

Mein Titel

Tim Jaschik

June 7, 2025

ABSTRACT. – Kurze Beschreibung . . .

Contents

1	Die Schrödinger - Gleichung	11
2	Zwangsbedingungen und das d'Alembert-Prinzip	11
2.1	Zwangsbedingungen	11
3	Eindimensionale Systeme	35
4	Der harmonische Oszillator	52
5	Eigenschaften der Drehimpulsoperatoren	62
6	Rotationsinvariante Potentiale	76
7	Der Spin der Elektronen	97
8	Zur Struktur der Quantenmechanik	103
9	Zeitunabhängige Störungstheorie	118
10	Zeitentwicklung und Symmetrien	130
11	Störungstheorie zeitabhängiger Prozesse	147

A2 Quantenphysik

Ende des 19-ten und Anfang des 20-ten Jahrhunderts gab es bei den Versuchen, atomare Phänomene mittels der klassischen Mechanik und der Maxwell'schen Elektrodynamik zu verstehen, prinzipielle Schwierigkeiten.

Einige markante Schwierigkeiten, die dann zur Quantenmechanik führten, werden in den folgenden Abschnitten behandelt. Die systematische Behandlung der QM startet dann mit dem nächsten Kapitel.

Hohlraumstrahlung

Hier sei nur ein zusammenfassender Bericht gegeben, Details werden in der Quantenstatistik abgeleitet.

Hohlraum

Die Wände eines Hohlraums seien auf die (absolute) Temperatur T gebracht. Die Atome und Moleküle der Wände strahlen elektromagnetische Wellen in den Hohlraum ab. Diese Wellen treffen ihrerseits wieder auf Wände, werden absorbiert oder reflektiert etc. Dabei stellt sich ein von der Temperatur T abhängiges thermodynamisches Gleichgewicht ein.

Elektromagnetische Strahlung

Die Strahlung im Innern des Hohlraums setzt sich aus elektromagnetischen Schwingungen mit Frequenz ω und Polarisierung $\vec{\epsilon} = \vec{\epsilon}(\omega)$ zusammen:

- Elektrischen Feldstärke: $\vec{E}_\omega(\vec{x}, t) = \Re e \left(\vec{\epsilon}(\omega) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \right)$
- Magnetischen Feldstärke: $\vec{B}_\omega(\vec{x}, t) = \left(\frac{\vec{k}}{\omega} \right) \times \vec{E}_\omega$

Die Komponenten sind:

- Wellenvektor: \vec{k} , $\|\vec{k}\| \equiv (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)^{1/2} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega(\vec{k})}{c}$.
- Wellenlänge: λ ,
- Lichtgeschwindigkeit: c .

Die elektromagnetische Welle ist transversal: $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}(\omega) = 0$.

Spektrale Energiedichte

Die zur Frequenz ω gehörige (spektrale) Energiedichte ist

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

wobei man im thermodynamischen Gleichgewicht auch die (über die Zeit) gemittelte Grösse

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

betrachten kann. Wir diskutieren nun verschiedene Antworten, auf die folgende Frage, aus Sicht der klassischen Mechanik wie aus Sicht der Quatenmechanik:

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

Kirchhoff

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

Stehende Wellen

\vec{E}_ω und \vec{B}_ω genügt der Wellengleichung,

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

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

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

$$n(\omega) = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \delta(\omega - c|\vec{k}|) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int 4\pi k^2 dk \delta(\omega - ck) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (\text{pro Volumen!}) .$$

Ist $\bar{E}(\omega, T)$ die mittlere Energie einer stehenden Welle, so hat man

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

Strahlungsgesetz von Rayleigh und Jeans

Die stehenden Wellen im Hohlraum entsprechen den Schwingungen eines harmonischen Oszillators, welcher nach der klassischen Statistik die mittlere Energie $\bar{E}(\omega; T) = k_B T$ hat (k_B : Boltzmann'sche Konstante).

Demnach ist (Rayleigh, Jeans):

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

Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, daß diese Formel von Rayleigh und Jeans nur für kleine ω brauchbar ist.

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

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

divergiert!

Bose-Einstein Verteilung

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

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

Der Faktor $1/(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$ wurde später im Rahmen der Quantenstatistik als Verteilungsfunktion für Bosonen hergeleitet.

Energiequanten

$\bar{E}(\omega, T)$ lässt sich auch im Rahmen der (klassischen) statistischen Mechanik begründen, wenn man die (ad-hoc) Annahme macht, dass die Energie eines harmonischen Oszillators gequantelt ist, also nur gewisse festgelegte Werte annehmen kann:

Die Wahrscheinlichkeit $p(E_n)$ dafür, daß sich ein thermodynamisches System mit den möglichen Energiewerten $E_0, E_1, \dots, E_n, \dots$ bei gegebener Temperatur T in einem Zustand mit der Energie E_n befindet ist nach der statistischen Mechanik durch den Boltzmann-Faktor

$$p(E_n) = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-E_i/k_B T}} = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta E_i}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

gegeben. Für die mittlere Energie $\bar{E}(T)$ gilt deshalb

$$\bar{E}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n p(E_n) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \left(\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta E_i} \right).$$

Wir nehmen nun an, dass für den harmonische Oszillator die diskreten Energiewerte

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

erlaubt seien. Man erhält eine geometrische Reihe,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(\beta \hat{E})n} = \left(1 - e^{-\beta \hat{E}}\right)^{-1}$$

und somit

$$\bar{E}(T) = \frac{\partial}{\partial \beta} \log \left(1 - e^{-\beta \hat{E}}\right) = \frac{\hat{E} e^{-\beta \hat{E}}}{1 - e^{-\beta \hat{E}}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

und den Planck'schen Ausdruck für $\bar{E}(T)$, falls $\hat{E} = \hbar\omega$.

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

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

Planck'sche Wirkungsquantum

Die Konstante \hbar hat die Dimension einer Wirkung (Energie \times Zeit). Das "Planck'sche Wirkungsquantum" ist definiert als $h = 2\pi\hbar$. (\hbar ist bequemer für die Quantenmechanik.) Zahlenwerte:

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

Eine Wellenlänge von $6000 \text{ \AA} = 6000 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, ist typisch für Licht im sichtbaren Bereich und entspricht einer Frequenz

$$\omega = ck = c \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \frac{2\pi}{6 \cdot 10^{-6} \text{ m}} 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} = \pi \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}}.$$

mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 2,9979246 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. Eine Lichtquelle von 100 Watt emittiert bei einer Effizienz von 100%

$$\frac{100}{1.05 \cdot 10^{-34} \cdot \pi \cdot 10^{14}} \approx 30 \times 10^{20} \quad \text{"Lichtquanten" / sek}$$

was eine makroskopisch grosse Zahl ist.

Stefan - Boltzmann'sche Gesetz

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

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

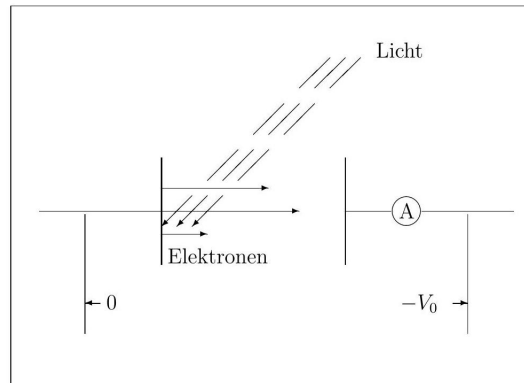
Mit $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ und $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ erhält man das Stefan - Boltzmann'sche Gesetz

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

Mehr dazu in der Quantenstatistik.

Photoelektrische Effekt

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



Dabei stellt sich folgendes heraus:

1. Energie und Intensität

Die Energie der Elektronen ist unabhängig von der Intensität des Lichtes, aber eine lineare Funktion seiner Frequenz ω .

2. Austrittsarbeit

Elektronen werden nur emittiert, falls die Frequenz des Lichtes oberhalb einer bestimmten Schwelle liegt, welche man Austrittsarbeit nennt. Die Grenzfrequenz hängt von der Art des Metalles ab.

3. Photostrom

Die Größe des Photostromes durch (A), d.h. die Anzahl der Elektronen, ist proportional zur Intensität des Lichtes.

Dieser Effekt ist im Rahmen der klassischen Elektrodynamik nicht zu verstehen, die Energie der austretenden Elektronen sollte proportional zur Intensität $\left(\frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}_\omega^2 + \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}_\omega^2 \right)$ des Lichtes sein.

Lichtquanten

Für die Erklärung des Photoeffekts hat Einstein den Nobelpreis erhalten:

Das Licht besteht aus Teilchen (Quanten) mit der Energie $\hbar\omega$, falls das Licht die (Kreis-) Frequenz ω hat. Trifft ein solches Lichtquant auf die Metalloberfläche, so kann es durch Zusammenstoß mit einem Elektron seine Energie auf dieses übertragen. Ist A die "Austrittsarbeit" des Elektrons für das betreffende Metall, so gilt die Energiebilanz:

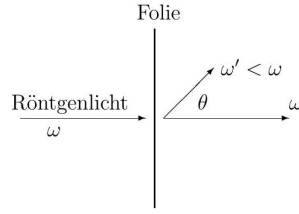
$$\frac{1}{2} m_e \vec{v}_e^2 + A = \hbar\omega$$

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

A hat die Größenordnung eV ($1\text{eV} = 1.602177 \dots \cdot 10^{-19} \text{ J}$). Die Intensität des Lichtes ist proportional der Anzahl der Lichtquanten= "Photonen", d.h. je mehr Photonen auf das Metall fallen, desto mehr Elektronen werden herausgelöst.

Compton Effekt

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



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

Impuls von Photonen

Wir überlegen uns zunächst, daß aus der speziellen Relativitätstheorie folgt, daß Photonen einen Impuls haben müssen:

$$\text{relativistisch: } E(\vec{p}) = c\sqrt{\vec{p}^2 + m^2 c^2}$$

Die Ruhemasse eines Photons (Lichtgeschwindigkeit) verschwindet, also gilt

$$\text{Photon: } E(\vec{p}) = \hbar\omega = \hbar c|\vec{k}| = c|\vec{p}|.$$

Es folgt dann $|\vec{p}| = \hbar|\vec{k}|$, und da der Ausbreitungsvektor \vec{k} die gleiche Richtung wie \vec{p} hat, ergibt sich

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

Streuung von Photonen an Elektronen

Man betrachte nun den Compton-Prozeß als elastischen Stoß zwischen Photonen und Elektronen. Die Elektronen befinden sich vor dem Stoß in Ruhe.

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

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

Aus der ersten Gleichung folgt:

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

Andererseits ergibt der Impulssatz:

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

Einsetzen führt zu

$$\begin{aligned}
-2\frac{\hbar\omega}{c}\frac{\hbar\omega'}{c}\cos\theta &= -\frac{2\hbar^2\omega\omega'}{c^4} + \frac{2m_e}{c^2}(\hbar\omega - \hbar\omega') \\
\hbar\omega\omega'(1 - \cos\theta) &= m_e c^2 (\omega - \omega')
\end{aligned}$$

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

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

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

Compton-Wellenlänge

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

Materiewellen

Für Licht gelten die fundamentalen Beziehungen

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

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

Teilchen-Wellen Dualismus

Dieses motiviert die Hypothese (de Broglie), dass man umgekehrt auch Teilchen Welleneigenschaften zuschreiben können, mit

$$\begin{aligned}
\omega &= \frac{1}{\hbar}E, & \vec{k} &= \frac{1}{\hbar}\vec{p} \\
E &= \frac{\vec{p}^2}{2m} & \text{oder} & \quad E = c(\vec{p}^2 + m^2 c^2)^{1/2}
\end{aligned}$$

de Broglie Wellenlänge

Wir betrachten Elektron, welche aus der Ruhe auf die Geschwindigkeit $\vec{v} = \vec{p}/m$ gebracht werden, indem man sie eine Potentialdifferenz U durchlaufen läßt. Nach dem Energiesatz gilt

$$\frac{\vec{p}^2}{2m_e} = eU, \quad \frac{1}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \hbar^2 = eU$$

wobei wir $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ und $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ verwendet haben.

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

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

Bohr'sche Atommodell

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

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

Atome sind klassisch instabil

Das klassische AtomeModell kann die Streuexperimente gut erklären (Rutherford'sche Streuformel), führte aber zu prinzipiellen Schwierigkeiten bei den Spektren: Beschleunigte Ladungen strahlen nach der Elektrodynamik elektromagnetische Strahlung ab, deren Intensität proportional zum Quadrat der Beschleunigung ist. Die "kreisenden" Elektronen müßten also ständig strahlen und in ca. 10^{-10} sek in den Kern "fallen"; d.h. die Atome wären demnach instabil.

Einen phänomenologischen Ausweg aus dieser Schwierigkeit fand Bohr für wasserstoffartige Atome mit zwei Postulaten.

Interferierende Materiewellen

Wir nehmen an, daß sich die Elektronen als selbstinterferierende Materiewellen auf einer Kreisbahn mit dem Radius r_n um den Kern bewegt. Die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion des Elektrons ist dann

$$\sim e^{ik(r_n\varphi)},$$

wobei $k = 2\pi/\lambda$ der (noch zu bestimmende) Wellenvektor des Elektron ist. Die Wellenfunktion muss als Funktion des Winkels φ eindeutig sein, also

$$kr_n 2\pi = n 2\pi, \quad r_n = \frac{n}{k}$$

Für eine feste Quantenzahl n ist der Wellenvektor k dadurch bestimmt, dass durch ihn die Gesamtenergie des umlaufenden Elektrons,

$$E = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n}$$

minimal wird (das entspricht einem Gleichgewicht der mechanischen Kräfte), Z ist dabei die Kernladungszahl:

$$\frac{\partial E(k)}{\partial k} = \frac{\hbar^2 k}{m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n} = 0, \quad k = \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n}.$$

Setzen wir dieses Ergebnis in $E(k)$ ein, so erhalten wir:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{Ze^2 m_e}$$

$$E_n = -\frac{1}{2} m_e c^2 \frac{(\alpha Z)^2}{n^2}, \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}.$$

Die vom Maßsystem unabhängige dimensionslose Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante α hat den Zahlenwert $1/(137.035\dots)$.

Spektren

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

Diese Annahme ergibt unmittelbar die Balmer'sche Formel für die Spektrallinien des Wasserstoff - Atoms:

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

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

Man bezeichnet mit $a_0 \equiv r_1(Z=1)$ den Bohr'schen Radius:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} = 0.529177 \text{Å}$$

1 Die Schrödinger - Gleichung

2 Zwangsbedingungen und das d'Alembert-Prinzip

2.1 Zwangsbedingungen

Im Kontext der Klassischen Mechanik versteht man unter Zwangsbedingungen geometrische Nebenbedingungen die den Bewegungsablauf eines Körpers einschränken.

Beispiel: Perle auf gebogenem, rotierenden Draht:

Auf einem parabelförmig gebogenen Draht, der sich mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω um die z-Achse dreht, ist eine Perle aufgezogen.

Zwangsbedingungen in Zylinderkoordinaten:

$$\begin{aligned}\phi - \omega t &= 0 \\ z - ar^2 &= 0\end{aligned}$$

Das sind 2 geometrische Einschränkungen für die 3 Koordinaten (r, ϕ, z) , so dass durch die Angabe einer einzigen Koordinate (z oder r) die Position der Perle vollständig festgelegt ist. Offensichtlich werden in diesem Beispiel die mit den Zwangsbedingungen verbundenen geometrischen Einschränkungen angenehmer in Zylinder-Koordinaten beschrieben. Natürlich hätten wir auch Kartesische Koordinaten (x, y, z) wählen können, aber dann sehen die Zwangsbedingungen kompliziert aus:

$$\arctan\left(\frac{y}{x}\right) - \omega t = 0, \quad z - a(x^2 + y^2) = 0 \text{ 3.vorläufig}$$

a) Generalisierte Koordinaten

Allgemein können wir den Zustand eines N-Teilchen Systems im 3-dimensionalen Raum durch die $3N$ kartesischen Koordinaten der einzelnen Teilchen beschreiben, die wir mit x_1, \dots, x_{3N} durchnummerieren. Alternativ können wir aber auch andere Größen q_1, \dots, q_{3N} benutzen, die den geometrischen Zwangsbedingungen besser angepaßt sind. Alle Größen, die die Konfiguration einer mechanischen Anordnung kennzeichnen können, werden "generalisierte Koordinaten" genannt. Dabei wollen wir annehmen, dass zwischen den kartesischen Koordinaten x_1, \dots, x_{3N} und den generalisierten Koordinaten q_1, \dots, q_{3N} ein Zusammenhang der Form

$$x_i = x_i(q_1, \dots, q_{3N}, t), \quad i = 1, \dots, 3N$$

besteht, wobei die explizite Zeitabhängigkeit einen Übergang auf bewegte Koordinatensysteme ermöglicht. Die obige Transformation wird "Punkttransformation" genannt, weil sie Punkte in verschiedenen Koordinatensystemen aufeinander abbildet.

b) Klassifizierung von Zwangsbedingungen

Für ein System mit Zwangsbedingungen sind nicht alle $3N$ Koordinaten q_1, \dots, q_{3N} voneinander unabhängig, so dass es Zusammenhänge zwischen den q_i und eventuell auch zwischen den entsprechenden generalisierten Geschwindigkeiten $\dot{q}_i = \frac{d}{dt}q_i$ gibt. Man unterscheidet folgende Fälle: (wobei die $\{\dots\}$ beliebige Funktionen der angegebenen Argumente sind):

	skleronom (zeitunabhängig)	rheonom (zeitabhängig)
holonom (ganz geschlossen)	$f_j(q_1, \dots, q_{3N}) = 0,$ $j = 1, \dots, k$	$f_j(q_1, \dots, q_{3N}, t) = 0$
nicht- holonom	$f_j(q_1, \dots, q_{3N}) \geq 0$ $f_j(q_1 \dots q_{3N}, \dot{q}_1 \dots \dot{q}_{3N}) = 0$	$f_j(q_1, \dots, q_{3N}, t) \geq 0$ $f_j(q_1 \dots q_{3N}, \dot{q}_1 \dots \dot{q}_{3N}, t) = 0$

Der Index $j = 1, \dots, k \leq 3N$ nummeriert die Zwangsbedingungen. k unabhängige holonome ZB reduzieren die Zahl der Freiheitsgrade eines Systems von N Massenpunkten in D Dimensionen auf $DN - k$.

