = E\psi_\lambda(x). \end{aligned}$$

Nun wenden wir das Hellmann-Feynman-Theorem an. Da $E(\lambda) = E$ unabhängig von λ ist, verschwindet die linke Seite in (11.57), und wir finden die Identität

$$0 = \langle \psi_\lambda | \dot{H}(\lambda) | \psi_\lambda \rangle = -2\lambda^{-3} \langle \psi_\lambda | T | \psi_\lambda \rangle + \alpha \lambda^{\alpha-1} \langle \psi_\lambda | V | \psi_\lambda \rangle. \quad (11.64)$$

Insbesondere für $\lambda = 1$ ist $|\psi_\lambda\rangle$ nach Voraussetzung ein Energie-Eigenzustand. Damit erhalten wir den wichtigen *Virialsatz*

$$2\langle \psi | T | \psi \rangle = \alpha \langle \psi | V | \psi \rangle, \quad (11.65)$$

der für alle gebundenen Eigenzustände eines Systems mit Hamilton-Operator (11.59) mit homogenem Potential gilt. Er findet vielfache Anwendungen in Atom- und Molekülphysik.

11.6 Das Rayleigh-Ritzsche Variationsprinzip

Wir betrachten nun eine wichtige nicht-störungstheoretische Methode um genäherte Eigenwerte und Eigenfunktionen von Hamilton-Operatoren zu finden - das Variationsprinzip von Rayleigh und Ritz. Nichtstörungstheoretisch deshalb, weil das Variationsprinzip keine Reihenentwicklung der Energien und Eigenfunktionen in einem kleinen Parameter enthält. Diese erfolgreiche Methode liefert oft erstaunlich gute Resultate für Grundzustandsenergien. Im Gegensatz dazu werden die Eigenfunktionen im Allgemeinen nicht so gut approximiert.

Wir betrachten das *Energiefunktional* E auf dem Hilbertraum \mathcal{H}

$$E : \mathcal{H} \longrightarrow \mathbb{C}, \quad E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (11.66)$$

Ist $|\psi\rangle$ eine Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung, dann ist $E[\psi]$ die Energie dieses Zustandes. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, dass H ein rein diskretes Spektrum mit orthonormierten Eigenfunktionen $|n\rangle$ habe. Dann können wir jedes Element in \mathcal{H} nach dieser Basis entwickeln, $|\psi\rangle = \sum \langle n | \psi \rangle |n\rangle$. Daher gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_n \langle \psi | H | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n E_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle \\ &\geq E_0 \sum \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle = E_0 \langle \psi | \psi \rangle. \end{aligned}$$

Diese Ungleichung wird genau dann zu einer Gleichung, wenn $|\psi\rangle$ keinen Überlapp mit allen angeregten Zuständen hat. Falls also $|\psi\rangle$ kein Grundzustand ist, dann ist dies eine echte Ungleichung. Es gilt also das

Rayleigh-Ritzsch Variationsprinzip: *Der Operator $H = H^\dagger$ sei nach unten beschränkt und der kleinste Spektralwert E_0 gehöre zu seinem diskreten Spektrum, dann gilt*

$$E_0 \leq E[\psi], \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{D}_H \quad \text{und} \quad \min_{|\psi\rangle \in \mathcal{D}_H} E[\psi] = E_0. \quad (11.67)$$

Mit dem Variationsprinzip von Rayleigh und Ritz kann man mit relativ geringem Aufwand eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie ableiten. Bei geschickter Ausnutzung des Prinzips erhält man nicht nur obere Schranken, sondern gute Näherungswerte für E_0 . Dazu wählt man eine n -parametrische Familie von Versuchsfunktionen $|\psi_\beta\rangle$, $\beta = \{\beta_1, \dots, \beta_n\}$, so dass

- die Familie dem unbekannten Grundzustand möglichst nahe kommt. Beim Ansatz für $|\psi_\beta\rangle$ muss unbedingt das Pauli-Prinzip beachtet werden (für Details verweise

ich auf die Vorlesung Quantenmechanik II). Symmetrieüberlegungen sind oft sehr hilfreich um einen vernünftigen Ansatz zu finden.

- Das Energiefunktional $E[\psi_\beta] = E(\beta)$ sollte berechenbar sein.
- Nun bestimmt man die Parameter β^* , welche $E(\beta)$ minimieren. Da $E(\beta)$ für alle β größer als die Grundzustandsenergie ist, gilt

$$E(\beta^*) \geq E_0. \quad (11.68)$$

Auch die *angeregten Energien* können mit Hilfe eines analogen Variationsprinzips berechnet werden. Um zum Beispiel die Energie des ersten angeregten Zustandes zu bestimmen, minimiert man bezüglich aller Funktionen, die senkrecht auf dem Grundzustand stehen.

11.6.1 Nochmals der anharmonische Oszillator

Nachdem wir den anharmonischen Oszillator mit Hilfe störungstheoretischer und numerischer Methoden behandelt haben, wollen wir hier die Variationsmethode darauf anwenden. Als Versuchsfunktion wählen wir das auf eins normierte Gaußsche Wellenpaket

$$\psi_\beta(x) = \langle x | \psi_\beta \rangle = \left(\frac{m\omega\beta}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-m\omega\beta x^2/2\hbar}, \quad (11.69)$$

mit nur einem Variationsparameter β . Man findet folgenden Erwartungswert für den Hamilton-Operator des anharmonischen Oszillators $H = H_0 + \lambda x^4$ mit H_0 aus (11.20) in diesem Versuchszustand,

$$E(\beta) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\beta + \frac{1}{\beta} + \frac{3}{2} \frac{\lambda'}{\beta^2} \right), \quad \text{wobei} \quad \lambda' = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad \text{und} \quad \lambda_0 = \frac{m^2\omega^3}{2\hbar} \quad (11.70)$$

die in (6.55) eingeführte Konstante ist. Das minimierende β^* ist eine Lösung der reduzierten kubischen Gleichung $\beta^{*3} - \beta^* - 3\lambda' = 0$. Mit $\kappa = 2/9\sqrt{3} \sim 0.12830$ schreiben sich die reellen und positiven Lösungen gemäß

$$\begin{aligned} \lambda' < \kappa : \quad \beta^* &= (4/3)^{1/2} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos(\lambda'/\kappa) \right) \\ \lambda' \geq \kappa : \quad \beta^* &= (3/2)^{1/3} \left((\lambda' + \nu)^{1/3} + (\lambda' - \nu)^{1/3} \right), \quad \nu = (\lambda'^2 - \kappa^2)^{1/2} \end{aligned}$$