Beispiele:

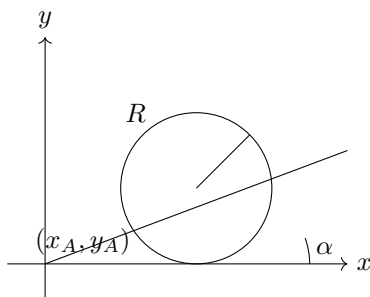
1) Perle auf Draht, siehe (25): $N = 1, D = 3, k = 2$

$\Rightarrow 3N - 2 = 1$ Freiheitsgrad;

ZB $\phi - \omega t = 0$ ist holonom rheonom,

ZB $z - ar^2 = 0$ ist holonom skleronom.

2) Scheibe mit Radius R rollt ohne schlupf auf schiefe Ebene:



Ohne ZBs würde die Lage der Scheibe durch 3 Koordinaten bestimmt,

3 ZB: x_A, y_A, ϕ

2 holonome ZBs:

$$x_A - R\phi \cos \alpha = 0$$

$$y_A - R\phi \sin \alpha = 0$$

Die in A2 Quantenphysik diskutierten Phänomene zeigen, daß Wellen Teilcheneigenschaften haben, und umgekehrt. Dabei sind für freie Teilchen, bzw. Wellen, die Größen Energie $E(\vec{p})$ und Impuls \vec{p} auf der Teilchenseite mit den Größen Kreisfrequenz $\omega(\vec{k})$ und Wellenvektor \vec{k} auf der Wellenseite durch die fundamentalen Beziehungen

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

verknüpft. Dabei ist

$$\hbar = 1.054572 \dots \cdot 10^{-34} \text{ J s} = 6.582 \dots \cdot 10^{-22} \text{ MeV s}$$

das Planck'sche Wirkungsquantum (Energie mal Zeit, mit $\hbar = h/(2\pi)$).

- $E = \hbar\omega$: dass Licht aus Energiequanten (Photonen) besteht, folgt u.A. aus den Eigenschaften der Hohlraumstrahlung, sowie aus dem photoelektrischen Effekt.

- $\vec{p} = \hbar \vec{k}$: Die Verknüpfung von Impuls mit dem Wellenvektor kann aus dem Compton Effekt abgeleitet werden.

Ausgehend von dieser Einsicht läßt sich die Schrödinger-Gleichung ableiten, was wir im Folgenden tun werden.

Wellenpakete

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

Ebene Wellen

Unit

Ebene Wellen $\psi_{\mathbf{k}}(\vec{x}, t)$ sind wie in der Elektrodynamik durch

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{x}, t) = A(\vec{k}) e^{-i(\omega(\vec{k})t - \vec{k} \cdot \vec{x})}$$

$A(\vec{k})$: Amplitude

$\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}$: Phase

definiert. Falls $|A| = [(\Re A)^2 + (\Im A)^2]^{\frac{1}{2}} \neq 0$, so ist die Welle überall im Raum vorhanden.

Wellenpakete

Räumlich begrenzte Wellenzüge, sog. Wellenpakete, entstehen durch Überlagerung von ebenen Wellen mit verschiedenen \vec{k} und $\omega(\vec{k})$.

Überlagerung zweier ebenen Wellen

Als einfaches Beispiel für ein Wellenpaket betrachten wir die Überlagerung zweier ebenen Wellen.

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

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

wobei wir $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ verwendet haben. Es sei $A_1 = A_2 = A$. Ferner setzen wir:

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

und erhalten

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

Durch Superposition der ebenen Wellen $\psi_{\mathbf{k}_1}, \psi_{\mathbf{k}_2}$ entsteht ein Wellenzug mit der mittleren Frequenz $\bar{\omega}$, dem Wellenvektor \vec{k} und der "modulierten" Amplitude $\tilde{A} = 2A \cos(t\Delta\omega - x\Delta k)$. Die neue Amplitude \tilde{A} ist eine Funktion von \vec{x} und t . Sie ist maximal für

$$t\Delta\omega - x\Delta k = n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \dots$$

und verschwindet für

$$t\Delta\omega - x\Delta k = (2n + 1)\frac{\pi}{2}, \quad n = 0, \pm 1, \dots$$

Gruppengeschwindigkeit

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

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

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

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

oder, im 3 - dimensionalen Fall,

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

Das Maximum der superponierten Welle wandert also mit der Geschwindigkeit

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

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

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

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

Die Gruppengeschwindigkeit eines Wellenpaketes ist gleich der "mechanischen" Geschwindigkeit der zugeordneten Teilchen.

Man betrachte z.B. $E(\vec{p}) = \vec{p}^2/(2m)$. Dies ist ein wichtiger Zusammenhang zwischen Wellen- und Teilcheneigenschaften.

Phasengeschwindigkeit

Die Ausbreitung der Wellenphase $\bar{\omega}t - \bar{k}x$ ist durch $\bar{\omega}t - \bar{k}x = \text{const.}$ charakterisiert und durch $v_{\text{phase}} = \bar{\omega}/\bar{k}$ gegeben. Man bezeichnet sie mit Phasengeschwindigkeit. Wie wir von den Radiowellen wissen, findet die Übertragung der "Information" via der Modulation der Amplitude statt, die Information breitet sich also mit der Gruppengeschwindigkeit \vec{v}_g aus.

Allgemeines Wellenpaket

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

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

was einer Fourier-Zerlegung mit (komplexen) Fourier-Komponenten $g(\vec{k})$ entspricht. Letzter bestimmen, mit welchem Gewicht einzelne ebenen Wellen $\psi_{\vec{k}}(\vec{x}, t)$ an dem Wellenpaket beteiligt sind.

Gauß'sche Wellenpakete

Für eine Motivation der Unschärfe-Relation betrachten wir hier den eindimensionalen Fall.

Gauß'sches Wellenpaket für den eindimensionalen Fall

Die Funktion

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

beschreibt eine Gauß'sche Verteilung, die bei $k = k_0$ konzentriert ist. Die Breite σ der Verteilung ist durch den Parameter $\alpha = 1/(2\sigma^2)$ charakterisiert. Das Wellenpaket lautet

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

Die klassische $E = p^2/(2m)$ und die relativistische $E^2 = c^2p^2 + m^2c^4$ Energie-Impuls Beziehungen für freie Teilchen führen jeweils zu

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

wobei wir $E = \hbar\omega$ und $p = \hbar k$ verwendet haben. Allgemein ist Entwicklung von $\omega(k)$ um $k = k_0$

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

Für das Gauß'sche Wellenpaket ist die Verteilung $\omega(k)$ um $k = k_0$ konzentriert, wir können also die Entwicklung nach dem zweiten Glied abbrechen (für $\omega = \frac{\hbar}{2m} k^2$ wäre dies exakt).

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

Für das Wellenpaket ergibt sich damit

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

Wir führen die Variablen-Substitution $\tilde{k} = k - k_0$ durch:

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

Das Gauss'sche Integral ergibt (Übungen)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\gamma y^2} e^{-iuy} = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \exp\left(-\frac{1}{4\gamma} u^2\right)$$

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

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

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

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

Die Intensität $|\psi(x, t)|^2 = |A_G|^2$ ist also wieder eine Gauß'sche Verteilung. Mit $\sigma^2 = (\alpha^2 + \beta^2 t^2)$ wächst die Varianz σ mit der Zeit.

Gruppengeschwindigkeit

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

Unschärfe-Relation

Für $t = 0$ ist

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

was wir mit

$$|g(k)|^2 = e^{-2\alpha(k-k_0)^2} \equiv e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\sigma_k^2}}$$

in Verbindung setzen können. Wir definieren

$$\begin{aligned} \delta x(0) = \sqrt{2\alpha} : & \text{ Breite des Wellenpaketes im Ortsraum zur} \\ & \text{Zeit } t = 0 \\ \delta k := 1/\sqrt{2\alpha} : & \text{ Breite des Gauß'schen Wellenpaketes} \\ & \text{im } k\text{-Raum} \end{aligned}$$

denn, z.B. falls $k - k_0 = \delta k$, so ist $|g(k)|^2$ auf den e -ten Teil abgefallen. Zwischen $\delta x(0)$ und δk gilt die Beziehung

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

Je schmaler also ein Wellenpaket im k -Raum ist (d.h. je schmaler die Spektrallinie ist), um so breiter ist das Wellenpaket im Ortsraum und umgekehrt. ¹ Mit $p = \hbar k$ folgt schlussendlich

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

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

Born'sche Interpretation

Die Unschärferelation gilt - wie wir sehen werden - für beliebige Wellenpakete. Sie bedeutet, daß die Wellenfunktion nicht die Materieverteilung eines Teilchens beschreiben kann, denn erfahrungsgemäß zerfließen Elektronen, Protonen und Atome nicht.

Nach Born ist $|\psi(x, t)|^2$ vielmehr als Wahrscheinlichkeitsdichte zu interpretieren, wie wir weiter unten noch ausführlicher diskutieren werden.

Schrödinger - Gleichung

Herleitung für freie Teilchen

Mit $E = \hbar\omega$ und $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ nimmt die ebene Welle $\psi_{\mathbf{k}}(\vec{x}, t) = Ae^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}$ die Form

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

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

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

und

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

folgt

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

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

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

Analog gilt für das Integral

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

die Schrödinger-Gleichung.

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

für freie Teilchen.

Superpositionsprinzip

Die Schrödinger-Gleichung ist eine lineare partielle Differentialgleichung in den Zeit- und Ortskoordinaten. Die Linearität trägt dem für die Quantentheorie fundamentalen Superpositionsprinzip Rechnung:

Beschreiben ψ_1 und ψ_2 zwei quantentheoretisch mögliche physikalische Zustände, so beschreibt auch die lineare Superposition

$$c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad c_i \in \mathcal{C}$$

einen möglichen physikalischen Zustand.

Korrespondenzprinzip

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

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

sowie

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

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

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

Teilchen in äußerem Potential

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

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

mit dem Konventionsfaktor $(2\pi\hbar)^{-3/2}$ ¹ erhält man schließlich die zugehörige Schrödinger-Gleichung:

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

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

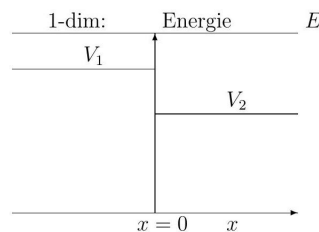
Man beachte, daß das Superpositionsprinzip in der Mechanik i.allg. nicht gilt, da die (Hamilton'schen) Bewegungsgleichungen i.allg. nicht linear sind.

Plausibilitätsbetrachtung

Die Schrödinger-Gleichung

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

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



¹Dieser Faktor ist Konvention.

Teilchen der Energie E befinden sich für $x < 0$ in einem Potential $V_1 > 0$ und für $x > 0$ in $V_2 \geq 0$, $V_1 > V_2$.

Z.B.

$x < 0$: Elektronen in einem Leiter $x > 0$: im leeren Raum

In beiden Fällen, $j = 1, 2$, sind den Teilchenstrahlen ebene Wellen zugeordnet:

$$\psi_j = A_j e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_j x)}, \quad p_j = [2m(E - V_j)]^{\frac{1}{2}}$$

$$E = \frac{1}{2m}p_1^2 + V_1 = \frac{1}{2m}p_2^2 + V_2$$

Für $x < 0$ bzw. $x > 0$ gelten jeweils die Gleichungen

$$i\hbar\partial_t\psi_1(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_1(x, t) + V_1\psi_1(x, t)$$

$$i\hbar\partial_t\psi_2(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_2(x, t) + V_2\psi_2(x, t)$$

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

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

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

Operatoren

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

Matrizen

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

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

Jede Matrix

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

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

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

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

Beispiele für Operatoren

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

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

- Multiplikations-Operator

Die Vorschrift

$$f_\nu(x) \rightarrow x^2 f_\nu(x)$$

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

- Differential-Operator Die Vorschrift

$$f_\nu(x) \rightarrow \frac{d}{dx} f_\nu(x)$$

definiert den Differential-Operator $\frac{d}{dx}$, falls $f_\nu \in C^1$ (d.h. die Menge der 1-mal stetig differenzierbaren Funktionen). Auch hier stimmt die Bildmenge nicht notwendigerweise mit der Urbildmenge C^1 überein!

- Komplexe-Konjugation

Die Vorschrift

$$f_\nu(x) \rightarrow f_\nu^*(x)$$

definiert den Operator der Komplexe Konjugation K.

Anmerkungen

1. Definitions- und Wertebereich

Diese Beispiele zeigen, daß es bei einem Operator wesentlich ist, die zugehörige

- Urbild-Menge = Definitionsbereich
- Bild-Menge = Wertebereich
anzugeben.

2. Lineare Operatoren

Der Matrix-Operator \mathbf{A} ist ein linearer Operator. Mit

$$\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)} \in \mathbb{R}^2, \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}, \quad \lambda_1 \mathbf{x}^{(1)} + \lambda_2 \mathbf{x}^{(2)} \in \mathbb{R}^2$$

gilt

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

Der Differential-Operator ist gleichfalls linear. Mit

$$f_1(x), f_2(x) \in C^1, \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$$

gilt

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

3. Antilineare Operatoren

Andererseits gilt für die komplexe Konjugation \mathbf{K} :

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

d.h. \mathbf{K} ist nicht linear. Man nennt \mathbf{K} antilinear.

4. Vertauschungsrelationen

Operatoren vertauschen im allgemeinen nicht miteinander. Seien z.B. \mathbf{A}_1 und \mathbf{A}_2 zwei Matrizen, so gilt i.a.

$$\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{A}_2 \neq \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{A}_1, \quad [\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2] \equiv \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{A}_2 - \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{A}_1 \neq 0$$

Man nennt $[\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2]$ den Kommutator von \mathbf{A}_1 mit \mathbf{A}_2 . Ferner hat man

$$\frac{d}{dx} (x f(x)) = f(x) + x \left(\frac{d}{dx} f(x) \right), \quad \frac{d}{dx} (x f(x)) - x \left(\frac{d}{dx} f(x) \right) = f(x)$$

Das bedeutet

$$\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx} = \left[\frac{d}{dx}, x \right] = \mathbf{1}$$

wobei $\mathbf{1}$ der Identitätsoperator (die Einheitsmatrix) ist.

5. Skalarprodukt

In jedem komplex-wertigen Vektorraum mit

$$\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathcal{C}^N, \quad \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N), \quad \mathbf{y} = (y_1, \dots, y_N)$$

läßt sich das Skalarprodukt

$$(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv \sum_i x_i^* y_i, \quad (\mathbf{x}, \mathbf{x}) = \sum_i x_i^* x_i \equiv |\mathbf{x}|^2$$

definieren. Man bezeichnet $|\mathbf{x}|$ als die Norm des Vektors \mathbf{x} . Sei A eine $N \times N$ matrix, dann gilt

$$(\mathbf{x}, A\mathbf{y}) = \sum_i x_i^* A_{ij} y_i$$

Das Korrespondenzprinzip

Ortsoperators

Der lineare Multiplikations-Operatoren

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

wird Ortsoperator genannt.

Impulsoperator

Der linearen Differential-Operator

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

wird Impulsoperator genannt.

Linearität des Schrödinger-Operators

Der Schrödinger-Operator

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

ist ein linearer Operator im Raum der Wellenfunktionen $\psi(\vec{x}, t)$. Er ist mit

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

eine Funktion des Orts- und des Impulsoperators.

Vertauschungs-Relationen

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

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

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

Hamilton-Operator

Der Schrödinger Operator ist eine Funktion von Impuls und Ort, genau wie die Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik. Daher wird er auch Hamilton-Operator genannt.

Korrespondenzprinzip

Der Übergang von der Hamilton-Mechanik zur Quantenmechanik bezeichnet man auch als Quantisierung. Dabei geht man von den "kanonisch konjugierten" Variablen q_i und p_i (Ort und Impuls) der Hamilton-Mechanik aus. Es gelten die folgende Äquivalenzen:

Mechanik

Phasenraum

$$A(q_i, p_i)$$

Quantenmechanik

Hilbertraum

Operator \hat{A}

Hamiltonfunktion H Hamiltonoperator \hat{H}

q_i, p_i Operatoren \hat{q}_i, \hat{p}_i

$\{A, B\}$ Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

$$\{q_i, p_j\} = 0, [\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

$$8. \quad \frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\} \quad i\hbar \frac{d\hat{A}}{dt} = i\hbar \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + [\hat{A}, \hat{H}]$$

Dabei bezeichnet

$$\{\varphi, \psi\} = \sum_i \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q_i} \frac{\partial \psi}{\partial p_i} - \frac{\partial \varphi}{\partial p_i} \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \right)$$

die Poisson-Klammer $\{\varphi, \psi\}$. Die obrige Tabelle beschreibt das sogenannte "Korrespondenzprinzip". Insbesondere sieht man aus Punkt 7. und 8., dass der klassische Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ erfüllt ist.

Zur Interpretation der Wellenfunktion

Es sei klassisch $E = \frac{1}{2}\vec{p}^2 + V_0$, mit $V_0 = \text{const.}$ Da die Normierung der Energie (d.h. V_0) willkürlich ist, kann die Frequenz $\omega = E/\hbar$ selbst keine physikalische Bedeutung haben, wohl aber Differenzen, wie $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$.

Wahrscheinlichkeitsdichte

Die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ ist folgendermaßen zu verstehen

Die Größe

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

ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Wahrscheinlichkeit $w(G, t)$ ein Teilchen zur Zeit t im Gebiet $G \subset \mathbb{R}^3$ zu finden, ist entsprechend durch

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

gegeben.

Normierung

Da das Teilchen irgendwo sein muß, muss die Wellenfunktion normiert sein:

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

Dies ist eine zusätzliche Bedingung an die Lösungen der Schrödinger-Gleichung: Es sind nur quadratintegrale Lösungen zugelassen,

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

Diese Normierung läßt sich i.A. durch eine einfache Reskalierung der Wellenfunktion erreichen. Falls

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

so ist mit $\psi(\vec{x}, t)$ auch

$$\frac{1}{|N|} \psi(\vec{x}, t)$$

eine Lösung der Schrödinger - Gleichung, da diese linear ist. Also läßt sich durch Umnormierung immer $\int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\psi|^2 = 1$ erreichen.

Normierung von Gauß'schen Wellenpakten

In Abschnitt 1.1.1 haben wir eindimensionale Gauß'sche Wellenpakete behandelt. In drei Dimensionen gilt analog:

$$\psi_G(\vec{x}, t) \approx A_G(\vec{x}, t) e^{-i(\omega t - \vec{x} \cdot \vec{k})}, \quad |A_G(\vec{x}, t=0)|^2 = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^3 e^{-\vec{x}^2/(2\alpha)}$$

wenn wir uns für die Normierung zunächst auf $t = 0$ beschränken. Aus $\int dy e^{-y^2/(2\alpha)} = \sqrt{2\pi\alpha}$ folgt

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

für die Norm. Demnach erhält man

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

für das normierte Wellenpaket, mit

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

Für allgemeine Zeiten t folgt die Normierung aus der Kontinuitätsgleichung.

Kontinuitätsgleichung

Falls die Schrödinger-Gleichung physikalisch sinnvoll sein soll, dann muss die Normierung der Wellenfunktion eine Konstante der Bewegung sein. Aus

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

muss

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

für alle Zeiten folgern.

Kontinuitätsgleichung

Zunächst gilt

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

Die Schrödinger-Gleichung für ψ und für ψ^* ergibt:

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

da das Potential V reell ist. Hieraus folgt

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

Nun gilt allgemein

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

so daß wir mit der Definition

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

für die Wahrscheinlichkeits-Strome-Dichte \vec{s} die Kontinuitätsgleichung

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

erhalten, mit

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

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

Es gilt also:

Reelle Wellenfunktionen können keinen Strom transportieren.

Kontinuitätsgleichungen gibt es überall dann in der Physik, wenn es dynamische Erhaltungsgrößen gibt, wie die Anzahl Teilen oder, wie hier, die Normierung.³

Erhaltung der Normierung

Aus der Kontinuitätsgleichung folgt die Erhaltung der Normierung. Bezeichnen wir mit $K(a)$ eine Vollkugel vom Radius a und mit $\partial K(a)$ ihre Oberfläche, so erhalten wir unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung und des Gauß'schen Satzes:⁴

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

wobei $d^2\vec{f}$ das gerichtete Oberflächenelement ist. Wir transformieren auf Kugelkoordinaten:

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

Die Normierbarkeit $\int_{\mathbb{R}^3} d^3x w(\vec{x}, t) < \infty$ ist gewährleistet, falls

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \int d\Omega w(\vec{x}, t) \sim \frac{1}{|\vec{x}|^{3+\epsilon}}, \quad \epsilon > 0$$

bzw.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |\psi(\vec{x}, t)| \sim \frac{1}{|\vec{x}|^{3/2+\epsilon}}$$

Hieraus folgt⁵

$$|\text{grad } \psi| \sim \frac{1}{|\vec{x}|^{3/2+\epsilon}}, \quad |\vec{s}(\vec{x}, t)| \sim \frac{1}{r^{3+\epsilon}}$$

Das heißt wiederum

¹³ Die allgemeine Form ist $\dot{\rho} + \nabla \cdot \vec{j} = 0$, mit (Teilchen-) Dichte $\rho = \rho(\vec{x}, t)$ und Stromdichte $\vec{j} = \vec{j}(\vec{x}, t)$.

⁴ Nach dem Satz von Gauss ist das Integral über ein gegebenes Volumen von der Divergenz $\nabla \cdot \vec{s}$ eines Vektorfelds gleich dem Integral über die entsprechende Oberfläche vom Vektorfeld \vec{s} selbst.

⁵ Für den rotations-symmetrischen Fall hat man $\psi = 1/|\vec{x}|^\alpha$, mit $\text{grad } \psi = -\vec{x}/|\vec{x}|^{\alpha+1}$, also $|\text{grad } \psi| = 1/|\vec{x}|^\alpha$, was aus $|\vec{x}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ folgt.

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

und somit

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

was es zu beweisen galt

Gauß'sches Wellenpaket

Für ein Gauß'sches Wellenpaket ⁶

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

erhält man

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

für die Wahrscheinlichkeits-Stromdichte $\vec{s} = (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \hbar / (2mi)$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte wird also mit der Gruppengeschwindigkeit \vec{v}_g transportiert.

- Reelle Faktoren, wie $\exp(-\vec{x}^2/(4\alpha))$, tragen nicht zur Stromdichte bei.
- Der Zusammenhang
-Stromdichte ist gleich Geschwindigkeit mal Teilchendichte gilt allgemein. ⁷

Impulsraum

Für eine ebene Welle

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

hat die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(\vec{x}, t)$ und die Stromdichte $\vec{s}(\vec{x}, t)$ die Form

$$w(\vec{x}, t) = |A|^2 = \text{const.}$$

$$\vec{s}(\vec{x}, t) = \frac{\vec{p}}{m} |A|^2$$

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

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

Ebene Wellen erstrecken sich bis ins Unendliche. Mehr hierzu später.

¹⁶ Zur Erinnerung, die normierte Normalverteilung ist $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$

⁷ Die elektrische Stromdichte in einem Draht ist durch $\vec{j} = q\vec{v}\rho$ gegeben, wobei q, \vec{v}, ρ Ladung, Geschwindigkeit, Dichte der Elektronen sind.

Fourierintegrale

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

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

Die Umkehr-Funktion ist

$$\tilde{\psi}(\vec{k}, t) := \int d^3x \psi(\vec{x}, t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

denn

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) &= \int d^3x e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \tilde{\psi}(\vec{k}', t) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{x}} \\ &= \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \underbrace{\int d^3x e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{x}}}_{(2\pi)^3 \delta(\vec{k}-\vec{k}')} \tilde{\psi}(\vec{k}', t) \end{aligned}$$

wobei sich $\int d^3x e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} = (2\pi)^3 \delta(\vec{q})$ durch einen Grenzübergang beweisen lässt.⁸

Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum

Setzen wir die Fourierdarstellung für $\psi(\vec{x}, t)$ in die Normierungsbedingung

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

ein, so erhalten wir

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

also

$$1 = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) \tilde{\psi}^*(\vec{k}, t)$$

Damit kann man, analog zu $w(\vec{x}, t)$, die Grösse

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

als Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum interpretieren.

Bemerkung: $\tilde{w}(\vec{k}, t)$ ist nicht die Fourier-Transformierte von $w(\vec{x}, t)$.

¹⁸ Man betrachte den Limes $\epsilon \rightarrow 0$ von $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-iqx - \epsilon|x|} = 2\epsilon / (q^2 + \epsilon^2)$, welches zu $2\pi\delta(q)$ wird.

Erwartungswerte

Es seien a_1, a_2, \dots die möglichen Meßwerte einer Größe A . Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung den Wert a_ν zu finden, sei w_ν , wobei $\sum_\nu w_\nu = 1$. Dann definiert man als Mittel- bzw. Erwartungswert von A die Zahl

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle = \sum_{\nu=1} a_\nu w_\nu$$

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

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

Impulsoperator

Der Erwartungswert des Impulsoperators ist via

$$\langle \vec{\mathbf{P}} \rangle = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar \vec{k} \tilde{w}(\vec{k}, t) = \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \left(\frac{\hbar \nabla_x}{i} \right) \psi(\vec{x}, t)$$

sowohl im Impuls- wie im Ortsraum definiert, denn

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mathbf{P}} \rangle &= \int d^3x \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \tilde{\psi}^*(\vec{k}', t) e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{x} \left(\frac{\hbar \nabla_x}{i} \right)} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \\ &= \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar \vec{k} \underbrace{\int d^3x e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{x}}}_{(2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}')} \tilde{\psi}^*(\vec{k}', t) \tilde{\psi}(\vec{k}, t) \end{aligned}$$

Allgemeine Basis

Allgemein können wir im Funktionenraum eine orthogonal Basis $\varphi_\nu(\vec{x})$ wählen, so dass

$$\psi(\vec{x}) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{x}), \quad \int d^3x \varphi_n^*(\vec{x}) \varphi_m(\vec{x}) = \delta_{n,m}$$

Beispiele für die $\varphi_n(\vec{x})$ sind ebene Wellen und Kugelfunktionen, später Näheres hierzu. Der Erwartungswert \bar{A} lässt sich dann als

$$\bar{A} = \sum_\nu a_\nu w_\nu = \sum_\nu a_\nu |c_\nu|^2$$

schreiben, denn c_ν^2 entspricht der Wahrscheinlichkeit das Teilchen $\psi(\vec{x})$ im Zustand $\varphi_\nu(\vec{x})$ zu finden. Die Voraussetzung für diese Beziehung ist allerdings, dass die nicht-diagonalen Matrixelemente $\int d^3x \varphi_n^*(\vec{x}) A \varphi_m(\vec{x})$ verschwinden, also für $n \neq m$. Auch hierzu Näheres später.

Schwankungsquadrate

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

Hat A die Meßwerte a_1, a_2, \dots und den Mittelwert $\langle A \rangle$, so definiert man als mittleres Schwankungsquadrat $(\Delta A)^2$, $\Delta A = \sqrt{(\Delta A)^2}$ die Größe

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

Das ist der übliche Ausdruck für die Varianz.

Heisenberg'sche Unschärfe-Relation

Zwischen der Varianz des Impulses und des Ortes, Δp_j und Δx_j , besteht die Heisenberg'sche Unschärfe-Relation,

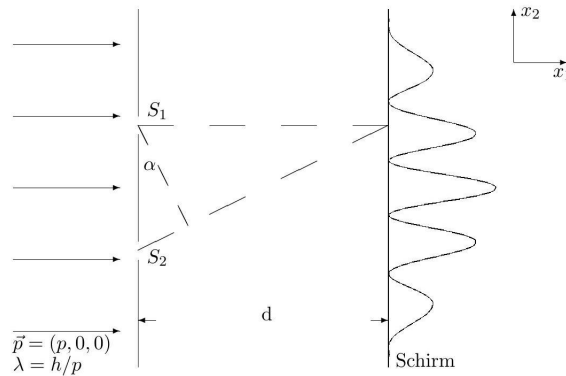
$$(\Delta x_j) \cdot (\Delta p_j) \geq \frac{1}{2} \hbar$$

welche wir später allg. beweisen werden. Bei einem quantenmechanischen System lassen sich Orts- und Impulsvariable also nie gleichzeitig beliebig scharf messen. Dem Produkt der Unschärfen ist durch die Relation $(\Delta x_j) \cdot (\Delta p_j) \geq \hbar/2$ eine untere Schranke gesetzt.

Beugung und Interferenz

Doppelspaltexperiment

Wir betrachten nun die Interpretation eines Experiments, bei welchem ein monochromatischer Elektronenstrahl auf zwei Spalten auftritt:



Von links fällt eine ebene Welle mit Frequenz $\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{1}{2m} p^2 \right)$ und Wellenvektor $\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \vec{p}$ auf eine Blende mit den Spalten S_1 und S_2 , die sich im Abstand a voneinander befinden. Die Spalten sind kohärente Quellen für die Kugelwellen ⁹

$$A_1 \frac{e^{-i(\omega t - k|\vec{x} - \vec{a}/2|)}}{|\vec{x} - \vec{a}/2|}, \quad A_2 \frac{e^{-i(\omega t - k|\vec{x} + \vec{a}/2|)}}{|\vec{x} + \vec{a}/2|}, \quad k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

die sich hinter der Blende überlagern:

$$\psi(\vec{x}, t) = A_1 \frac{e^{-i(\omega t - k|\vec{x} - \vec{a}/2|)}}{|\vec{x} - \vec{a}/2|} + A_2 \frac{e^{-i(\omega t - k|\vec{x} + \vec{a}/2|)}}{|\vec{x} + \vec{a}/2|}$$

Die zugehörige Intensität (unnormierte Wahrscheinlichkeitsdichte) ist

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2 = \frac{|A_1|^2}{(\vec{x} - \vec{a}/2)^2} + \frac{|A_2|^2}{(\vec{x} + \vec{a}/2)^2} + \Re e \left(\frac{2A_1 A_2^* e^{ik(|\vec{x} - \vec{a}/2| - |\vec{x} + \vec{a}/2|)}}{|\vec{x} - \vec{a}/2| |\vec{x} + \vec{a}/2|} \right)$$

Der letzte Term ist für die Interferenzen auf dem Schirm verantwortlich, welche als Funktion der Gangdifferenz $\Delta x = |\vec{x} - \vec{a}/2| - |\vec{x} + \vec{a}/2|$ auftreten. Letzter lässt sich via $\Delta x = a \sin \alpha$ durch den Winkel α (siehe Abbildung) ausdrücken.

Wellen-Bild

Die Interferenz-Maxima treten beim Doppelspaltexperiment auf wenn die Gangdifferenz Δx ein Vielfaches der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ ist, also wenn

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

gilt. Die Abstände der Maxima betragen auf dem Schirm

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

Hält man einen Spalt zu, so verschwindet das zugehörige A_i und ebenso das Interferenzbild.

Ein-Teilchen Interferenz

Die Interferenz verschwindet nicht, wenn man die Intensität des einfallenden Elektronenstrahl so stark verringert, daß immer nur ein einziges Elektron gleichzeitig in der Apparatur ist. Für eine genügende Statistik ist die Messung dann natürlich viele Male zu wiederholen.

Einzelne Elektronen interferieren mit sich selber.

Dies ist für alle Materiewellen der Fall. Da Elementarteilchen vom selben Typus ununterscheidbar sind, ist diese Aussage für den Viel-Teilchen Fall zu spezifizieren.

¹⁹ Für die Theorie von Kugelwellen verweisen wir auf die Elektrodynamik.

Ehrenfest Theorem

Hermitisch konjugierte Operatoren

Mit A^\dagger bezeichnet man den zu A hermitisch konjugierten Operator. In Matrix Notation transponiert man die Matrix und nimmt dann die komplex-konjugierte Werte

$$A \doteq A_{ij}, \quad (A^\dagger)_{ij} = A_{ji}^*$$

Es folgt

$$(A\psi)^* = \psi^* A^\dagger$$

was sich in Matrix-Notation mit $\psi = (\psi_1, \psi_2, \dots)$ einfach nachvollziehen lässt:

$$(A\psi)_i = \sum_k A_{ik} \psi_k, \quad ((A\psi)^*)_i = \sum_k A_{ik}^* \psi_k^* = \sum_k (A^\dagger)_{ki} \psi_k^* = (\psi^* A^\dagger)_i$$

q.e.d. Angewandt auf die Schrödinger-Gleichung folgt

$$i\hbar \dot{\psi} = H\psi, \quad -i\hbar \dot{\psi}^* = \psi^* H^\dagger = \psi^* H$$

letzteres da der Hamilton-Operator symmetrisch und reel ist, und damit selbst-adjungiert, d.h. es gilt $H = H^\dagger$.