Eingesetzt in die Energiefunktion ergibt sich

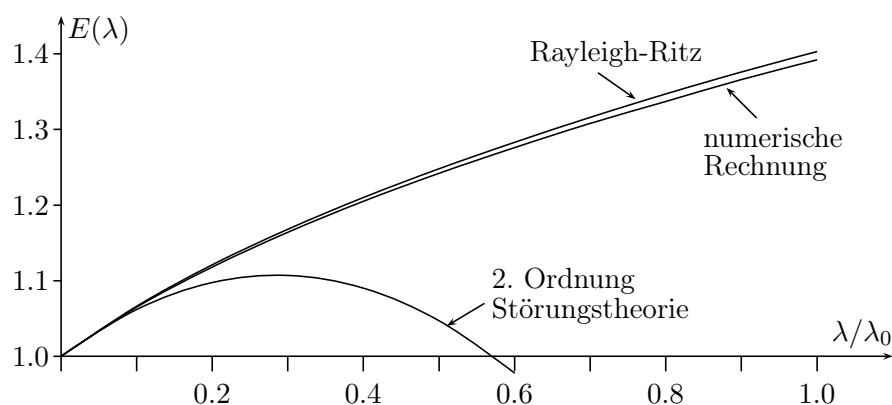
$$E(\beta^*) = \frac{1}{8} \hbar\omega (3\beta^* + 1/\beta^*). \quad (11.71)$$

In der folgende Tabelle sind die Energien in Einheiten von $\hbar\omega/2$ für verschiedene Werte von λ' tabelliert. Zum Vergleich wurden die numerisch und störungstheoretisch (bis zweite Ordnung Störungstheorie) berechneten Energien angegeben.

λ'	0	1/30	2/30	0.1	0.2	0.3	0.4
β^*	1.000	1.047	1.088	1.125	1.221	1.301	1.370
E_{var}	1.000	1.024	1.046	1.066	1.121	1.168	1.210
E_{num}	1.000	1.024	1.045	1.065	1.118	1.164	1.205
E_{Stoer}	1.000	1.024	1.044	1.062	1.098	1.107	1.090

λ'	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1
β^*	1.431	1.487	1.538	1.586	1.630	1.672	1.711
E_{var}	1.248	1.283	1.316	1.347	1.376	1.403	1.430
E_{num}	1.242	1.276	1.308	1.337	1.366	1.392	1.418
E_{Stoer}	1.047	0.978	0.882	0.760	0.612	0.438	0.237

In der folgenden Abbildung wurden die verschiedenen Näherungen für $E(\lambda)$ mit λ zwischen 0 und 1 geplottet. Zu sehen sind die numerischen und nahezu exakten Werte aus Kapitel 5, die zweite Ordnung Störungstheorie in (11.32) und die obere Schranke (11.71) der Variationsrechnung mit einer einfachen Gaußschen Versuchsfunktion.



Schon für unsere einparametrische Schar von Versuchsfunktionen gibt die Variationsmethode bereits erstaunlich genauer Werte für die Grundzustandsenergie des anharmonischen Oszillators.

11.7 Heliumartige Atome

Nach den wasserstoffähnlichen Atomen sind Atome mit zwei Elektronen, also H^- , He , Li^+ und Be^{++} , die einfachsten Atome. Wir vernachlässigen die Eigenbewegung des Kerns und wählen Koordinaten, für die der Kern im Ursprung sitzt. Weiter bezeichnet $r_i = |\mathbf{x}_i|$ den Abstand des i 'ten Elektrons vom Kern und $r_{12} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ den Abstand der beiden Elektronen. Bei *Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung* hat der Hamilton-Operator der heliumartigen Atome die Form

$$H = H_0 + V, \quad (11.72)$$

wobei H_0 der Hamilton-Operator für zwei nicht-wechselwirkende Elektronen im Coulombfeld des Kerns mit Kernladungszahl Z ist,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2) - Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (11.73)$$

und $V = e^2/r_{12}$ die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

Wegen der Elektron-Elektron Wechselwirkung ist es nicht möglich die exakten Energien E_n und Eigenfunktionen $|\psi_n\rangle$ von H zu finden und wir sind auf Näherungen, wie die oben besprochene Rayleigh-Ritz-Näherung angewiesen. Die Suche nach „guten“ Testfunktionen wird durch Ausnutzung von Symmetrien der heliumartigen Atome, z.B. der Drehsymmetrie oder Parität, wesentlich erleichtert. Auch für die möglichen Übergänge bei Emission oder Absorption eines Photons sind derartige Symmetrieüberlegungen wichtig.

In einem gedrehten System sieht die Orts-Wellenfunktion der beiden Elektronen in heliumartigen Atomen folgendermaßen aus,

$$(\Gamma(R)\phi)(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi(R^{-1}\mathbf{x}_1, R^{-1}\mathbf{x}_2), \quad R \in SO(3). \quad (11.74)$$

Da der Hamilton-Operator nur vom Betrag der Impulse der beiden Elektronen und deren Abstand vom Ursprung und voneinander abhängt, ist H drehinvariant

$$\Gamma(R)H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)\Gamma^{-1}(R) = H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (11.75)$$

und vertauscht mit dem gesamten Bahndrehimpuls,

$$[H, \mathbf{L}] = 0, \quad \mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 = \mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{p}_1 + \mathbf{x}_2 \wedge \mathbf{p}_2. \quad (11.76)$$

Damit ist bei Vernachlässigung der spinabhängigen Terme in H der Gesamtbahndrehimpuls erhalten. Die individuellen Bahndrehimpulse \mathbf{L}_i sind es nicht, da die Energie sich

ändert, wenn man nur ein Elektron bewegt und das zweite festhält. Würde man die relativistische Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen, dann wäre nur noch der *Gesamtdrehimpuls* \mathbf{J} , das heisst die Summe aus Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin der beiden Elektronen erhalten. Aber obwohl wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt haben und H damit spinunabhängig wurde, müssen wir wegen des Pauli-Prinzips für die beiden Elektronen deren Spin beim Aufsuchen der (genäherten) Eigenfunktionen berücksichtigen.