Bewegungsgleichung für Erwartungswerte

Die zeitliche Entwicklung von eines Erwartungswerts $\langle A \rangle$ ist durch

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \int d^3x \psi^* A \psi = \int d^3x \psi^* A (H\psi) - \int d^3x (\psi^* H) A \psi$$

gegeben. Für den ersten Term haben wir die Schrödinger Gleichung $i\hbar \dot{\psi} = H\psi$ verwendet, und im zweiten Term die komplex-konjugierte Schrödinger Gleichung $-i\hbar \dot{\psi}^* = \psi^* H$. Hier haben wir angenommen, dass der Operator A selber nicht explizit von der Zeit abhängt. Sollte das der Fall sein, ergibt sich insgesamt

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

was man als Ehrenfest Theorem bezeichnet. Den Kommutator $[A, H] = AH - HA$ hatten wir bereits eingeführt.

Quasiklassische Bewegung

Wir wenden das Ehrenfest Theorem auf den Impuls- und den Orts-Operator an. Für ein Teilchen in einem Zeit-unabhängigen Potential $V(x)$ gilt

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad [p, H] = [p, V(x)], \quad [x, H] = [x, p^2] / 2m$$

da Operatoren mit sich selber vertauschen. Der erste Term ergibt

$$[p, H] = \frac{\hbar}{i} (\nabla_x V(x) - V(x) \nabla_x) = \frac{\hbar}{i} V'$$

während wir den zweiten Term mit Hilfe von $[x, p] = i\hbar$ zu

$$[x, p^2] = xp^2 - p^2x = (xp - px + px)p - p^2x = i\hbar p + p[x, p] = 2i\hbar p$$

umformen. In das Ehrenfest Theorem eingesetzt finden wir

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle p \rangle = \frac{\hbar}{i} \langle V' \rangle, \quad i\hbar \frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i\hbar}{m} \langle p \rangle$$

was zusammen

$$m \frac{d}{dt} \langle x \rangle = \langle p \rangle \quad \frac{d}{dt} \langle p \rangle = - \langle V' \rangle$$

ergibt. Die Erwartungswerte von Operatoren gehorchen also den klassischen Bewegungsgleichungen. Dieses ist allerdings nicht verwunderlich, da die Schrödinger-Gleichung dem Korrespondenzprinzip genügt.

3 Eindimensionale Systeme

Stationäre Schrödinger-Gleichung

Separation der Variablen

Ist das Potential $V(\vec{x})$ von der Zeit t unabhängig, so kann man für die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung $i\hbar\dot{\psi}(\vec{x}, t) = H\psi(\vec{x}, t)$ nach Lösungen der Form

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

suchen (Separation der Variablen). Dies führt zu

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

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

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

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

$$i\hbar \frac{1}{\sigma(t)} \frac{d\sigma(t)}{dt} = E = \text{const}$$

gelten, d.h.

$$\sigma(t) = Ce^{-iEt/\hbar}, \quad C = \text{const.}$$

und

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

Dies ist die zeitunabhängige oder stationäre Schrödinger-Gleichung. Die stationäre Schrödinger-Gleichung hat die Form einer Eigenwert-Gleichung.

Eigenwerte und Eigenfunktionen

Sei \mathbf{A} eine $n \times n$ Matrix in einem n -dimensionalen Vektorraum, und \vec{v} ein n dimensionaler Vektor mit der Eigenschaft

$$\mathbf{A}\vec{v} = a\vec{v}, \quad a \in \mathbb{R}$$

so ist a ein Eigenwert von \mathbf{A} und \vec{v} ein Eigenvektor von \mathbf{A} zum Eigenwert a : $\vec{v} = \vec{v}_a$. Analog ist mit

$$u(\vec{x}) = u_E(\vec{x}), \quad \mathbf{H}u_E(\vec{x}) = Eu_E(\vec{x})$$

$u(\vec{x})$ eine Eigenfunktion des Schrödinger-Operators \mathbf{H} , hier zum Eigenwert E .

Überlagerung zweier Lösungen

Seien $\psi_j(\vec{x}, t) = \sigma_j(t)u_{E_j}(\vec{x})$ zwei Lösungen der Schrödinger-Gleichung, mit

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

so ist auch jede linear Superposition von ψ_1 und ψ_2 eine Lösung. Das heisst, es gilt

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H}\psi(\vec{x}, t), \quad \psi(\vec{x}, t) = \alpha_1\psi_1(\vec{x}, t) + \alpha_2\psi_2(\vec{x}, t),$$

mit konstanten α_j .

Eigenwert-Spektren

Die Eigenwerte des Hamilton-Operators können diskret oder kontinuierlich sein:

$$\begin{aligned} -\infty < E_1, \dots, E_\nu, \dots & \text{ diskrete Eigenwerte,} \\ \{-\infty < E < \infty\} & \text{ kontinuierlich verteilte Eigenwerte.} \end{aligned}$$

Wegen der Linearität der Schrödinger-Gleichung sind beliebige Überlagerungen

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

der orthonormierten Eigenfunktionen $u_{E_\nu}(\vec{x})$ und $u_E(\vec{x})$ wiederum Lösungen von \mathbf{H} , mit $C_\nu \in \mathcal{C}$ und $C(E) \in \mathcal{C}$ und der Bedingung für die Normierung der Wellefunktion,

$$\sum_{\nu} |C_\nu|^2 + \int dE |C(E)|^2 = 1$$

Man beachte, dass die Energie unten beschränkt sein muss, da das System sonst nicht stabil ist: $E \geq B > -\infty$.

Eigenfunktionen des Impulsoperators

Als Beispiel betrachten wir die Eigenfunktionen $e_p(x)$ des Impulsoperators $\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ zum reellen Eigenwert p :

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

Die Eigenlösungen sind offenbar $e_p(x) = C e^{ipx/\hbar}$, mit $C = \text{const.}$, also ebene Wellen.

Eindimensionale Potentialstufe

Wir betrachten das eindimensionale Potential

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

Die zugehörige zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zum Eigenwerte E lautet

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

Stetigkeits-Bedingungen am Potentialsprung

Das Potential springt bei $x = 0$ um V_0 . Dahe stellt sich die Frage, ob die Wellenfunktion auch Diskontinuitäten aufweist. Aus

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

folgt, daß bei stetigem $u(x)$ die zweite Ableitung von u (linke Seite) bei $x = 0$ einen endlichen Sprung um $2mV_0/\hbar^2 u(0)$ macht.

Die erste Ableitung du/dx ist dagegen stetig:

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

da der Integrand endlich ist und das Integrationsintervall gegen Null tendiert.

Die Anschlussbedingung für $x = 0$ ist also: $u(x)$ und $u'(x)$ sind stetig. Allgemein spricht man auch von Randbedingungen.

Streuzustände

Wenn das Potential konstant ist, $V = 0$ oder $V = V_0$, wird die stationäre-Schrödinger Gleichung durch ebene Wellen gelöst:

$$u(x) = e^{\pm ikx}, \quad \frac{(\hbar k)^2}{2m} = E - V$$

modulo einer Normierungskonstanten. Dabei entspricht $+k$ und $-k$ links-, bzw. rechtslaufenden Wellen.

Einlaufende und reflektierte Welle

Wir betrachten $E > V_0$, die Eigenenergie des Zustandes ist also größer als die Potentialstufe. Klassisch würde ein von links einfallendes Elektron daher einfach durchlaufen. Um festzustellen, ob dies auch quantenmechanisch der Fall ist, gehen wir von der allgemeinen Lösung aus. D.h. wir betrachten $x \leq 0$ und

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

also eine allgemeine Superposition von einlaufender und reflektierte Welle. Zur einlaufenden Welle ($+k$) wird die rücklaufende Welle ($-k$) mit Amplitude R zugemischt. Der entsprechende Teilchenfluss (die Wahrscheinlichkeits-Stromdichte) ist

$$s(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left(u^* \frac{du}{dx} - u \frac{du^*}{dx} \right), \quad s_- = \frac{\hbar k}{m} (1 - |R|^2)$$

da sich die Mischterme gegenseitig aufheben.

- e^{ikx} beschreibt eine von links einfallende Welle mit Fluss $\hbar k/m > 0$
- Re^{-ikx} beschreibt eine an der Stufe reflektierte Welle mit Fluss $-|R|^2 \hbar k/m$.

Die Anschlussbedingung bei $x = 0$ bestimmt dabei R .

Transmitierte Welle

Die Lösung für $x \geq 0$ lautet

$$x \geq 0 : \quad u(x) = Te^{iqx}, \quad q = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}, \quad s_+ = \frac{\hbar q}{m} |T|^2$$

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

Welle	Fluss	Interpretation
e^{ikx}	$\hbar k/m$	Einlaufende Welle
Re^{-ikx}	$- R ^2 \hbar k/m$	R : Reflektions-Koeffizient
Te^{iqx}	$ T ^2 \hbar q/m$	T : Transmissions-Koeffizient

Stetigkeitsbedingungen

$u(x)$ ist bei $x = 0$ nur dann stetig wenn

$$1 + R = T$$

erfüllt ist. Analog ist die Ableitung du/dx bei $x = 0$ stetig falls

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

gilt. Zusammen folgt

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

Damit sind R und T als Funktionen von E und V_0 bekannt.

Teilchenstromerhaltung

Man rechnet unmittelbar nach, dass

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

gilt. Damit ist $s(x)$ ebenfalls bei $x = 0$ stetig. Das war zu erwarten, da der Teilchenstrom aufgrund der Kontinuitätsgleichung erhalten ist.

Im Gegensatz zur klassischen Mechanik, für die für $E > V_0$ kein Teilchen an der Potentialstufe reflektiert würde, wird in der Quantenmechanik ein endlicher Bruchteil, $|R|^2$, des Elektrons reflektiert.

Reflektierte Zustände

Wir betrachten nun $E < V_0$. Für $x \leq 0$ ist die allgemeine Lösung durch

$$x \leq 0: \quad u(x) = A_1 \sin kx + B_1 \cos kx, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

gegeben, für $x \geq 0$ analog durch

$$x \geq 0: \quad u(x) = A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x}, \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}$$

Aus physikalischen Gründen (Normierbarkeit) kann $u(x)$ für $x > 0$ nicht beliebig groß werden, woraus $B_2 = 0$ folgt.

Stetigkeitsbedingungen

Die Bedingung der Stetigkeit von $u(x)$ und von du/dx für $x = 0$ ergibt

$$A_2 = B_1, \quad A_1 k = -A_2,$$

woraus

$$\begin{aligned} x \leq 0: \quad u(x) &= A_1 \left(\sin kx - \frac{k}{\kappa} \cos kx \right) \\ x \geq 0: \quad u(x) &= -A_1 \frac{k}{\kappa} e^{-\kappa x} \end{aligned}$$

folgt.

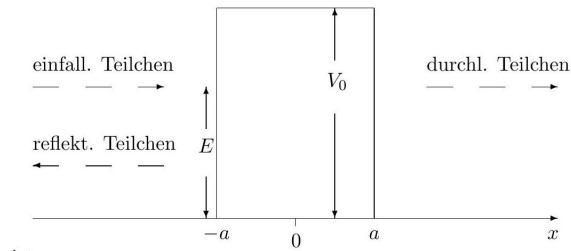
Bemerkungen

- Es ist überall $s(x) = 0$. Stehende Wellen transportieren keine Teilchen.
- Im Gegensatz zum klassischen Fall dringt ein Bruchteil der Teilchen auch in das "verbotene" Gebiet $x > 0$ ein. Im klassisch verbotenen Bereich fällt die Teilchendichte $|u(x)|^2$ exponentiell ab, mit der Eindringtiefe

$$\lambda = \frac{1}{2\kappa} = \frac{\hbar/2}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

Diese Phänomene werden an allen Grenzflächen beobachtet, sie sind u.A. in der Halbleiterphysik von Bedeutung.

Potentialbarriere



Das Potential ist:

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

Wellenfunktion

Wir nehmen an, dass von links Teilchen mit der Energie $E < V_0$ einfallen und zum Teil reflektiert werden. Von rechts sollen keine Teilchen einfallen. Wir haben somit

$$\begin{aligned} x < -a : u(x) &= e^{ikx} + Re^{-ikx} \\ -a < x < a : u(x) &= Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x} \\ x > a : u(x) &= Te^{ikx}. \end{aligned}$$

Stetigkeitsbedingungen

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

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

Aus den beiden ersten Gleichungen ergibt sich

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

durch Addition und Subtraktion; ebenso aus den beiden letzten Gleichungen:

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

Die Quotienten führen zu

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

Mit $\rho = k/\kappa$ erhalten wir hieraus

$$\left[(1 + \rho^2) e^{-2ika} + R(1 + i\rho)^2\right] e^{-2\kappa a} = \left[(1 + \rho^2) e^{-2ika} + R(1 - i\rho)^2\right] e^{2\kappa a}$$

oder

$$(1 + \rho^2) e^{-2ika} \sinh(2\kappa a) = R \left[(1 + 2i\rho - \rho^2) e^{-2\kappa a} - (1 - 2i\rho - \rho^2) e^{2\kappa a}\right]$$

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

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

Analog findet man

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

Daraus bekommt man folgende Absolutquadrate:

$$\begin{aligned}
|R|^2 &= \frac{(\kappa^2 + k^2)^2 \sinh^2(2\kappa a)}{(\kappa^2 - k^2)^2 \sinh^2(2\kappa a) + 4\kappa^2 k^2 \cosh^2(2\kappa a)} \\
|T|^2 &= \frac{4\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 - k^2)^2 \sinh^2(2\kappa a) + 4\kappa^2 k^2 \cosh^2(2\kappa a)}
\end{aligned}$$

d.h. $|R|^2 + |T|^2 = 1$, denn $\cosh^2 - \sinh^2 = 1$.

Tunneleffekt

Obwohl $E < V_0$ können Teilchen durch die Barriere tunneln, wobei vor allem die Größe

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

für den Bruchteil der durchlaufenden Elektronen verantwortlich ist.

Klassischer Grenzfall

Wir betrachten nun den Fall kleiner Tunnelwahrscheinlichkeit, also z.B. $E \ll V_0$ oder allg.

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

d.h.

$$|T|^2 \approx \frac{(4\kappa k)^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-4\kappa a} \quad \kappa a = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2ma^2(V_0 - E)}$$

Wir bemerken, daß im klassischen Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ das Produkt κa divergiert, mit $\kappa a \rightarrow \infty$, die Tunnelrate ist daher exponentiell unterdrückt.

Allgemeine Tunnelbarriere

Ein allgemeines Tunnelpotential $V(x)$ kann man näherungsweise im klassischen Grenzfall behandeln. Dafür berücksichtigt man in obiger Formel nur die Exponentialfunktion, womit die Transmissionskoeffizienten näherungsweise multiplikativ sind. Teilen wir die Barriere in kleine Abschnitte, $a = a_1 + a_2 + \dots$, dann gilt für die zugehörigen Transmissionskoeffizienten

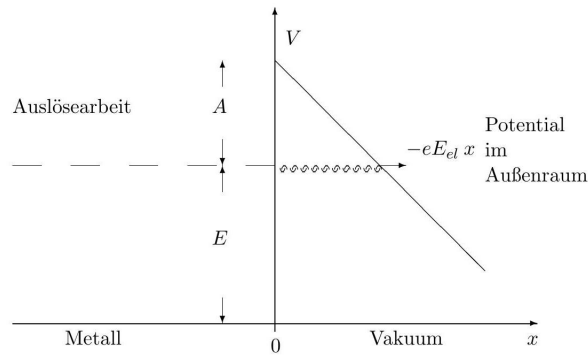
$$|T_a|^2 \approx |T_{a_1}|^2 \cdot |T_{a_2}|^2 \cdot \dots$$

(Multiplikationssatz der Wahrscheinlichkeiten).

Approximiert man einen kontinuierlichen Potentialberg $V(x)$ durch immer kleinere Stufen der Dicke a_i , so erhält man, abgesehen von einem Normierungsfaktor,

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

Der Tunneleffekt ist ein wichtiges physikalisches Phänomen. Er ist z.B. für den Kernzerfall sowie für die kalte Emission von Elektronen aus einer Metalloberfläche (Kathode) verantwortlich.



Unendlich tiefer Potentialtopf

Wir studieren nun den Potentialverlauf

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

In Kap. 2.2 haben wir gesehen, daß die Wellenfunktion mit Energie $E < V_0$ in der Potentialstufe exponentiell unterdrückt wird. Für den unendlich tiefen Potentialtopf, mit $V_0 \rightarrow \infty$, folgt also dass $u(x) = 0$ für $|x| \geq a$ gilt. Im Topf selbst hat man

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

Keine Lösungen für $E < 0$

Falls $E < 0$ ist, so hat man für $-a < x < a$ die Lösungen

$$u(x) = A_1 e^{\kappa x} + A_2 e^{-\kappa x}, \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} (-2mE)^{\frac{1}{2}}$$

mit denen man die Randbedingungen $u(a) = u(-a) = 0$ jedoch nur mit $A_1 = A_2 = 0$ erfüllen kann. Es gibt also keine Lösungen für das Problem mit $E < 0$.

Lösungen für $E > 0$

Für $E > 0$ gilt

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

für $-a < x < a$, mit den Lösungen

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

Antisymmetrische Lösung

Aus der Randbedingung $\sin(ax) = 0$ für die ungerade (antisymmetrische) Lösung folgt $ka = n\pi$, mit $n = 1, 2, 3, \dots$. Es sind also nur diskrete (bestimmte) Werte von k (und damit der Energie E) mit der Randbedingung verträglich. Die Eigenwerte sind somit quantisiert.

Die zulässigen Energiewerte sind

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

Die Normierung der zugehörigen Eigenfunktionen

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

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

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

Symmetrische Lösung

Für die gerade (symmetrische) Lösung folgt aus $\cos ka = 0$, dass hier $ka = (n + 1/2)\pi$ gilt, wobei n eine ganze Zahl ist. Damit lauten die Eigenwerte

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

Die zugehörigen (normierten) Eigenfunktionen sind

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

Grundzustandsenergie

Der tiefstmögliche Energiewert - die Grundzustandsenergie - ist

$$E_{n=0}^{(+)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

Der niedrigste antisymmetrische Zustand, $u_{n=1}^{(-)}(x)$, hat die eine höhere Energie, $E_{n=1}^{(-)} = 4E_{n=0}^{(+)}$.

Knoten der Wellenfunktion

Die Energien $E_n^{(\pm)}$ sind jeweils um so größer, je größer die Zahl der Nullstellen (Knoten) der zugehörigen Eigenfunktionen $u_n^{(\pm)}(x)$ im Intervall $[-a, +a]$ ist. Je mehr Knoten, desto schneller verändert sich die Wellenfunktion, desto grösser der Gradient, desto grösser damit auch die kinetische Energie.

Die Wellenfunktion $u_{n=0}^{(+)} = a^{-1/2} \cos \pi x / (2a)$ des Grundzustandes hat keine Nullstelle für $|x| < a$.

Orthogonalität

Mittels der Beziehungen

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

erhält man mit $\sigma = \pm$ die Orthogonalitätsbeziehungen

$$\int_{-a}^a dx \left(u_m^{(\sigma)}\right)^*(x) u_n^{(\sigma)}(x) = \delta_{mn}, \quad \int_{-a}^a dx \left(u_m^{(+)}\right)^*(x) u_n^{(-)}(x) = 0$$

Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten $E_n^{(\pm)}$ sind bezüglich des Skalarproduktes

$$(\psi, \phi) = \int dx \psi^*(x) \phi(x)$$

zueinander orthogonal:

$$\left(u_n^{(\gamma)}, u_m^{(\alpha)}\right) = \delta_{n,m} \delta_{\gamma,\delta}, \quad \gamma, \alpha = \pm$$

Das war zu erwarten, da der Hamilton-Operator symmetrisch ist, und symmetrische Matrizen orthogonale Eigenfunktionen haben. Mehr dazu später.

Erwartungswerte

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

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

da der Integrand antisymmetrisch in x ist. Damit reduzieren sich die Schwankungsquadrate zu

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle, \quad (\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle$$

Impulsunschärfe

Mit $\mathbf{H} = \mathbf{P}^2/2m$ und $\mathbf{P}^2 = \hbar \nabla^2/i$ gilt

$$\langle p^2 \rangle_n^{(\pm)} = 2m E_n^{(\pm)} = \int_{-a}^a dx u_n^{(\pm)}(x) \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) u_n^{(\pm)}(x)$$

für die Impulsunschärfe.

Ortsunschärfe

Mit der Substitution $y = \pi x/a$ erhalten wir ferner

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

für das Schwankungsquadrat des Orts-Operators. Da $\sin^2 \alpha = (1 - \cos 2\alpha)/2$, erhält man nach mehrmaliger partieller Integration

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

Orts- und Impulsunschärfe

Für die ungeraden Eigenfunktionen lautet das Gesamtergebnis damit

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

Mit $\cos^2 \alpha = (1 + \cos 2\alpha)/2$ findet man analog

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

für die ungeraden Wellenfunktionen.

Unschärferelationen

Die Unschärferelationen lauten:

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

Minimale Unschärfe

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

$$(\Delta x)_0^{(+)} \cdot (\Delta p)_0^{(+)} = \frac{\hbar}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{4} \pi^2 - \frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.568\hbar > \frac{\hbar}{2}$$

d.h. die allgemeine Heisenberg'sche Unschärferelation $(\Delta \mathbf{P}) \cdot (\Delta \mathbf{Q}) > \hbar/2$ ist erfüllt.

Potentialtopf mit endlicher Tiefe

Es sei

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

Die Lösungen zu positiver Energie erhält man durch analytische Fortsetzung ($\kappa \rightarrow -i\kappa$) der Lösungen für die Potentialbarriere (siehe Kap. 2.3).

Gebundene Zustände

Die Lösungen zu negativen Energien,

$$-V_0 < E < 0$$

entsprechen klassisch gebundenen Zuständen, d.h. für $|x| \gg a$ sollte die Wellenfunktion abfallen. Demnach kommen folgende Lösungen der Schrödinger-Gleichung in Frage:

$$\begin{aligned} x < -a & : & u(x) &= B_- e^{\kappa x} \\ -a < x < +a & : & u(x) &= A_1 \cos qx + A_2 \sin qx \\ x > a & : & u(x) &= B_+ e^{-\kappa x} \end{aligned}$$

mit

$$q = \sqrt{2m(V_0 + E)}/\hbar, \quad \kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$$

Dabei wurde $E = (\hbar\kappa)^2/(2m) = (\hbar q)^2/(2m) - V_0$ verwendet.

Stetigkeitsbedingungen

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

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

Hieraus folgt

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

d.h. A_1 oder A_2 muss verschwinden. Die Lösungen müssen daher vollständig symmetrische oder antisymmetrisch sein,

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

Später werden wir zeigen, daß dies eine Folge der Symmetrieeigenschaften des HamiltonOperators ist, er ist invariant unter der Spiegelung $x \leftrightarrow -x$.

Eigenwertgleichungen

Die Gleichungen

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

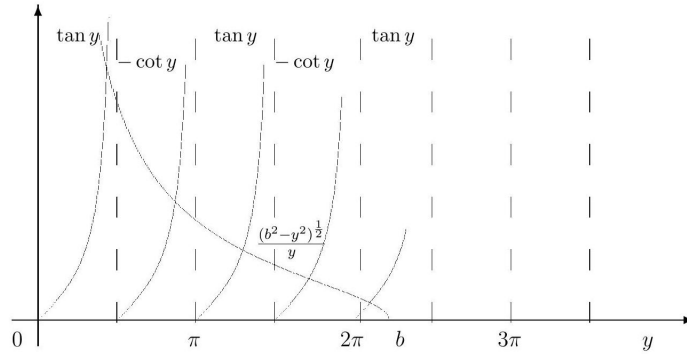
bestimmen die zulässigen Eigenwerte $E^{(+)}$ und $E^{(-)}$. Mit $b^2 = 2mV_0a^2/\hbar^2$, bzw. $y^{(\pm)} = aq^{(\pm)}$, finden wir

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{-E} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{V_0 - \frac{(q\hbar)^2}{2m}} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} - (qa)^2}$$

Die transzendenten Gleichungen

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

bestimmen somit $q^{(\pm)}$ und daher auch die Eigenwerte $E^{(\pm)} = (\hbar q^{(\pm)})^2/(2m) - V_0$. Sie können graphisch gelöst werden.



Dabei divergiert $\tan y = \sin y / \cos y$ ($\cot y = \cos y / \sin y$) bei 2π -Vielfachen von $0(\pi/2)$. Die Anzahl der gebundenen Zustände hängt von dem Wert von $b^2 = 2mV_0a^2/\hbar^2$ ab.

Symmetrische gebundene Zustände

Wie klein b^2 auch sein mag, es gibt immer zumindest einen gebundenen Zustand mit $0 < y^{(+)} < \pi/2$. Dieses Resultat gilt für den hier betrachteten Fall eines 1-dimensionalen Potentialtopfes. Sehr flache 3-dimensionale Potentialtöpfe haben keine gebundenen Zustände.

Antisymmetrische gebundene Zustände

Einen antisymmetrischen Eigenwert $E^{(-)} < 0$ gibt es nur, falls $(b^2 - \pi^2/4)^{1/2} > 0$, d.h. falls

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

Tiefer Topf

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

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

d.h. die Lösungen gehen in die des Topfes mit unendlich hohen Wänden über, siehe Kap. 2.4, mit $b^2 = 2mV_0a^2/\hbar^2$.

Paritätsoperator

Beim Potentialtopf zerfallen die Eigenlösungen des Operators \mathbf{H} in symmetrische und antisymmetrische Funktionen. Dies legt die Einführung eines sogenannten Spiegelungs- oder Paritätsoperators nahe. Wir bezeichnen mit $\mathbf{\Pi}$ den Operator, der eine Funktion $u(x)$ in $u(-x)$ überführt:

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

Eigenzustände

Es gilt:

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

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

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

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

Die Eigenwerte $\lambda = \pm 1$ heißen Paritäten.

Zerlegung

Man kann jede Funktion $u(x)$ nach Eigenfunktionen von $\mathbf{\Pi}$ zerlegen :

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

Symmetrien

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

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

Man bezeichnet allg. einen Operator $\mathbf{\Pi}$, welcher mit dem Hamilton-Operator vertauscht, als eine Symmetrie. Für den Paritätsoperator ist dies der Fall:

$$\mathbf{\Pi}\mathbf{H} - \mathbf{H}\mathbf{\Pi} = [\mathbf{\Pi}, \mathbf{H}] = 0$$

Invarianz der Eigenfunktionen

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

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

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

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

wobei wir im letzten Schritt die Vertauschungrelation $\mathbf{\Pi}\mathbf{H} = \mathbf{H}\mathbf{\Pi}$ verwendet haben. Falls \mathbf{H} mit der Symmetrie $\mathbf{\Pi}$ vertauscht, dann ist mit Ψ somit auch $\mathbf{\Pi}\Psi$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung. Die symmetrisierten (antisymmetrisierten) Funktionen

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

$\Psi^{(\pm)}(x, t)$ genügen also jede für sich der Schrödinger-Gleichung und werden im Laufe der Zeit nicht gemischt. Hieraus folgt direkt, daß jede Eigenfunktion $u(x)$ der stationären Schrödinger-Gleichung nach den Eigenwerten von $\mathbf{\Pi}$ klassifiziert werden kann. Sie muss also gerade oder ungerade in x sein.

Eigenschaften des Paritätsoperators

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

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

Der Paritätsoperator ist hermitisch, $\mathbf{\Pi}^\dagger = \mathbf{\Pi}$. Es gilt

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

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

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

Q.E.D.

Zusammenfassung

Die Betrachtung der Quantenmechanik eindimensionaler Systeme erscheint auf den ersten Blick etwas akademisch. Aus zwei Gründen ist dieses Kapitel jedoch sehr wichtig. Einerseits gibt es gerade durch die moderne Halbleitertechnik physikalische Systeme (Quantendrähte, Quantendots), welche sich eindimensional verhalten und durch die hier entwickelte Theorie in erster Näherung beschrieben werden. Zudem konnten wir anhand der eindimensionalen Systeme einiges von allg. Bedeutung lernen:

1. Die Existenz und Physik von Streuzuständen (Potentialstufe und Potentialbarriere). Sie haben ein kontinuierliches Energiespektrum.
2. Die Physik des Tunneleffekts (Potentialbarriere). Als Funktion des Tunnelpotentials ist die Tunnelrate i.a. exponentiell klein.
3. Die Eigenschaften der Eigenzustände in einem Potential $V(x)$, welches für $|x| \rightarrow \infty$ divergiert (unendlich tiefer Potentialtopf): Alle Eigenenergien sind diskret und durch die Randbedingungen bestimmt. Ein weiteres Beispiel hierzu werden wir später mit dem harmonischen Oszillator kennenlernen.
4. Die Existenz von gebundenen Zuständen für ein Potential $V(x)$, welches für $|x| \rightarrow \infty$ endlich bleibt (endlich tiefer Potentialtopf). Die Randbedingungen bestimmen die erlaubten Quantenzahlen. Gebundene Zustände werden wir beim Wasserstoffatom wiedersehen, die Lösung der Schrödinger-Gleichung erfordert im Falle des Wasserstoffatoms jedoch einen viel höheren mathematischen Aufwand.
5. Am Beispiel des Paritätsoperators haben wir gesehen, daß sich die Lösungen eines Hamiltonoperators nach den Eigenwerten seiner Symmetrieelemente klassifizieren lassen. Von diesem Umstand werden wir bei der Betrachtung des Wasserstoffatoms umfassenden Gebrauch machen.

4 Der harmonische Oszillator

Eigenfunktionen und Eigenwerte

Der klassische harmonische Oszillator wird durch die Hamiltonfunktion

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

beschrieben, welche auch gleichzeitig die Gesamtenergie ist. Daraus ergibt sich nach dem Korrespondenzprinzip der Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{b}{2} x^2$$

für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung $\mathbf{H}u(x) = Eu(x)$.

Randbedingungen

Das Potential $bx^2/2$ wächst monoton mit der Distanz vom Ursprung, womit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|u(x)|^2$ für große $|x|$ gegen Null geht. Gesucht sind damit Lösungen, für die

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

gilt. Es wird sich zeigen, daß nur bestimmte Werte von E mit dieser Bedingung verträglich sind (diskretes Spektrum).

Reskalierung

Mit

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

erhält man

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\beta^2 x^2 - \frac{1}{\beta^2} \frac{d^2 u}{dx^2} \right) \quad \frac{1}{\beta^2} \frac{d^2 u}{dx^2} = (\beta^2 x^2 - \varepsilon) u$$

Eigenzustand für $\varepsilon = 1$

Die reskalierte Gleichung läßt sich zunächst approximativ für sehr große x lösen:

$$\text{Für } \beta^2 x^2 \gg \varepsilon \quad \text{gilt} \quad u''_{\infty} = \beta^4 x^2 u_{\infty}.$$

Eine approximative Lösung ist

$$\begin{aligned} u_{\infty} &= e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} \\ u'_{\infty} &= -\beta^2 x e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} \\ u''_{\infty} &= -\beta^2 e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} + \beta^4 x^2 e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} = \beta^2 (\beta^2 - 1) x^2 u_{\infty} \end{aligned}$$

Falls $\varepsilon = 1$ ist $u_\infty(x)$ somit sogar eine exakte Lösung, mit $E = E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Wir bezeichnen mit $u_0(x)$ die zugehörige normierte Lösung der Schrödinger-Gleichung, mit $(u_0, u_0) = 1$ (Gauss Integral) und

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

Wir werden sehen, dass $u_0(x)$ der Grundzustand ist und $E_0 = \hbar\omega/2$ die Grundzustandsenergie.

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Alle Eigenlösungen und Eigenwerte lassen sich iterativ aus dem Grundzustand $u_0(x)$ berechnen. Dazu betrachten wir Operatoren

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

Man nennt \mathbf{a}^+ und \mathbf{a} Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Sei $u = u(x)$ beliebig, mit $\frac{d}{dx}x - x\frac{d}{dx} = 1$ gilt dann

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

also

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}\mathbf{a}^+ - \mathbf{a}^+\mathbf{a})u &= u \\ \mathbf{a}\mathbf{a}^+ - \mathbf{a}^+\mathbf{a} &= 1 = [\mathbf{a}, \mathbf{a}^+] \end{aligned}$$

Auf- und Absteigeoperatoren genügen daher bosonischen Vertauschungsrelationen, mehr dazu in der Quantenstatistik. Ferner gilt

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

und

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

für Funktionen u_1, u_2 , die im Unendlichen hinreichend stark verschwinden. Damit sind \mathbf{a} und \mathbf{a}^+ konjugierte Operatoren.

Grundzustand

Die Schrödinger-Gleichung läßt sich folgenderweise schreiben:

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

Für normierte Wellenfunktionen $u(x)$ folgt hieraus

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

wobei die Gleichheit dann und nur dann gilt, falls $\mathbf{a} u = 0$ und ebenfalls $\varepsilon = 1$. Also

$$\mathbf{a} u(x) = 0 : \quad \frac{du}{dx} = -\beta^2 x u(x), \quad u(x) = u_0(x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2}$$

Also ist $\varepsilon = 1$, d.h. $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, der kleinstmögliche Eigenwert von \mathbf{H} , und damit die Grundzustandsenergie.

Auf- und Absteigen

Wir betrachten den Kommutator von \mathbf{a} mit dem Hamiltonoperator $H = \hbar\omega (\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + 1/2)$:

$$\mathbf{a} \left(\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \frac{1}{2} \right) = (\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + [\mathbf{a}, \mathbf{a}^+]) \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{a} = (\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + 1) \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{a}$$

also:

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

mit der analogen Rechnung für \mathbf{a}^+ .

Interpretation

Mit $H = \hbar\omega (\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + 1/2) = \hbar\omega\varepsilon/2$ folgern wir somit

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

Ist also u eine Eigenfunktion mit Eigenwert $\hat{\varepsilon}$, so ist damit $\mathbf{a} u$ eine Lösung mit Eigenwert $\hat{\varepsilon} - 2$ und $\mathbf{a}^+ u$ ist eine Eigenfunktion mit Eigenwert $\hat{\varepsilon} + 2$. Entsprechend gehört $\mathbf{a}^m u$ zu $\hat{\varepsilon} - 2m$.

Nun gilt $\varepsilon \geq 1$ (s. oben). D.h. für jeden Eigenwert $\hat{\varepsilon}$ gibt es eine ganze Zahl n , so daß $\mathbf{a}^n u \neq 0$ ist, aber $\mathbf{a}^{n+1} u = 0$. Hieraus folgt $\hat{\varepsilon} - 2n = 1$ bzw. $\mathbf{a}^n u \sim u_0$. Wenn man genügend häufig absteigt erreicht man immer den Grundzustand.