Der Operator für den Spin des „ersten“ Elektrons sei \mathbf{s}_1 und derjenige für den Spin des „zweiten“ Elektrons \mathbf{s}_2 . Da die Spins zu verschiedenen Teilchen gehören, kommutieren sie,

$$[\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2] = 0. \quad (11.77)$$

Bei der Messung des Spins längs der 3-Achse gibt es zwei mögliche Eigenzustände, χ_\uparrow und χ_\downarrow , also hat das 2-Elektronensystem vier unabhängige Spinzustände,

$$\chi_{\uparrow\uparrow} = \chi_\uparrow \otimes \chi_\uparrow, \quad \chi_{\uparrow\downarrow} = \chi_\uparrow \otimes \chi_\downarrow, \quad \chi_{\downarrow\uparrow} = \chi_\downarrow \otimes \chi_\uparrow, \quad \chi_{\downarrow\downarrow} = \chi_\downarrow \otimes \chi_\downarrow, \quad (11.78)$$

wobei die Pfeile anzeigen, ob der Spin in Richtung der 3-Achse zeigt (nach oben) oder in die entgegengesetzte Richtung (nach unten). Zum Beispiel ist $\chi_{\uparrow\downarrow}$ der Zustand, in dem der Spin des ersten Elektrons nach oben zeigt und der Spin des zweiten Elektrons nach unten. Nun betrachten wir den Gesamtspin

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$$

der beiden Elektronen. Da die individuellen Spinoperatoren \mathbf{s}_i die Drehimpulsalgebra erfüllen und \mathbf{s}_1 mit \mathbf{s}_2 kommutiert, erfüllt auch der Gesamtspin die Drehimpulsalgebra:

$$[S_i, S_j] = i\epsilon_{ijk}S_k. \quad (11.79)$$

Wir haben \hbar gleich 1 gesetzt. Mit Dimensionsüberlegungen kann man in den folgenden Formeln die Abhängigkeit von \hbar leicht wiedergewinnen. Wir dürfen also \mathbf{s}^2 und S_z gleichzeitig diagonalisieren, und die entsprechenden Eigenfunktionen bezeichnen wir mit $|sm_s\rangle$. Offensichtlich sind die vier Zustände in (11.78) Eigenzustände von S_z . Zum Beispiel ist

$$S_z\chi_{\uparrow\uparrow} = (S_{1z} + S_{2z})(\chi_\uparrow \otimes \chi_\uparrow) = S_{1z}\chi_\uparrow \otimes \chi_\uparrow + \chi_\uparrow \otimes S_{2z}\chi_\uparrow = \chi_{\uparrow\uparrow}$$

und entsprechend

$$S_z\chi_{\uparrow\downarrow} = 0, \quad S_z\chi_{\downarrow\uparrow} = 0, \quad S_z\chi_{\downarrow\downarrow} = -\chi_{\downarrow\downarrow}.$$

Die Eigenwerte von S_z sind also ± 1 und 0. Der letztere ist zweifach entartet. Wir erwarten also, dass ein *Triplet* mit $S_z = \pm 1, 0$ und ein *Singlett* mit $S_z = 0$ vorliegt. Die Zustände $\chi_{\uparrow\uparrow}$ und $\chi_{\downarrow\downarrow}$ gehören offensichtlich zum Triplet und müssen deshalb Eigenvektoren von \mathbf{s}^2 mit Eigenwert 2 sein. Dies kann man auch direkt nachprüfen. Wegen

$$\mathbf{s}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{3}{2} + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}, \quad (11.80)$$

wobei zum Beispiel $S_{1\pm} = S_{1x} \pm iS_{1y}$ die Leiteroperatoren des ersten Spins sind, gilt

$$\mathbf{s}^2\chi_{\uparrow\uparrow} = \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right)\chi_{\uparrow\uparrow} = 2\chi_{\uparrow\uparrow} \quad \text{und} \quad \mathbf{s}^2\chi_{\downarrow\downarrow} = 2\chi_{\downarrow\downarrow},$$

und wir folgern, dass $\chi_{\uparrow\uparrow}$ und $\chi_{\downarrow\downarrow}$ Tripletzustände mit maximalem und minimalem S_z sind,

$$\chi_{\uparrow\uparrow} = |11\rangle \quad \text{und} \quad \chi_{\downarrow\downarrow} = |1-1\rangle. \quad (11.81)$$

Um den Tripletzustand mit $m_s=0$ zu erhalten, wirken wir mit dem Absteigeoperator S_- auf $|11\rangle$,

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}S_-|11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_{1-} + S_{2-})\chi_{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\downarrow\uparrow} + \chi_{\uparrow\downarrow}).$$

Die drei Tripletzustände lauten also

$$|11\rangle = \chi_{\uparrow\uparrow}, \quad |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\downarrow\uparrow} + \chi_{\uparrow\downarrow}) \quad \text{und} \quad |1-1\rangle = \chi_{\downarrow\downarrow}. \quad (11.82)$$

Der noch fehlende Singlettzustand $|00\rangle$ ist die zu $|10\rangle$ orthogonale Linearkombination von $\chi_{\downarrow\uparrow}$ und $\chi_{\uparrow\downarrow}$,

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\downarrow\uparrow} - \chi_{\uparrow\downarrow}). \quad (11.83)$$

Man prüft leicht nach, dass \mathbf{s}^2 diesen Singlett-Zustand annihiliert.

Damit haben wir das Problem gelöst, die Eigenzustände von \mathbf{s}^2 und S_z durch die Eigenzustände von S_{1z} und S_{2z} auszudrücken. Die Addition von zwei Spin- $\frac{1}{2}$ ergibt einen Tripletzustand mit Spin 1 und einen Singlettzustand mit Spin 0. Den Tripletzustand können wir uns als Zustand mit parallelen Spins und den Singlettzustand als Zustand mit antiparallelen Spins vorstellen¹. Im Heliumatom werden die Zustände mit antiparallelen

¹Das Tensorprodukt von zwei Darstellungen mit Drehimpuls $\frac{1}{2}$ ergibt eine Darstellung mit Drehimpuls

Spins *Parazustände* und diejenigen mit parallelen Spins *Orthozustände* bezeichnet. Für das Folgende ist zu beachten, dass die Parazustände antisymmetrisch und die Triplettzustände symmetrisch in den Spinvariablen sind.