Energiespektrum

Aus der Forderung $\varepsilon \geq 1$ folgt, daß nur die Eigenwerte $\hat{\varepsilon}_n = 2n + 1$ möglich sind, mit $n = 0, 1, \dots$. Mit $E = \hbar\omega\varepsilon/2$ sind die erlaubten Eigenwerte E_n des harmonischen Oszillators entsprechend

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

Eigenfunktionen

Bezeichnet man die Eigenfunktionen mit u_n , so gilt

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

mit einer Normierungskonstante N . Sei u_n normiert, dann ist u_{n+1} ebenfalls normiert falls

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

wobei wir die $\mathbf{a} \mathbf{a}^+ - \mathbf{a}^+ \mathbf{a} = 1$ verwendet haben. Aus der Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{a}^+ \mathbf{a} u_n = n u_n, \quad \mathbf{H} = \hbar\omega \left(\mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \frac{1}{2} \right), \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

folgt schließlich $N^2 = n + 1$. Demnach erhält man

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

Mittels Iteration folgt aus der ersten Gleichung:

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\mathbf{a}^+)^n u_0(x) \quad u_0(x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\beta^2 x^2 / 2}$$

Sämtliche Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators können also iterative durch einfaches differenzieren aus dem Grundzustand gewonnen werden, das Problem ist somit gelöst.

Orthonormalität

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

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

d.h. $(u_{n_2}, u_{n_1}) = 0$ für $n_1 \neq n_2$. Die $u_n(x)$ bilden also ein orthonormales System. Sie sind auch vollständig. Der obige Beweis gilt für beliebige selbst-adjungierte Operatoren, insbesondere für alle Hamilton-Operatoren.

Explizite Form der Eigenfunktionen

Man kann die Eigenfunktionen $u_n(x)$ auch explizit

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

als Funktion der Hermiteschen Polynomen $H_n(y)$ schreiben (hier ohne Beweis). Es gilt

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

Hermiteschen Polynome sind Lösungen der Differentialgleichung

$$H_n''(y) - 2yH_n'(y) + 2nH_n(y) = 0$$

Wir gehen hier nicht weiter auf die Eigenschaften von Hermite Polynome ein. Weit wichtiger werden später die Legendre Polynome sein.

Matrizenmechanik, Operatoren

Anhand vom harmonischen Oscillator diskutieren wir im Folgenden einige allgemeine Konzepte.

Matrizelemente

Sei V^n ein n -dimensionaler Vektorraum mit Elementen $\vec{v} = (v_1, \dots, v_n)$, einer orthonormierten Basis $\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_n$, und einem Skalarprodukt (\vec{v}, \vec{v}) . Eine lineare Abbildung A (Operator A) ist via den Matrixelementen a_{ik} ,

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

definiert:

$$\vec{v} \rightarrow (A\vec{v})_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} v_k, \quad \vec{v} = \sum_k v_k \vec{e}_k$$

Matrizelemente des harmonischen Oszillators

Analog zu endlich-dimensionalen Vektorräumen lassen sich die Matrizelemente von unendlichdimensionalen Matrizen bezüglich einer Basis $\{u_n\}$ ausrechnen, was wir hier für den harmonischen Oszillator nachvollziehen. Dabei interessieren uns die Operatoren \mathbf{a} , \mathbf{a}^+ , \mathbf{Q} , \mathbf{P} und \mathbf{H} . Man hat

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

Ferner ist

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

und daher gilt

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

Es fehlen noch die Matricelemente des Hamilton-Operators,

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

In der Basis der Eigenzustände $\{u_n\}$ ist die Hamiltonmatrix $H_{mn} \equiv (u_m, \mathbf{H}u_n)$ diagonal, was zu erwarten war. Allgemein spricht man von der "Matrizen"-Mechanik des harmonischen Oszillators.

Eigenschaften von Operatoren

Leiteroperatoren

Die Auf- und Absteigeoperatoren \mathbf{a}^+ und \mathbf{a} , die die Eigenwerte von \mathbf{H} um den Betrag $\hbar\omega$ erhöhen, bez. erniedrigen, werden auch Leiter-Operatoren genannt, bzw. Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren. Diese Operatoren spielen in der Physik eine zentrale Rolle, da viele Systeme (Teilchenphysik/Elektrodynamik) auf harmonischen Oszillatoren aufbaut sind.

Adjungierte Operatoren

Sei $B[\varphi] = \{\varphi_\nu, \nu = 1, \dots\}$ ein vollständiges System von Funktionen bezüglich des Skalarproduktes (u_1, u_2) . Ferner sollen alle φ_ν zum Definitionsbereich des Operators A gehören, mit $|A\varphi_\nu| < \infty$.

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

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

für alle φ_ν , so definiert die Zuordnung

$$u \rightarrow u^+ = A^+u$$

den zu A adjungierten Operator A^+ .

In matrix Notation. Aus $A_{\nu\mu} = (\varphi_\nu, A\varphi_\mu)$ und $(A^+\varphi_\nu, \varphi_\mu) = (\varphi_\mu, A^+\varphi_\nu)^*$ folgt

$$(A^+)_{\mu\nu} = (\varphi_\mu, A^+\varphi_\nu) = (A^+\varphi_\nu, \varphi_\mu)^* = (\varphi_\nu, A\varphi_\mu)^* = A_{\nu\mu}^*$$

was wir schon früher gesehen hatten. Ein Beispiel ist

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad A^+ = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix}$$

Selbst-adjungierte Operatoren

Falls

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

so ist **A** selbst-adjungiert.

Selbst-adjungierte Operatoren haben reelle Diagonal-Elemente, wie z.B.

$$A = \begin{pmatrix} a & b + ib' \\ b - ib' & c \end{pmatrix}, \quad a, b, c \text{ reel.}$$

Es gilt $A_{ij} = A_{ji}^*$.

Observable

Alle physikalischen Observablen entsprechen in der Quantenmechanik selbstadjungierte Operatoren, insbesondere auch der Hamilton-Operator H , sowie die Orts- und Impulsoperatoren \vec{x} und \vec{p} . Selbstadjungierte Operatoren haben als symmetrische Matrizen nur reelle Eigenwerte und damit auch reellen Meßwerte. Komplexe Impulse kommen experimentell nicht vor.

Unitäre Operatoren

Gilt

$$A^+ = A^{-1}, \quad A^+ A = A A^+ = 1,$$

so heißt $A \equiv U$ unitär. Es gilt

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

d.h. unitäre Operatoren lassen Skalarprodukte invariant.

Beispiele für unitäre Transformationen:

- (a) Orthogonale Transformationen
- (b) Zeitentwicklungs-Operatoren in einem n -dimensionalen Vektorraum.

Kohärente Zustände

Es läßt sich leicht nachrechnen, daß die Erwartungswerte $(u_n, \mathbf{Q}u_n)$ und $(u_n, \mathbf{P}u_n)$ für alle Eigenzustände $u_n = u_n(x)$ des harmonischen Oszillators verschwinden. Dies ist auch für die zeitabhängigen Lösungen

$$\psi_n(x, t) = e^{-iE_n t/\hbar} u_n(x)$$

der Fall. Der Erwartungswert des Ortsoperators \mathbf{Q} bezüglich der Energie-Eigenfunktionen $u_n(x)$ beschreibt also nicht die klassische Bewegung $x(t) = A \sin(\omega t + \alpha)$ des harmonischen Pendels.

Kohärente Zustände

Ausgehend von dieser Betrachtung ist es naheliegend, Überlagerung der Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators zu betrachten, analog zu der Überlagerung von ebenen Wellen für freie Teilchen (siehe Abschnitt ??). Im Falle der freien Teilchen gab es eine ausgezeichnete Überlagerung der Eigenfunktionen, das Gauss'sche Wellenpaket, im Falle des harmonischen Oszillators sind es die kohärenten Zustände.

Ein kohärente Zustand ist als Eigenfunktion $u_z(x)$ des Vernichtungsoperators \mathbf{a} zum komplexen Eigenwert z definiert:

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

Erwartungswerte

Man hat

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

und analog

$$(u_z, \mathbf{P}u_z) = \frac{\hbar\beta}{i\sqrt{2}} (u_z, (\mathbf{a} - \mathbf{a}^+) u_z) = \frac{\hbar\beta}{i\sqrt{2}} (z - z^*)$$

was jeweils dem Real- und Imaginär-Anteil von z entspricht. Die Erwartungswerte des Orts- und Impulsoperators verschwinden für u_z also nicht.

Entwicklung nach Energie-Eigenfunktionen

Wir verwenden

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

um das Matrixelement

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

zu berechnen. Damit erhalten wir

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

Mit $(u_0, u_z) = e^{-|z|^2/2}$ ist $u_z(x)$ normiert,

$$u_z = e^{-|z|^2/2} e^{z\mathbf{a}^+} u_0(x)$$

wie man leicht nachrechnen kann.

Über-Vollständigkeit

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

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

und damit über-vollständig.

Ortsraum-Darstellung

Mit $\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{a}^+ = \left(\beta x - \frac{1}{\beta} \frac{d}{dx} \right)$ findet man $\mathbf{a} u_z(x) = z u_z(x)$ für

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

Bei den Eigenfunktionen $u_z(x)$ des Vernichtungsoperators \mathbf{a} handelt es sich also um Gauß'sche Wellenpakete.

Unschärfe-Relationen

Aus

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

folgt

$$(u_z, \mathbf{Q}^2 u_z) = \frac{1}{2\beta^2} (4(\operatorname{Re}(z))^2 + 1), \quad (u_z, \mathbf{P}^2 u_z) = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2} (4(\operatorname{Im}(z))^2 + 1)$$

Wegen $\langle u_z, \mathbf{Q} u_z \rangle = (\sqrt{2}/\beta) \operatorname{Re}(z)$, und $\langle u_z, \mathbf{P} u_z \rangle = \sqrt{2} \beta \hbar \operatorname{Im}(z)$ gilt daher für die mittleren Schwankungen:

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

Das Produkt der Schwankungen von \mathbf{Q} und \mathbf{P} im Zustand u_z hat also den minimalen Wert der Heisenberg'schen Unschärferelation und ist von z unabhängig. Diese Minimaleigenschaft hinsichtlich der Unschärferelation ist für Gauß'schen Wellenpakete charakteristisch.

Zeitabhängigkeit

Wegen der Zeitabhängigkeit

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

der Energie-Eigenfunktionen ist die Zeitabhängigkeit der Zustände u_z durch

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

gegeben. Man beachte, daß $u_z(x, t = 0) = u_z$. Für den Erwartungswert von \mathbf{Q} bezüglich $u_z(x, t)$ erhalten wir

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

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

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

Hier hat der Erwartungswert von \mathbf{Q} dieselbe Form wie die klassische Bewegung.

Formkonstanz des Wellenpaketes

Die zeitabhängige Funktion $u_{z(t)}(x)$ hat die explizite Gestalt

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

Es handelt sich um ein zeitabhängiges Gauß'sches Wellenpaket, dessen Breite jedoch nicht von der Zeit abhängt, d.h. kohärente Wellenpakete zerfließen nicht (wie das auch beim Laser der Fall ist).

Der Name "kohärente Zustände" rührt von ihren Anwendungen bei Kohärenzproblemen in der Quantenoptik her. Da kohärente Zustände nicht zerfließen, sind sie geeignet, um Signale in Glasfaser ohne Dämpfung über weite Entfernungen zu transportieren.

5 Eigenschaften der Drehimpulsoperatoren

Räumliche Drehungen

Der Drehimpuls ist inhärent mit räumlichen Rotationen verknüpft. Analog ist der normale Impuls erhalten, wenn ein System translations-invariant ist (Satz von Noether). Um rotations-invariante Potentiale quantenmechanisch zu behandeln, wie das Wasserstoffatom, müssen wir uns daher zuerst mit den Eigenschaften der quantenmechanischen Drehimpulsoperatoren auseinandersetzen.

Die Drehimpulsoperatoren

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H} \Psi(\vec{x}, t), \quad \mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$$

wobei $r = |\vec{x}|$. In der klassischen Mechanik ist der Drehimpuls $\vec{l} = (l_1, l_2, l_3)$ für rotationsinvariante Systeme erhalten: ¹

$$\vec{l} = \vec{x} \times \vec{p}, \quad \frac{d\vec{l}}{dt} = 0, \quad l_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k$$

Die Lösung des Keplerproblems in der klassischen Mechanik gelingt unter Ausnutzung der Energie- und der Drehimpulserhaltung, beides sind auch quantenmechanische Erhaltungsgrößen. Um die Drehimpulserhaltung bei der Lösung des Wasserstoffatoms auszunützen, werden wir uns im folgenden näher mit den Eigenschaften der Drehimpulsoperatoren beschäftigen.

Bahn-Drehimpuls

Nach dem Korrespondenzprinzip werden die klassischen Variablen Ort und Impuls via

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

zu Operatoren im Hilbertraum der quadratintegrierbaren Wellenfunktionen. Analog wird auch der Drehimpuls via

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

zum Bahn-Drehimpulsoperator $\vec{\mathbf{L}}$. Es gibt noch den Eigendrehimpuls (Spin) der Elektronen, den wir später behandeln werden. Der Drehimpuls ist eine physikalische Observable und somit (wie $\vec{\mathbf{x}}$ und $\vec{\mathbf{P}}$) selbstadjungiert.

¹¹ Wir erinnern an die Eigenschaften des total antisymmetrischen Tensors ϵ_{ijk} (Levi-Civita Symbol): $\epsilon_{ijk}\epsilon_{pqk} = \delta_{ip}\delta_{jq} - \delta_{iq}\delta_{jp}$, wobei über gleich Indizes summiert wird. Analog gilt $\epsilon_{jmn}\epsilon_{imn} = 2\delta_{ji}$ und $\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijk} = 6$.

Vertauschungs-Relationen

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

$$[\mathbf{L}_k, \mathbf{L}_n] \equiv \mathbf{L}_k \mathbf{L}_n - \mathbf{L}_n \mathbf{L}_k = i\hbar \epsilon_{knm} \mathbf{L}_m$$

Zum Beweis betrachte man

$$[L_k, L_l] = \epsilon_{kij} \epsilon_{lmn} [r_i p_j, r_m p_n], \quad [r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

Die Zwischenrechnung

$$\begin{aligned} [r_i p_j, r_m p_n] &= r_i p_j r_m p_n - r_m p_n r_i p_j \\ &= r_i ([p_j, r_m] + r_m p_j) p_n - r_m ([p_n, r_i] + r_i p_n) p_j \\ &= -i\hbar r_i \delta_{jm} p_n + i\hbar r_m \delta_{ni} p_j \end{aligned}$$

führt auf

$$\begin{aligned} \epsilon_{kij} \epsilon_{lmn} \delta_{jm} &= -\epsilon_{kij} \epsilon_{lnj} = \delta_{kn} \delta_{il} - \delta_{kl} \delta_{in} \\ \epsilon_{kij} \epsilon_{lmn} \delta_{ni} &= -\epsilon_{kjin} \epsilon_{lmn} = \delta_{km} \delta_{jl} - \delta_{kl} \delta_{jm} \end{aligned}$$

Eingesetzt heben sich jeweils die letzten Terme gegenseitig auf, was zu

$$[L_k, L_l] = i\hbar (r_k p_l - r_l p_k)$$

führt, Q.E.D.

Erzeugende für Drehungen

Reelle orthogonale 3×3 Matrizen R definieren räumliche Drehungen:

$$\begin{aligned} \vec{x} &\rightarrow \vec{y} = R\vec{x} \\ |\vec{y}| &= |R\vec{x}| = |\vec{x}| \quad \det(R) = 1 \end{aligned}$$

Mit $R^T = R^{-1}$ muss die transponierte Matrix gleich der Inversen sein. Unter Rotationen ändern Vektoren nicht die Länge, daher $\det(R) = 1$. In Komponenten:

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

Darstellung

Wegen $R^T = R^{-1}$ gibt es nur 3 voneinander unabhängige Parameter. Hierfür kann man die 3 Drehwinkel $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, um die x, y und z Achsen wählen. Die Drehmatrizen für "reine" Drehungen um eine der drei Achsen sind

$$R(\varphi_3) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_3 & \sin \varphi_3 & 0 \\ -\sin \varphi_3 & \cos \varphi_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad R(\varphi_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi_1 & \sin \varphi_1 \\ 0 & -\sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 \end{pmatrix}$$

$$R(\varphi_2) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & 0 & -\sin \varphi_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi_2 & 0 & \cos \varphi_2 \end{pmatrix}$$

Erzeugende

Für Drehungen um kleine Winkel sind die Ableitungen der Drehmatrizen von Bedeutung:

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

Von Interesse ist nun, daß auch Drehungen um einen endlichen Winkel ϕ_3 eine Funktion der 3×3 Matrix A_3 sind:

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

Zum Beweis verwendet man die Eigenschaften der nicht-trivialen 2×2 Unter-Matrix:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad A^2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -\mathbf{1} \quad A^3 = -A$$

Damit zerfällt $\exp(A_3 \phi_3)$ in gerade und ungerade Anteile, die separat aufsummiert werden können. Analog zu A_3 definiert man

$$A_1 = \left. \frac{dR(\varphi_1)}{d\varphi_1} \right|_{\varphi_1=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad A_2 = \left. \frac{dR(\varphi_2)}{d\varphi_2} \right|_{\varphi_2=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Man nennt die A_j die Erzeugende für infinitesimale Drehungen. Offenbar gilt $A_j^T = -A_j$.

Lie-Gruppe

Die erzeugenden 3×3 Matrizen A_j genügen den Vertauschungsrelationen

$$[A_j, A_k] = -\epsilon_{jkl} A_l$$

Da die Größen \mathbf{A}_j einerseits in einem Vektorraum operieren, andererseits aber noch den obigen algebraischen Vertauschungsrelationen genügen, bezeichnet man sie als Elemente der Lie-Algebra der Drehgruppe.

Drehungen von Wellenfunktionen

Mittels der Substitution $(i\hbar A_j) \rightarrow L_j$ gehen die Vertauschungsrelationen für die Erzeugenden formal in jene der Drehimpulsoperatoren über,

$$[A_j, A_k] = -\epsilon_{jkl} A_l, \quad [L_j, L_k] = i\hbar \epsilon_{jkl} L_l$$

wobei letzteren im Hilbertraum der quadratintegriblen Funktionen wirken. Es liegt also nahe zu vermuten, daß die Drehimpulsoperatoren die Erzeugende für Rotationen von Wellenfunktionen sind:

$$\psi(R(\vec{\varphi})\vec{x}) = e^{-i\vec{L}\cdot\vec{\varphi}/\hbar} \psi(\vec{x}) \quad R(\vec{\varphi}) = e^{\vec{A}\cdot\vec{\varphi}}$$

mit $\vec{\varphi} = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$. Dabei ist $\psi(R\vec{x})$ die um die Achse $\vec{\varphi}/|\vec{\varphi}|$ und den Winkel $|\vec{\varphi}|$ gedrehte Wellenfunktion.

Beispiel

Zur Illustration betrachten wir den Fall einer (infinitesimal) kleinen Drehung um die z Achse. Mit $R \cong \mathbf{1} + \varphi_3 A_3 + \dots$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \psi(R\vec{x}) &= \psi(x_1 + \varphi_3 x_2, x_2 - \varphi_3 x_1, x_3) \\ &\cong \psi(\vec{x}) - \varphi_3 (x_1 \partial_2 - x_2 \partial_1) \psi(\vec{x}) \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} e^{-i\vec{L}\cdot\vec{\varphi}/\hbar} \psi(\vec{x}) &\cong \left(1 - \frac{i}{\hbar} \varphi_3 L_3\right) \psi(\vec{x}) \\ &= (1 - \varphi_3 (x_1 \partial_2 - x_2 \partial_1)) \psi(\vec{x}) \end{aligned}$$

Eigenwerte der Drehimpulsoperatoren

Wir beginnen mit einer mathematischen Vorbemerkung.

Gemeinsame Diagonalisierung von Operatoren

Satz

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

Beweis

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

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

Nach Voraussetzung gilt

$$a_\alpha B u_\alpha = B(A u_\alpha) = A(B u_\alpha)$$

d.h. mit u_α ist auch $B u_\alpha$ Eigenvektor von A .

Fallunterscheidung

(a) Falls der zu a_α gehörige Eigenvektorraum 1-dimensional ist, so muß $B u_\alpha$ ein Vielfaches von u_α sein und es folgt $B u_\alpha = b_\beta u_\alpha$, d.h. u_α ist auch Eigenvektor von B !

(b) Der Eigenwert a_α ist entartet, d.h. der zu a_α gehörige Eigenvektorraum ist mehrdimensional. $B u_\alpha$ liegt in diesem Unterraum und B kann, da es selbstadjungiert ist, in diesem Unterraum auf Diagonalform gebracht werden. Man kann also als Basis in dem zu a_α gehörigen Unterraum die Eigenvektoren $u_{\alpha\beta}$ von B wählen:

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

Beispiel

Aus Abschnitt ?? haben wir diesen Zusammenhang schon am Beispiel des eindimensionalen Potentialtopfes kennengelernt. Dabei war $A = \Pi$ der Paritätsoperator und $B = \mathbf{H}$ der Hamiltonian.

Die Eigenwerte ± 1 von Π sind unendlichfach entartet. Die entsprechenden zwei Unterräume enthalten jeweils abzählbar viele Eigenvektoren von \mathbf{H} : $u_n^{(+)}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$ und $u_n^{(-)}$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$

Gesamtdrehimpuls

Da die \mathbf{L}_j nicht miteinander kommutieren, haben sie kein gemeinsames Eigensystem. Das Quadrat des Gesamtdrehimpuls $\vec{\mathbf{L}}^2 = \mathbf{L}_1^2 + \mathbf{L}_2^2 + \mathbf{L}_3^2$ vertauscht jedoch mit den einzelnen Komponenten:

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

Mit $[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \mathbf{L}_k$ folgt (modulo $i\hbar$):

$$[\vec{\mathbf{L}}^2, \mathbf{L}_3] \rightarrow -\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2$$

Allgemein gilt daher

$$[\vec{\mathbf{L}}^2, \mathbf{L}_j] = 0, \quad j = 1, 2, 3$$

Man kann also gemeinsame Eigenvektoren zu $\vec{\mathbf{L}}^2$ und, z.B., zu \mathbf{L}_3 suchen.

Auf- und Absteigeoperatoren

Man bezeichnet mit \mathbf{L}_+ und \mathbf{L}_- den Auf- bzw. den Absteigeoperator,

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

mit den Vertauschungsrelationen

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

Die \mathbf{L}_i sind selbstadjungiert, damit sind \mathbf{L}_\pm die Adjungierten von \mathbf{L}_\mp (letzte Relation). Als Beispiel beweisen wir

$$\begin{aligned}
[\mathbf{L}_3, \mathbf{L}_+] &= [\mathbf{L}_3, \mathbf{L}_1] + i [\mathbf{L}_3, \mathbf{L}_2] \\
&= i\hbar \mathbf{L}_2 - i^2 \hbar \mathbf{L}_1 \equiv \hbar \mathbf{L}_+
\end{aligned}$$

und

$$\mathbf{L}_- \mathbf{L}_+ = \mathbf{L}_1^2 + \mathbf{L}_2^2 + i (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{L}_1) = \vec{\mathbf{L}}^2 - \mathbf{L}_3^2 + i^2 \hbar \mathbf{L}_3$$

Diagonalisierung der Drehimpulsoperatoren

Der Gesamtdrehimpuls $\vec{\mathbf{L}}^2$ ist positiv definit,

$$(u, \vec{\mathbf{L}}^2 u) = \sum_{j=1}^3 (\mathbf{L}_j u, \mathbf{L}_j u) \geq 0$$

Zu einem Eigenvektor v_λ von $\vec{\mathbf{L}}^2$ können wir den Eigenwert also in der Form $\hbar^2 \lambda(\lambda + 1)$ schreiben, mit $\lambda \geq 0$:

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

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

$$\mathbf{L}_3 v_\mu = \hbar \mu v_\mu$$

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

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

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

Bei vorgegebenem λ gibt es also ein μ_{\max} und ein μ_{\min} .

Maximaler Eigenwert von L_3

Betrachtet man die Eigenwertgleichung für \mathbf{L}_3 für die Funktion $\mathbf{L}_+ v_\mu$, so erhält man

$$\mathbf{L}_3 (\mathbf{L}_+ v_\mu) = ([\mathbf{L}_3, \mathbf{L}_+] + \mathbf{L}_+ \mathbf{L}_3) v_\mu = \hbar(\mu + 1) (\mathbf{L}_+ v_\mu)$$

wobei wir $[\mathbf{L}_3, \mathbf{L}_+] = \hbar \mathbf{L}_+$ verwendet haben. Die Wellenfunktion $\mathbf{L}_+ v_\mu$ ist also wieder eine Eigenfunktion von \mathbf{L}_3 , nun zum Eigenwert $\hbar(\mu + 1)$. Daher muß

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

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

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

Da $\lambda \geq 0$ gilt

$$\mu_{\max} = \lambda$$

Minimaler Eigenwert von L_3
Analog gilt

$$\mathbf{L}_3 (\mathbf{L}_- v_{\mu}) = \hbar(\mu - 1) \mathbf{L}_- v_{\mu}, \quad \mathbf{L}_- v_{\mu_{\min}} = 0$$

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

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

also

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

Eigenwerte von $\vec{\mathbf{L}}^2$

Wir bezeichnen nun die Eigenfunktionen mit

$$v_{\lambda\mu}, \quad \mu = -\lambda, -\lambda + 1, \dots, \lambda$$

Ausgehend von der Eigenfunktion $v_{\lambda\lambda}$ lassen sich alle andere Eigenfunktionen im selben Unterraum zum gleichen Gesamtdrehimpuls λ durch wiederholtes Anwenden des Absteigeoperators konstruieren:

$$\mathbf{L}_-^n v_{\lambda\lambda} \sim v_{\lambda\lambda-n}, \quad n = 0, 1, \dots$$

Schließlich muß es eine ganze Zahl n geben, so daß $\lambda - n = \mu_{\min} = -\lambda$. Man kann auch umgekehrt schließen: Für jedes n existiert ein λ , so daß

$$2\lambda = n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Damit ist folgendes bewiesen:

Das Quadrat des Drehimpulsoperators $\vec{\mathbf{L}}^2$ hat die Eigenwerte

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

Bei festem j hat $\hbar \mathbf{L}_3$ die $2j+1$ Werte

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

Quantisierungsachse

Wir haben bei der Herleitung der Eigenwerte der Drehimpulsoperatoren die "Quantisierungsachse" willkürlich als die z -Achse festgelegt. Ebenso gut hätte man die x , die y -Achse, oder irgendeine andere nehmen können. Hat man sich einmal auf eine Quantisierungsrichtung festgelegt, so ist die Darstellung (Matrizelemente) der anderen Drehimpulsoperatoren in dieser Darstellung von Interesse.

Matrizelemente

Nach Konstruktion gilt

$$\mathbf{L}_+ v_{jm} = N v_{jm+1}$$

Sind die v_{jm} normiert, so bestimmen sich die Matrizelemente N zu

$$\begin{aligned} N^2 &= (\mathbf{L}_+ v_{jm}, \mathbf{L}_+ v_{jm}) = (v_{jm}, \mathbf{L}_- \mathbf{L}_+ v_{jm}) \\ &= \left(v_{jm}, \left(\vec{\mathbf{L}}^2 - \hbar \mathbf{L}_3 - \mathbf{L}_3^2 \right) v_{jm} \right) \\ (N/\hbar)^2 &= j(j+1) - m(m+1) \end{aligned}$$

Analog für $\mathbf{L}_- v_{jm}$. Also

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_+ v_{jm} &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} v_{jm+1} \\ \mathbf{L}_- v_{jm} &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} v_{jm-1} \end{aligned}$$

Mittels dieser Formeln kann man sich die Matrizelemente der kartesischen Komponenten $\mathbf{L}_1 = (\mathbf{L}_+ + \mathbf{L}_-)/2$ und $\mathbf{L}_2 = (\mathbf{L}_+ - \mathbf{L}_-)/(2i)$ berechnen.

Der Spin $j = \frac{1}{2}$

Der Bahndrehimpuls von Elektronen ist durch ganzzahlige Quantenzahlen $j = 0, 1, 2, \dots$ charakterisiert, wie wir später zeigen werden. Diese entsprechen s, p, d -Wellen, etc.

Der Eigendrehimpuls von fermionische Elementarteilchen (Spin) ist dagegen $j = 1/2$. Wir werden uns später mit dem Spin der Elektronen noch ausführlich beschäftigen, hier eine erste Einführung.

Pauli-Matrizen

Für $j = 1/2$ gibt es $2j+1 = 2$ Eigenzustände. Wir verzichten im Folgenden den Gesamtdrehimpuls mit v_{lm} explizit anzugeben, und bezeichnen die beiden möglichen Zustände zu $m = \pm 1/2$ mit $v_m = v_{\pm 1/2}$,

$$(v_m, \mathbf{L}_3 v_{m'}) = \hbar m \delta_{mm'}$$

Demnach gehört zu \mathbf{L}_3/\hbar die Matrix

$$\frac{\mathbf{L}_3}{\hbar} \rightarrow \tilde{S}_3 = \frac{1}{2}\sigma_3, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Ferner gilt

$$\mathbf{L}_+ v_{1/2} = 0, \quad \mathbf{L}_+ v_{-1/2} = \hbar v_{1/2}, \quad \frac{\mathbf{L}_+}{\hbar} \rightarrow \tilde{S}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

sowie

$$\mathbf{L}_- v_{-1/2} = 0, \quad \mathbf{L}_- v_{1/2} = \hbar v_{-1/2}, \quad \frac{\mathbf{L}_-}{\hbar} \rightarrow \tilde{S}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Mit

$$\mathbf{L}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{L}_+ + \mathbf{L}_-), \quad \mathbf{L}_2 = \frac{1}{2i}(\mathbf{L}_+ - \mathbf{L}_-)$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{L}_1}{\hbar} &\rightarrow \tilde{S}_1 = \frac{1}{2}\sigma_1, \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \frac{\mathbf{L}_2}{\hbar} &\rightarrow \tilde{S}_2 = \frac{1}{2}\sigma_2, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Mit den Pauli Matrizen $\sigma_i, i = 1, 2, 3$, werden wir uns später noch ausführlich beschäftigen.

Bahndrehimpuls und Kugelfunktionen

Wir setzen $\tilde{\mathbf{L}}_j = \mathbf{L}_j/\hbar, j = 1, 2, 3$, und benutzen

$$\tilde{\mathbf{L}}_1 = \frac{1}{i}(x_2\partial_3 - x_3\partial_2), \quad \tilde{\mathbf{L}}_2 = \frac{1}{i}(x_3\partial_1 - x_1\partial_3), \quad \tilde{\mathbf{L}}_3 = \frac{1}{i}(x_1\partial_2 - x_2\partial_1)$$

um die Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren herzuleiten.

Polarkoordinaten

In Polarkoordinaten,

$$x_1 = r \cos \varphi \sin \vartheta, \quad x_2 = r \sin \varphi \sin \vartheta, \quad x_3 = r \cos \vartheta$$

nehmen die reskalierten Drehimpulsoperatoren die folgende Form an:

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{L}}_3 &= \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\tilde{\mathbf{L}}_+ &= e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
\tilde{\mathbf{L}}_- &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
\vec{\tilde{\mathbf{L}}}^2 &= -\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)
\end{aligned}$$

Der Radius r fällt heraus, da die Transformation von kartesischen- zu Polarkoordinaten linear in r ist. Die Herleitung ist länglich und verwendet für

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x_i}$$

die inverse Transformation

$$r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2, \quad \cos \vartheta = \frac{x_3}{r}, \quad \tan \varphi = \frac{x_2}{x_1}$$

Kugelfunktionen

Die gemeinsamen Eigenfunktionen von $\vec{\tilde{\mathbf{L}}}^2$ und $\tilde{\mathbf{L}}_3$ heißen Kugelfunktionen, man bezeichnet sie mit $Y_{lm}(\varphi, \vartheta)$, hier für $j = l$. Für $m = l$ gelten die Differential-Gleichungen

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{L}}_3 Y_{ll} &= \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{ll}(\varphi, \vartheta) = l Y_{ll}(\varphi, \vartheta) \\
\tilde{\mathbf{L}}_+ Y_{ll} &= e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{ll}(\varphi, \vartheta) = 0
\end{aligned}$$

Der Produktansatz $Y_{ll}(\varphi, \vartheta) = f_1(\varphi) f_2(\vartheta)$ führt zu der (normierten) Lösung

$$Y_{ll}(\varphi, \vartheta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \left[\frac{(2l+1)!}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} e^{il\varphi} (\sin \vartheta)^l$$

Die Phase $(-1)^l$ ist Konvention. Wegen

$$\tilde{\mathbf{L}}_- Y_{lm} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l, m-1}$$

kann man nun die übrigen Y_{lm} aus Y_{ll} durch Anwenden von $\tilde{\mathbf{L}}_-$ iterativ berechnen ²

$$Y_{lm}(\varphi, \vartheta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \left[\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\sin^m \vartheta} \frac{d^{l-m}}{(d \cos \vartheta)^{l-m}} \cdot (\sin \vartheta)^{2l} \cdot e^{im\varphi}$$

Modulo einer Normierung haben Kugelflächenfunktionen die Form

$$Y_{lm}(\varphi, \vartheta) \sim P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

wobei die $P_l^m(\cos \vartheta)$ die "zugeordneten Legendre-Polynome" sind. ³

² Dazu benutzt man

$$\tilde{L}_-(e^{il\varphi}(\sin \vartheta)^l) = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) (e^{il\varphi}(\sin \vartheta)^l) = -e^{i(l-1)\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + l \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) (\sin \vartheta)^l$$

sowie dass (mit $d/d\vartheta = \sin \vartheta d/d \cos \vartheta$)

$$-\left(\frac{d}{d\vartheta} + l \cot \vartheta \right) f(\vartheta) = \frac{-1}{\sin^l \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} (\sin^l \vartheta f(\vartheta)) = \frac{1}{\sin^{l-1} \vartheta} \frac{d}{d \cos \vartheta} (\sin^l \vartheta f(\vartheta))$$

für eine beliebige differenzierbare Funktion $f(\vartheta)$ gilt, d.h. auch für $f(\vartheta) = \sin^l \vartheta$.