Nun wollen wir das Ritzsche Variationsverfahren zur Anwendung bringen, um die Energie und Wellenfunktion des Grundzustandes von heliumähnlichen Atomen zu approximieren. Würden wir die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigen, dann wäre $H = H_0$ die Summe von kommutierenden Ein-Elektronen Hamilton-Operatoren im Coulomb-Feld, und der Grundzustand wäre einfach das Produkt der Grundzustandswellenfunktionen des Wasserstoffatoms:

$$\psi_0 = \phi_{100}(\mathbf{x}_1)\phi_{100}(\mathbf{x}_2)\chi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a} \right)^3 e^{-Z(r_1+r_2)/a} \chi, \quad (11.84)$$

wobei χ die Spinwellenfunktion bezeichnet. Ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung wäre die Energie dieses Zustandes

$$E_0 = -\frac{Z^2 e^2}{a}.$$

Die Wellenfunktion (11.84) ist drehinvariant und hat damit verschwindenden Bahndrehimpuls. Sie ist gegenüber einer Vertauschung der Orte der beiden Elektronen symmetrisch. Um eine antisymmetrische Gesamtfunktion zu erhalten, muss χ bei Austausch der Teilchenspins antisymmetrisch sein. Wir erwarten also, dass im Grundzustand die beiden Elektronen Bahndrehimpuls Null haben und die Spins antiparallel sind. Der Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{s}$ verschwindet dann ebenfalls, da Para-Helium $s = 0$ hat.

Als normierte Testfunktion im Ritzschen Variationsverfahren wählen wir nun (11.84), worin wir die Kernladung Z durch einen Variationsparameter β ersetzen,

$$\psi_\beta = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\beta}{a} \right)^3 e^{-\beta(r_1+r_2)/a} |00\rangle. \quad (11.85)$$

Zur Bestimmung der Energie des Grundzustandes hat man das Integral

$$E(\beta) = \int_{\mathbb{R}^6} \psi_\beta^* H \psi_\beta \quad (11.86)$$

zu berechnen, worin H der Hamilton-Operator (11.72) der Helium-ähnlichen Atome ist.

1 und eine Darstellung mit Drehimpuls 0:

$$\theta_{\frac{1}{2}} \otimes \theta_{\frac{1}{2}} = \theta_1 \oplus \theta_0.$$

$E(\beta)$ ist dann die Summe von drei Termen

$$E(\beta) = E_1(\beta) + E_2(\beta) + E_3(\beta).$$

Unter Benutzung von $\hbar^2/\mu = ae^2$ findet man

$$\begin{aligned} E_1(\beta) &= -\frac{ae^2}{2} \int \psi_\beta (\Delta_1 + \Delta_2) \psi_\beta = \beta^2 \frac{e^2}{a} \\ E_2(\beta) &= -Ze^2 \int \psi_\beta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi_\beta = -2Z\beta \frac{e^2}{a} \\ E_3(\beta) &= e^2 \int \psi_\beta \frac{1}{r_{12}} \psi_\beta = \frac{5}{8}\beta \frac{e^2}{a}. \end{aligned}$$

Die Energie hat also folgende funktionale Abhängigkeit vom Variationsparameter,

$$E(\beta) = \frac{e^2}{a} (\beta^2 - (2Z - \frac{5}{8}) \beta). \quad (11.87)$$

Sie wird minimal für $\beta^* = Z - \frac{5}{16}$. Damit findet man folgende obere Schranke für die Energie des Grundzustandes,

$$E_0 \leq E(\beta^*) = - \left(Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} \right) \frac{e^2}{a}, \quad (11.88)$$

und die genäherte Wellenfunktion hat die Form

$$\psi_0 \sim \psi_{\beta^*} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z^*}{a} \right)^3 \exp \left(-\frac{Z^*(r_1 + r_2)}{a} \right) |00\rangle \quad (11.89)$$

mit einer *effektiven Kernladung* $Z^* = Z - \frac{5}{16}$. Diese Wellenfunktion unterscheidet sich von der wasserstoffähnlichen Funktion (11.84) dadurch, dass die Kernladung Z durch die effektive Kernladung Z^* ersetzt wird. Die Kernladung wird vom „zweiten Elektron“ teilweise abgeschirmt.

Experimentell kann man die Grundzustandsenergie durch Messung der *Ionisierungsenergie*, d.h. der minimalen Energie, die benötigt wird um ein Elektron ins Unendliche zu entfernen, bestimmen. Unsere einfache Variationsmethode ergibt die Ionisierungsenergie

$$J_{\text{var}} = -E_0 - \frac{Z^2 e^2}{2a} \sim \left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + \frac{25}{128} \right) \frac{e^2}{2a}. \quad (11.90)$$

In der folgenden Tabelle haben wir die experimentellen Werte der Ionisierungsenergie (in atomaren Einheiten) den aus (11.90) berechneten variationellen Werten gegenübergestellt:

	J_{exp}	J_{var}
H^-		-0.027
He	0.9035	0.848
Li^+	2.7798	2.723
Be^{++}	5.6560	5.598
C^{4+}	14.4070	14.348

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass das Variationsverfahren mit obigen einfachen Versuchsfunktionen für alle heliumartigen Atome, bis auf das negativ geladene Wasserstoffatom H^- , eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Die erste Anwendung des Rayleigh-Ritz Verfahrens auf Helium stammt von G.W. KELLNER [51]. Eine systematische Verbesserung wurde anschließend von E. HYLLER-AAS in drei wichtigen Arbeiten zwischen 1928 und 1930 geleistet². Mit Hilfe von Testfunktionen mit mehreren Variationsparametern berechnete er die Ionisierungsenergien von 2-Elektronensystemen mit einer Genauigkeit von 10^{-6} . Zum Beispiel fand er mit 8-parametrischen Testfunktionen für die Ionisierungsenergie von Helium den Wert $J=0.9037$. Für neuere Resultate verweise ich auf [53].

Die obigen einparametrischen Testfunktionen geben für H^- ein qualitativ falsches Resultat, nämlich dass die Ionisierungsenergie negativ ist und damit H^- keinen gebundenen Zustand hat. HANS BETHE hat schon 1929 gezeigt, dass H^- im Singlettsektor mit antiparallelen Elektronenspins mindestens einen gebundenen Zustand aufweist. Später hat C.L. PERKERIS mit einer 444-parametrischen Schar von Versuchsfunktionen die Ionisierungsenergie $J=0.0550$ erhalten. Andererseits hat R.N. HILL bewiesen, dass H^- im Singlettsektor *höchstens einen* und im Triplettsektor keinen gebundenen Zustand hat [54].

²Für eine nette persönliche Geschichte des Problems verweise ich auf [52].

Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger, *Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik*, Die Naturwissenschaften, **23** Jahrgang; Heft 48 (1935) 807; Heft 49 (1935) 823; Heft 50 (1935) 844.
- [2] A. Einstein, B. Podolsky und N. Rosen, *Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?* Phys. Rev. **47** (1935) 777.
- [3] K. Baumann und R.U. Sexl, *Die Deutungen der Quantentheorie*, Vieweg, 1984.
- [4] A. Aspect und R. Dalibard, *Experimental test of Bell's inequalities using time-varying analyzers*, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1804.
- [5] J. Bell, *On the Problem of Hidden Variables in Quantum Mechanics*, Cambridge Univ. Press, 1966; J. Bell, in *Speakable and Unsayable in Quantum Mechanics*, 14-21, Cambridge Univ. Press, 1987.
- [6] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Annalen der Physik **17** (1905) 549; *Zur Theorie der Brownschen Bewegung*, Annalen der Physik **19** (1906) 371; M. von Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, Annalen der Physik, **21** (1906) 756.
- [7] A.A. Michelson und E.W. Morley, *On the Relative Motion of the Earth and the Luminiferous Ether*, Amer. J. Sci. **34** (1887) 333.
- [8] A. Einstein, *Zur Elektrodynamik bewegter Körper*, Annalen der Physik **17** (1905) 891.
- [9] siehe P.F. Dahl, *Flash of the Cathode Rays: A History of J.J. Thomson's Electron*, Institute of Physics Publ. (1997).
- [10] M.J. Stefan, *Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur*, Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe der Kaiserlichen AdW, 391 - 428, Wien 1879; L. Boltzmann, *Ableitung des Stefanschen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit*

- der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie*, Annalen der Physik **22** (1884) 291.
- [11] O. Lummer and E. Pringsheim, *Über die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen*, Verhandlungen der DPG **2** (1900) 174; F. Kurlbaum, *Über eine Methode zur Bestimmung der Strahlung in absolutem Mass und die Strahlung des schwarzen Körpers zwischen 0 und 100 Grad*, Annalen der Physik und Chemie **65** (1898) 746; H. Rubens and F. Kurlbaum, *Über die Emission langwelliger Wärmestrahlen durch den schwarzen Körper bei verschiedenen Temperaturen*, Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (1900) 929.
- [12] M. Planck, *Über eine Verbesserung der Wien'schen Spektralgleichung*, Verhandlungen der DPG **2** (1900), Nr. 13, 202 - 204, Berlin (vorgetragen am 19.10.1900); *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum*, Verhandlungen der DPG **2** (1900), Nr. 17, 237 - 245, Berlin (vorgetragen am 14.12.1900).
- [13] W. Wien, *Über die Energieverteilung im Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers*, Annalen der Physik und der Chemie **58** (1896) 662.
- [14] H. Rubens und F. Kurlbaum, *Anwendung der Methode der Reststrahlen zur Prüfung des Strahlungsgesetzes*, Annalen der Physik **4** (1901) 649.
- [15] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik **17** (1905) 132.
- [16] W. Hallwachs, *Über den Einfluß des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper*, Wiedmann'sche Annalen **33** (1888) 301.
- [17] P. Lenard, *Über die lichtelektrische Wirkung*, Annalen der Physik **8** (1902) 149.
- [18] R.A. Millikan, *Einstein's Photoelectric Equation and Contact Electromotive Force*, Phys. Rev. **7** (1916) 18; *A Direct Photoelectric Determination of Planck's h* , Phys. Rev. **7** (1916) 355.
- [19] H.A. Compton, *Secondary Radiation Produced by X-Rays*, Bull. Nat. Res. Counc. **20** (1922); *A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements*, Phys. Rev. **21** (1923) 483.
- [20] L. de Broglie, *Waves and Quanta*, Nature **112** (1923) 540; Phil. Mag. **47** (1924) 446; *Radiation? Waves and Quanta*, Comptes Rendus **177** (1923) 507.
- [21] C.J. Davisson und L.H. Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Phys. Rev **30** (1927) 705.

- [22] G.P. Thomson, *The Diffraction of Cathode Rays by Thin Films of Platinum*, Nature, **120** (1927) 802.
- [23] O. Stern, *Beugung von Molekularstrahlen an Gitter einer Krystallspaltfläche*, Naturwiss. **17** (1929) 391.
- [24] I. Estermann und O. Stern, *Beugung von Molekularstrahlen*, Z. Physik **61** (1930) 95.
- [25] E. Brüche und H.J. Johannson, *Elektronenoptik und Elektronenmikroskop*, Naturwiss. **20** (1932) 353.
- [26] G. Düker und H. Möllenstedt, *Beobachtungen und Messungen an Biprisma-Interferenzen mit Elektronenwellen*, Z. Phys. **145** (1956) 377.
- [27] C. Jönsson, *Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten Feinspalten*, Z. Phys. **161** (1961) 454; *Electron diffraction at multiple slits*, American J. of Physics, **42** (1974) 4.
- [28] P.G. Merli, G.F. Missiroli und G. Pozzi, *On the statistical aspect of electron interference phenomena*, American J. of Physics **44** (1976) 306; A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki und H. Ezawa, *Demonstration of single-electron build-up of an interference pattern*, American J. of Physics **57** (1989) 117.
- [29] Für eine lehrreiche Diskussion verschiedener Interferenzversuche mit Neutronen verweise ich auf D.M. Greenberger, *The neutron interferometer as a device for illustrating the strange behavior of quantum systems*, Rev. Mod. Phys. **55** (1983) 875.
- [30] N. Bohr, *On the constitution of atoms and molecules*, Phil. Mag. **26** (1913) 476, 857; *On the Spectrum of Hydrogen*, Fysisk Tidsskrift **12** (1914) 97.
- [31] Eine Darstellung der älteren Quantenmechanik etwa um 1920 findet man in A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien I*, Harri Deutsch, Thun, 1978.
- [32] T. Lyman, *The Spectrum of Hydrogen in the Region of Extremely Short Wavelengths*, Astrophys. J. **23** (1906) 181.
- [33] J.J. Balmer, *Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoffs*, Annalen der Physik **25** (1985) 80.
- [34] F. Paschen, *Information on ultrared line spectra I*, Annalen der Physik **27** (1908) 537.
- [35] F. Brackett, *Visible and Infra-Red Radiation of Hydrogen*, Astrophys. J. **56** (1922) 154.

- [36] A.H. Pfund, *The emission of nitrogen and hydrogen in infrared*, J. Opt. Soc. America **9** (1924) 193.
- [37] A. Einstein, *Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie*, Verhandlungen der DPG **18** (1916) 318; *Zur Quantentheorie der Strahlung*, Physikalische Z. **18** (1917) 121.
- [38] W. Heisenberg, *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik*, Zeitschrift für Physik **43** (1927) 172.
- [39] http://pdg.lbl.gov/1998/contents_sports.html#constantsetc.
- [40] M. Born, *Quantummechanik der Stossvorgänge*, Z. Physik, **38** (1928) 803.
- [41] L.D. Landau und E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Statistische Physik*.
- [42] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Erste Mitteilung, Annalen der Physik **79** (1926) 361; Zweite Mitteilung, Annalen der Physik **79** (1926) 489; Dritte Mitteilung, Annalen der Physik **80** (1926) 437; Vierte Mitteilung, Annalen der Physik **81** (1926) 109.
- [43] R. Colella and A. W. Overhauser, *Experimental Test of Gravitationally Induced Quantum Interference*, Phys. Rev. Lett. **33** (1974) 1237; *Observation of Gravitationally Induced Quantum Interference*, Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1472; B.E. Allman, H. Kaiser, S.A. Werner, A.G. Wagh, V.C. Rakhecha und J. Summhammer, *Observation of geometric and dynamical phases by neutron interferometry*, Phys. Rev. **A56** (1997) 4420.
- [44] K. Husimi, *Miscellanea in Elementary Quantum Mechanics II*, Progr. Theor. Phys. **9** (1953) 381; D. Stoler, *Equivalence Classes of Minimum Uncertainty Packets*, Phys. Rev. **D1** (1970) 3217.
- [45] E. Schrödinger, *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik*, Naturwiss. **14** (1926) 664; Für eine eingehende Behandlung, siehe E.H. Kennard, *Zur Quantenmechanik einfacher Bewegungstypen*, Z. Phys. **44** (1927) 326; T. S. Santhaman, in B. Gruber und R.S. Millmann (Hrsg.), *Symmetries in Science*, Plenum Press, NY 1989.
- [46] H.A. Gersch, *Time evolution of minimum uncertainty states of a harmonic oscillator*, Am. J. Phys. **60** (1992) 1024; W. Kuhn und J. Strnad, *Quantenfeldtheorie*, Vieweg und Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.

- [47] Th. Udem, A. Huber, B. Gross, J. Reichert, M. Prevedelli, M. Weitz und T. W. Hänsch, *Phase-Coherent Measurement of the Hydrogen 1S-2S Transition Frequency with an Optical Frequency Interval Divider Chain*, Phys. Rev. Lett. **79** (10997) 2646.
- [48] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Wiley and Sons, 1998, Kapitel 12.
- [49] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke Leipzig, 1937.
- [50] R.P. Feynman, *Forces in molecules*, Phys. Rev. **56** (1939) 340.
- [51] G.W. Kellner, *Die Ionisierungsspannung des Heliums nach der Schrödinger'schen Theorie*, Z. Phys. **44** (1928) 469.
- [52] E. Hylleraas, *Reminiscences from early quantum mechanics of two-electron atoms*, Rev. Modern Phys. **35** (1963) 421.
- [53] C. L. Pekeris, *1^1S , 2^1S , and 2^3S States of H^- of He*, Phys. Rev. **126** (1962) 1470.
- [54] R.N. Hill, *Proof that the H^- Ion Has Only One Bound State*, Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 643.
- [55] E.U. Condon und G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, London (1935)

Index

- Äther, 7
- Absorption, 29
- Absorptionsvermögen, 33
- Absteigeoperator, 144, 174
- adaptierte Basis, 234
- Alpha-Teilchen, 8
- Anfangswertproblem, 51, 119
- anharmonischer Oszillator, 132
 - Störungstheorie, 233
 - Variationsprinzip, 245
- atomare Energieeinheit, 196
- Atome
 - heliumartige, 247
- Aufsteigeoperator, 144, 174
- Auswahlregel für Dipolstrahlung, 237
- Avogadro-Konstante, 6
- Bahndrehimpuls, 247
- Baker-Campbell-Hausdorff-Formel, 151
- Balmer-Serie, 28, 199
- Barrieren, 120
- Besetzungszahloperator, 145
- Besselfunktion
 - sphärische, 190
- Besselsche Differentialgleichung, 190
- Bilanzgleichung
 - für Wahrscheinlichkeit, 68
- Bilder, 105
- Blochwellen, 163, 164
- Bohr-Sommerfeld Regeln, 25
- Bohrradius, 27, 196, 212
- Bohrsche Postulate, 27
- Bohrsches Atommodell, 26
- Bohrsches Magneton, 213
- Boltzmannverteilung, 40
- Bra, 75, 85
- Brackett-Serie, 28
- Cayley Transformation, 93
- Charakter von $D^{(\ell)}$, 183
- Compton Wellenlänge, 21
- Comptoneffekt, 18
- Coulomb-Potential, 196
- Coulombeichung, 10
- Darstellung
 - von Drehungen, 182
 - adjungierte, 224
 - der Gittertranslationen, 163
- Defekt-Index, 77
- Derivationsregel, 74
- Diamagnetismus, 212
- Dichtematrix
 - siehe statistischer Operator, 100
- Dipolmoment
 - elektrisches, 238
- Dirac-Gleichung, 113
- Dirac-Notation, 75
- Dirichlet Randbedingungen, 117
- Dirichlet-Problem, 118
- Drehgruppe, 168
 - quantenmechanische, 218
- Drehimpulsoperator, 171
- Drehimpulsquantenzahl, 175
- Drehungen, 168

- unitäre Darstellungen, 168
- Ehrenfest-Theorem, 112
- Eigenfunktionen, 75
 - von \mathbf{J}^2 , 174
 - von J_3 , 174
- Eigenwerte, 75, 95
- Eigenwertgleichung, 62, 144
- Eindimensionale Potentialprobleme, 116
- Einheitensysteme, 40
- einlaufende Welle, 122
- einparametrische Untergruppe, 225
- Einstein-de Haas-Effekt, 220
- Einsteinkoeffizienten, 30
- elektrischer Leiter, 167
- Elektron
 - Entdeckung, 8
 - im Magnetfeld, 206
 - im Zentralfeld, 186
- Elektronenstreuung, 23
- Emission
 - induzierte, 30
 - spontane, 30
- Emissionsvermögen, 33
- Energiebänder, 164
- Energiedichte
 - spektrale, 13
- Energiefunktional, 244
- Entropie, 35
- EPR-Paradox, 4
- Erzeugungsoperator, 144
 - für Teilchen im B-Feld, 209
- Evolutionsoperator, 106
- Exponentialabbildung, 225
- Exponentiation von Operatoren, 92
- Feinstruktur, 200
- Feinstrukturkonstante, 212
- Fouriertransformation
 - diskrete, 138
- Fundamentalsystem
 - von Lösungen, 191
- Gemisch
 - siehe statistischer Operator, 100
- gequetschter Zustand, 156
- Gesamtdrehimpuls, 193
- Gesamtheit, 96
- Gitter
 - kubisches, 162
 - potential, 161
 - vektor, 162
- Gleichverteilungsgesetz, 39
- Gruppengeschwindigkeit, 48
- Hamilton-Jacobi-Theorie, 58
- Hamiltonoperator
 - für N Teilchen, 193
 - für harmonischen Oszillator, 144
- Hamiltonsche Prinzipalfunktion, 59
- Hankelfunktion
 - sphärische, 191
- harmonischer Oszillator, 143
 - angeregte Zustände, 148
 - ein-dimensionaler, 144
 - Energien, 147
 - Grundzustand, 145, 147
 - Schwankungsquadrante, 149
 - Störung, 231
- Hauptquantenzahl, 197
- Hauptsatz 1 der Thermodynamik, 34
- Hauptsatz 2 der Thermodynamik, 34
- Heisenberg-Bild, 109
- Heisenberg-Gleichung, 111
- Helium, 247
 - Orthozustände, 250
 - Parazustände, 250
- Heliumatom

- obere Schranke für E_0 , 251
- variationeller Grundzustand, 251
- Hellmann-Feynman-Formel, 242
- Hermite-Polynome, 148
- Hilbert-Raum, 73
- Hilbertraum, 71
 - für Elektron mit Spin, 215
- Hohlraumstrahlung, 10, 33
- Hyperfeinstruktur, 200
- Impuls
 - kanonischer, 205
 - kinetischer, 205
 - messung, 46
 - operator, 54, 87
- infinitesimale Erzeugende, 224
- Internationales Einheitensystem, 40
- Ionisierungsenergie, 251
- Isolator, 167
- Kernladung
 - effektive, 251
- Ket, 75, 85
- Kirchhoffsches Gesetz, 33
- Klein-Gordon Gleichung, 50
- Knotensatz, 117
- kohärente Zustände, 151
- Kollaps der Wellenfunktion, 95
- Kommutator, 74
 - von Ort mit Impuls, 74
- Konstanten der Physik, 40
- Kontinuitätsgleichung, 206
 - für Wahrscheinlichkeit, 68
- Kopplungsstärke, 228
- Korrespondenzprinzip, 25
- Korrespondenzregeln, 56
 - allgemeine, 61
- Kraftoperator, 112
- Kronig-Penney Modell, 164
- Kugelflächenfunktionen, 178
 - Eigenschaften, 180
 - Summenregel, 181
- Kugelwelle
 - auslaufende, 191
 - einlaufende, 191
- Lagrangefunktion
 - für geladenes Teilchen, 205
- Laguerre-Polynome, 201
- Landau-Niveaus, 209
- Lande-Faktor, 219
- Larmor-Präzession, 213
- Lebensdauer, 131
- Leiteroperator, 174
- Leuchtelektron, 199
- lichtelektrischer Effekt, 18
- Lichtquantenhypothese, 17
- Lie-Algebra, 223, 224
 - Strukturkonstanten, 224
- Lie-Gruppe, 223
- Liouville-Gleichung
 - im Schrödingerbild, 114
 - im Wechselwirkungsbild, 115
- Lorentz-Kraft, 62
- Lorentzgleichung, 205
- Lyman-Serie, 28, 199
- magnetische
 - Länge, 210
 - Quantenzahl, 175
- magnetisches Moment, 219
 - des Myons, 222
- Masse
 - reduzierte, 194
- Materie, 5
- Materiewellen, 21
 - für kräftefreie Teilchen, 48
- Matrizenmechanik

- auf dem Computer, 137
- Mehrteilchensysteme, 193
- Messergebnisse, 95
- Messprozess, 94
- Messung, 95
- metrischer Tensor, 64
- minimale Kopplung, 63, 65
- mittlerer Aufenthaltsort, 49
- Naturkonstanten, 40
- Nebenquantenzahl, 175
- Neumann Randbedingungen, 117
- Neumannsche Reihe, 107
- nichtrelativistische Teilchen, 50
- Norm, 73
- Normierung auf δ -Funktion, 86
- Normierung der Eigenfunktionen, 86
- Numerov-Verfahren, 132
- Observable, 95
 - nicht verträgliche, 99
 - verträgliche, 97
- Operator, 71
 - adjungierter, 76
 - hermitescher, 77
 - mit kontinuierlichem Spektrum, 84
 - selbstadjungierter, 77
 - symmetrischer, 77
 - unitärer, 90
 - wesentlich selbstadjungierter, 77
- orthogonale Gruppe, 168
- orthonormiertes System, 79
- Orts
 - messung, 45
 - operator, 87
- Oszillator
 - anharmonischer, 132, 139, 232
 - Energieeigenwerte, 140
- Paramagnetismus, 212
- Parität, 158
- Paschen-Back Effekt, 221
- Pauli-Gleichung, 220
- Pauli-Matrizen, 103, 216
- Pfund-Serie, 28
- Phasengeschwindigkeit, 48
- Phasenverschiebung, 124, 131
- Phononen, 145
- Photoeffekt, 18
- Photonen, 17, 145
- Plancksches Strahlungsgesetz, 14
- Polarisierbarkeit des H -Atoms, 238
- Pole der Streuamplitude, 130
- Postulate
 - der Quantenmechanik, 94
- Potential
 - periodisches, 161
 - stufe, 120
 - topf, 127
- Potentialproblem
 - allgemeines, 64
 - eindimensionales, 116
- Potentialtopf
 - kugelsymmetrischer, 190, 192
- Präparation eines Zustands, 97
- Produktregel, 74
- Propagator, 106
- Quantenelektrodynamik, 205
- Rayleigh-Jeans Formel, 13
- Rayleigh-Ritzsches Prinzip, 244
- reflektierte Welle, 122
- Reflektion
 - eines Wellenpakets, 122
- relativistische Teilchen, 48
- Relativkoordinaten
 - für Wasserstoffatom, 194
- Resonanzen, 127, 129

- Rumpfelektron, 199
- Rydbergenergie, 27
- Rydbergfrequenz, 28
- Säkulargleichung, 234
- Schiess-Verfahren, 134
- Schrödinger-Bild, 109
- Schrödingergleichung, 58
 - für Wassertoffatom, 195
 - freie, 51
 - allgemeine Lösung, 51
 - im Gravitationsfeld, 65
 - in allgemeinen Koordinaten, 65
 - in elektromagnetischen Feldern, 62
 - radiale, 188, 196
 - zeitabhängige, 61
 - zeitunabhängige, 62
- Schrödingers Katze, 3
- Schrödingersche Erhaltungssatz, 206
- Schwarze Körper, 35
- Shooting-Methode, 134
- skalare Operatoren, 173
- skalares Potential, 63
- Skalarprodukt, 66, 73
- Spektraldichte, 12
- spektrale Energiedichte, 13
- Spektralprojektoren, 89
- Spektralzerlegung, 81
 - eines s.a. Operators, 83
- Spiegelung, 158
- Spin, 177, 248
 - des Elektrons, 214
 - polarisation, 103
 - präzession, 221
- Spin-Bahn Kopplung, 221
- Spur eines Operators, 100
- Störung der Energie
 - 1. Ordnung, 229, 234
 - 2. Ordnung, 231, 235
- Störung der Wellenfunktion
 - 1. Ordnung, 230, 235
 - 2. Ordnung, 231
- Störungstheorie
 - entartete, 234
 - erste Ordnung, 229
 - stationäre, 227
 - von Schrödinger, 228
 - zweite Ordnung, 231
- Stark-Effekt, 236
- Stark-Effekt erster Ordnung, 237
- statistischer Operator, 100
 - Zeitentwicklung, 114
- Stefan-Boltzmann Gesetz, 35
- Strahl, 95
- Strahlung, 6
- Streuamplitude
 - Pole, 129
- Streumatrix, 114
- SU(2), 218
- Symmetrien, 157, 223
- Symmetrietransformation, 157
- Teilchen
 - im elektromagnetischen Feld, 204
- Theorem
 - von Wigner, 157
- Translationen, 92, 160
- Translationsgruppe, 163
- Translationsoperator, 92, 162
- Transmission
 - eines Wellenpakets, 122
- Transmissionsamplitude, 125
 - für Kastenpotential, 129
 - in Resonanznähe, 130
- Transmissionswahrscheinlichkeit
 - für Kastenpotential, 129
- transmittierte Welle, 122
- Tunnel-Matrixelement, 125

- Tunneleffekt, 124
- Unbestimmtheitsprinzip
 - für materielle Teilchen, 44
- Unbestimmtheitsrelation
 - allgemeine, 98, 99
 - für gemischte Zustände, 104
- unitäre Operatoren, 90
- Unschärferelation
 - siehe Unbestimmtheitsrelation, 98
- Unschärferelationen, 32
- UV-Katastrophe, 14
- Van-der-Waals-Wechselwirkung, 238
- Variationsprinzip, 244
- Vektoroperator, 173
- Vektorpotential, 63
- verborgene Parameter, 4, 5
- Vernichtungsoperator, 144
 - für Teilchen im B-Feld, 209
- Verschiebungsoperator, 162
- Virialsatz, 203, 243
- von Neumann-Gleichung
 - im Schödingerbild, 114
 - im Wechselwirkungsbild, 115
- Wärmestrahlung, 33
- Wahrscheinlichkeitsstrom, 68
- Wahrscheinlichkeitsstromdichte, 122, 206
- Wasserstoffatom
 - diskretes Spektrum, 192
 - im elektrischen Feld, 236
 - im Magnetfeld, 211
- Wechselwirkungsbild, 112
- Wellenmechanik
 - mit Kräften, 57
- Weyl-Eichung, 206
- Wiensches
 - Gesetz, 38
 - Strahlungsgesetz, 14
- Verschiebungsgesetz, 38, 39
- Wirkungsintegral, 25
- Wirkungsquantum, 14
- Wronski Determinante, 117
- Zeeman-Effekt
 - normaler, 214
- Zeit
 - entwicklung, 105
 - entwicklungsoperator, 106
 - messung, 46
 - ordnungsoperator, 107
 - umkehr, 51
- Zentralfeld, 186
- Zerfallsbreite, 130
- Zerfließen
 - von allgemeinen Wellenpaketen, 52
 - von Gaußschen Wellenpaketen, 54
- Zerlegung der Eins, 87
 - im Ortsraum, 89
- Zustand
 - gemischter, 99
 - reiner, 95, 99
- Zustandsgleichung
 - für Strahlungsfeld, 36
- Zyklotronfrequenz, 207