³ Die zugeordneten Legendre-Polynome sind durch

$$P_l^m(z) = (-1)^m (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(z)}{dz^m} = (-1)^m \frac{(1-z^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m} (z^2-1)^l}{dz^{l+m}}$$

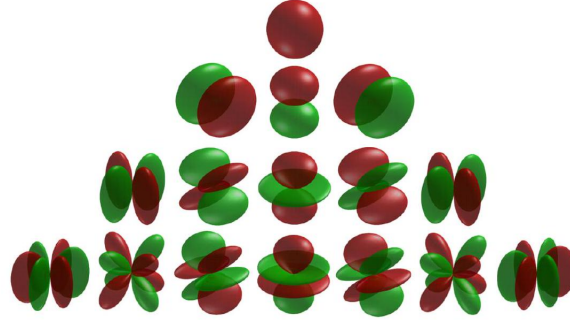


Figure 4.1: Die s, p, d und f Kugelfunktionen ($l = 0, 1, 2, 3$, von oben nach unten) [Wikipedia]. Die benutzte radiale Abhängigkeit $R_{lm}(r)$ werden wir im Abschnitt ?? im Rahmen des Wasserstoffatoms diskutieren.

Beispiele

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{11} = -\left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \vartheta e^{i\varphi}$$

$$Y_{10} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \vartheta$$

$$Y_{1-1} = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$$

Nomenklatur

Die Zustände mit $l = 0, 1, 2, 3$ werden auch als s-, p-, d- und f- Zustände bezeichnet. Die Bezeichnungen kommen aus der optischen Spektroskopie. Historisch sind sie Abkürzungen für "scharfe", "prinzipielle", "diffuse" und "feine" Linie. definiert. Diese Beziehung gilt auch für negative m . Wegen

$$P_l^{-m}(z) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(z)$$

haben wir

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

Eigenschaften der Kugelfunktionen

Viele Formeln werden übersichtlicher, falls man die Variable $z = \cos \vartheta$ einführt:

$$Y_{lm}(\varphi, \vartheta(z)) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!}} (1-z^2)^{-m/2} \frac{d^{l-m}}{(dz)^{l-m}} \cdot (1-z^2)^l \cdot e^{im\varphi}$$

Legendre-Polynome

Für $m = 0$ definiert man

$$Y_{lm=0} = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} P_l(z) \quad P_l(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (z^2 - 1)^l}{dz^l}$$

Die Funktionen $P_l(z)$ heißen Legendre-Polynome. Sie bilden ein vollständiges, orthogonales System im Intervall $[-1, +1]$.

Erzeugende Funktion

Legendre-Polynome kann man auch durch ihre erzeugende Funktion definieren, d.h. als Entwicklungskoeffizienten einer geeigneten Taylorreihe. Es sei $|\vec{y}| < |\vec{x}|$, mit $s = |\vec{y}|/|\vec{x}| < 1$:

$$\begin{aligned} |\vec{x} - \vec{y}|^{-1} &= \frac{1}{|\vec{x}|} (1 - 2zs + s^2)^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{|\vec{x}|} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(z) s^l \end{aligned}$$

Diese "Entwicklung nach Multipolen" ist u.A. in der Elektrodynamik von zentraler Bedeutung. ⁴

Multipolentwicklung

Die Funktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ bilden ein vollständiges System auf der Einheitskugel,

$$0 \leq \vartheta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Ist $f(\varphi, \vartheta)$ eine quadratintegrale Funktion auf der Einheitskugel, $(f, f) \equiv \int d\Omega f^* f$, mit $(f, f) < \infty$, dann läßt sich $f(\varphi, \vartheta)$ nach Kugelfunktionen entwickeln:

$$f(\varphi, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} f_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Skalarprodukt

Die Entwicklungskoeffizienten f_{lm} sind durch das Skalarprodukt

$$f_{lm} = (Y_{lm}, f) = \int d\Omega Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) f(\varphi, \vartheta)$$

gegeben.

Stern-Gerlach Experiment

Der experimentelle Beweis für die "Quantelung" des Drehimpulses kann aus dem Stern-Gerlach-Versuch gewonnen werden.⁵

Bahndrehimpuls und magnetisches Dipolmoment

Bewegt sich eine Punktladung q eines Teilchens mit Masse m_0 auf einer geschlossenen Kurve C , so gehört zu dem Bahndrehimpuls \vec{l} das magnetische Dipolmoment

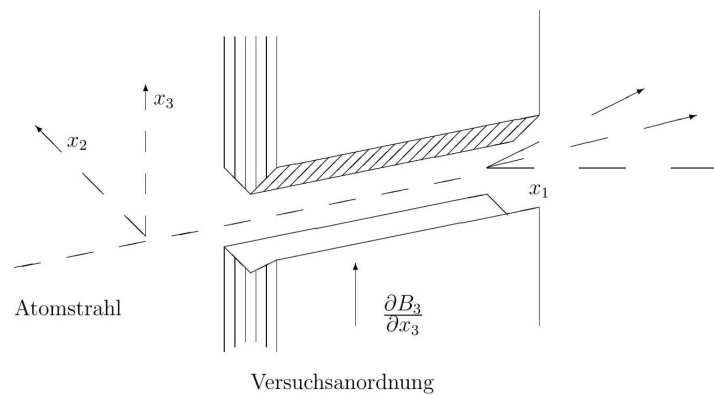
$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m_0} \vec{l}$$

Teilchen in einem inhomogenen Magnetfeld

Ferner wird auf einen punktförmigen magnetischen Dipol in einem inhomogenen Magnetfeld $\vec{B}(\vec{x})$ die Kraft

$$\vec{K}(\vec{x}) = \text{grad}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}(\vec{x}))$$

ausgeübt.



¹⁴ Z.B. für die Behandlung des Potentials $V(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3y \frac{\rho(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}$. Hier ist $\rho(\vec{y})$ die Ladungsdichte.

Von links (s. Skizze) werden Atome in der Ebene $x_2 = 0$ in ein inhomogenes Magnetfeld geschossen. Die Elektronen in den Atomen sollen bezüglich des Atomkernes den Drehimpuls (Bahndrehimpuls) \vec{l} haben, und damit das magnetische Moment $\vec{\mu} = -\frac{e_0}{2m_e}\vec{l}$, wobei

$e_0 > 0$ die Elementarladung ist. Somit erfahren die Elektronen (und damit die Atome) in x_3 -Richtung die Kraft

$$K_3(x_1, x_2 = 0, x_3) = \frac{\partial}{\partial x_3} (\mu_1 B_1 + \mu_2 B_2 + \mu_3 B_3)$$

Zwischen den Magnetpolen ist $B_1 \equiv 0$, d.h. $\partial_3 B_1 = 0$. Ferner gilt $B_2(x_2 = 0) = 0$ und damit $\partial_3 B_2(x_2 = 0) = 0$; also

$$K_3(x_1, x_2 = 0, x_3) = \mu_3 \partial_3 B_3$$

Aufspaltung des Bahndrehimpulses

Quantenmechanisch gilt $l_3 \rightarrow \hbar m$, mit $l = 0, 1, \dots$ und $-l \leq m \leq l$. Also

$$\mu_3 = -\frac{e_0 \hbar}{2m_e} m, \quad -l \leq m \leq l$$

Demnach wären also auch die magnetischen (Bahn-) Momente gequantelt. Enthält nun der einfallende Strahl Atome, bei denen äußere Elektronen relativ zum Kern den Bahndrehimpuls \vec{l} haben, und sind (aufgrund der Präparierung) des Strahles etwa alle x_3 -Komponenten mit vergleichbaren Gewichten vertreten, so spaltet der Strahl aufgrund der Kraft K_3 in $2l + 1$ Komponenten räumlich auf (Nachweis z.B. durch Photoplatte).

Auf diese Weise kann man direkt nachweisen, daß die quantenmechanischen Bahndrehimpulse ganzzahlige Vielfache von \hbar sind.

<p>Die Größe $\mu_B \equiv \frac{e_0 \hbar}{2m_e}$ heißt Bohr'sches Magneton. $\mu_B = 5,788382 \cdot 10^{-15} \text{MeV gauss}^{-1} = 5,788382 \cdot 10^{-11} \text{MeV T}^{-1}$</p>
--

Spin der Elektronen

In vielen Fällen sind die $2l + 1$ Teilstrahlen nochmal gespalten (Feinstruktur). So hat man z.B. bei Alkali-Metallen für $l = 0$ eine Aufspaltung in zwei Teilstrahlen. Dies rührt daher, daß die Elektronen einen Eigendrehimpuls oder Spin, $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, haben, und zu diesem das magnetische Moment

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e_0}{2m_e} g \vec{S}, \quad g = 2 + 2(1159,652193 \pm 0,000010) \times 10^{-6}$$

gehört.

¹⁵ Dieser Versuch wurde 1922 von Otto Stern und Walter Gerlach im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt durchgeführt.

6 Rotationsinvariante Potentiale

Schrödinger-Gleichung für rotationssymmetrische Potentiale

Drehimpulserhaltung

Für ein rotationssymmetrisches Potential $V(\vec{x}) = V(|\vec{x}|)$ ist der Hamiltonian invariant unter Rotationen. Klassisch wie quantenmechanisch ist der Drehimpuls eine gute Quantenzahl. Es gilt

$$[\mathbf{L}_j, \mathbf{H}] = 0, \quad j = 1, 2, 3, \quad \text{also auch} \quad [\vec{\mathbf{L}}^2, \mathbf{H}] = 0$$

Wie wir später noch sehen werden, ist ein Operator genau dann eine Erhaltungsgrösse, wenn er mit dem Hamiltonoperator vertauscht. Aus Abschnitt ?? wissen wir: Vertauschen zwei Operatoren, kann man sie gleichzeitig auf Diagonalform bringen. Dies bedeutet:

- Man kann die Eigenfunktionen von

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r)$$

gleichzeitig als Eigenfunktionen zu $\vec{\mathbf{L}}^2$ und \mathbf{L}_3 wählen.

Beweis

Wir benutzen

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad [AB, C] = ABC - CAB$$

um $[\mathbf{L}_i, \vec{\mathbf{p}}^2] = 0$ nachzuvollziehen, sowie $\vec{\mathbf{p}}^2 = p_l p_l$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ijk} [x_j p_k, p_l p_l] &= \epsilon_{ijk} (x_j [p_k, p_l p_l] + [x_j, p_l p_l] p_k) = -\epsilon_{ijk} [p_l p_l, x_j] p_k \\ &= -\epsilon_{ijk} (p_l [p_l, x_j] + [p_l, x_j] p_l) p_k \\ &= i\hbar \epsilon_{ilk} (p_l + p_k) \end{aligned}$$

Wegen $\epsilon_{ilk} = -\epsilon_{ikl}$ verschwindet der letzte Term.

In Bezug auf das Potential genügt die Bemerkung, dass die Komponenten des Drehimpulsoperators mit jeder Operator-Funktion trivialerweise vertauschen, wenn diese nur von r abhängt. Man betrachte z.B. $L_3 = (\hbar/i)\partial_\varphi$.

Hamilton-Operator in Kugelkoordinaten

Der Laplace-Operator lautet in sphärischen Koordinaten

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \vec{\mathbf{L}}^2 \end{aligned}$$

Die Herleitung ist länglich, ansonsten aber elementar. Der erste Term in der zweiten Gleichung ist lediglich eine alternative Darstellung, ¹ für den zweiten Term vergleiche Abschnitt ??. Der Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist damit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2rm_0} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2m_0 r^2} \vec{L}^2 + V(r)$$

Entwicklung nach Kugelfunktionen

Sei $u(\vec{x})$ eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung. Wir entwickeln den Winkelanteil nach Kugelfunktionen Y_{lm} :

$$u(\vec{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} R_{lm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad r = |\vec{x}|$$

Damit wird die Schrödinger-Gleichung zu

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \left[-\frac{\hbar^2}{2rm_0} \frac{\partial^2 (r R_{lm})}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} R_{lm}(r) + V(r) R_{lm}(r) \right] Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ = E \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} R_{lm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

Multipliziert man diese Gleichung mit $Y_{l'm'}^*$ und integriert über ϑ und φ , so folgt wegen $(Y_{l_1 m_1}, Y_{l_2 m_2}) = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}$ für $R_{lm}(r)$ die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2rm_0} \frac{\partial^2 (r R_{lm})}{\partial r^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} + V(r) \right] R_{lm}(r) = E R_{lm}(r)$$

Zentrifugalpotential

Im folgenden wird angenommen, daß das Zentrifugalpotential

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

für $l \neq 0$ und $r \rightarrow 0$ gegenüber $V(r)$ dominiert, d.h. dass

$$\lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0$$

gilt, wie es für das Coulomb-Potential der Fall ist. Anschaulich bedeutet dieses, daß auch quantenmechanisch das Teilchen nicht in den Ursprung "fallen" soll, die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(\vec{x}) = u^*(\vec{x}) u(\vec{x})$$

für $\vec{x} \rightarrow 0$ also endlich bleibt, d.h. $R_{lm}(r=0)$ soll endlich sein.

Verhalten für $r \rightarrow 0$

Für $r \rightarrow 0$ kann man E und $V(r)$ gegenüber r^{-2} vernachlässigen:

$$-\frac{d^2}{dr^2} (r R_{lm}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{lm}(r) \approx 0, \quad \text{für } r \rightarrow 0.$$

¹¹ $(1/r) \partial_r^2 r = 2/r + \partial_r^2 = (1/r^2) \partial_r (r^2 \partial_r)$.

Die Lösungen sind

$$R_{lm}(r) \approx Cr^\nu, \quad \nu(\nu+1) = l(l+1); \quad \nu = l, \quad \text{oder} \quad \nu = -l-1$$

Wenn $R_{lm}(r=0) < \infty$, kommt nur die reguläre Lösung $\nu = l$ in Frage

Die Bindungszustände des Wasserstoffatoms

Es sei nun

$$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

das Potential für ein Elektron mit Ladung $-e_0$ im Feld eines Kernes mit Ladung Ze_0 . Mit $R_{lm}(r) \equiv R(r)$ wird die Schrödingergleichung für die radiale Wellenfunktion zu

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} \right] R(r) = 0$$

Gesucht werden quadratintegrierbare Lösungen mit $E < 0$ (gebundene Zustände).

Dimensionslose Variablen

Führt man die neuen Variablen

$$\begin{aligned} \rho &= \left(\frac{8m_0|E|}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} r, \quad \lambda = Z\alpha \left(\frac{c^2 m_0}{2|E|} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \alpha &= \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} : \text{Sommerfeldsche} \\ &\quad \text{Feinstrukturkonstante} \end{aligned}$$

ein, so erhält man die radiale Schrödingergleichung

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0$$

Die Kontrollparameter sind der Drehimpuls $l(l+1)$ und λ .

Verhalten für $r \rightarrow \infty$

Für große ρ ergibt sich für $R \sim R_\infty(\rho)$ näherungsweise

$$\frac{d^2 R_\infty}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R_\infty = 0, \quad R_\infty \sim e^{\pm \rho/2}$$

Als normierbare Lösung kommt nur $e^{-\rho/2}$ in Frage.

Allgemeine Lösung

Wir hatten bereits gezeigt, daß $R(\rho) \sim \rho^l$ für $\rho \rightarrow 0$ gilt. Daher betrachten wir nun den Ansatz

$$R(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} g(\rho)$$

Hiermit finden wir für $g(\rho)$ die Gleichung

$$\frac{d^2 g(\rho)}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) \frac{dg}{d\rho} + \frac{\lambda-1-l}{\rho} g(\rho) = 0$$

Taylor-Entwicklung

Wir entwickeln die Lösung in eine Taylorreihe in ρ ,

$$g(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$$

und setzen sie ein. Wir finden

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[n(n-1)a_n \rho^{n-2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) n a_n \rho^{n-1} + (\lambda-1-l)a_n \rho^{n-1} \right] = 0$$

bzw.

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+1)(n a_{n+1} + (2l+2)a_{n+1}) + (\lambda-1-l-n)a_n] \rho^{n-1} = 0$$

Da diese Gleichung für alle ρ gelten soll, müssen die Koeffizienten einzeln verschwinden:

$$a_{n+1} = \frac{n+l+1-\lambda}{(n+1)(n+2l+2)} a_n$$

Bricht die Reihe nicht ab, so hätte man für große n : $a_{n+1} \sim \frac{1}{(n+1)} a_n$, d.h. $g(\rho)$ verhielte sich für große ρ wie

$$g(\rho) \sim e^\rho$$

Dies würde jedoch zu einem nicht normierbaren $R(\rho)$ führen. Die Reihe muß für normierbare R also abbrechen.

Hauptquantenzahl

Es muß also ein $n = n_r$ geben, für welches $a_{n_r+1} = 0$, d.h.

$$\lambda = n_r + l + 1, \quad n_r \geq 0$$

$$\begin{array}{ll} n &= n_r + l + 1 : \quad \text{“Hauptquantenzahl”} \\ n &: \text{natürliche Zahl mit } n \geq l + 1 \end{array}$$

Als muss $\lambda = Z\alpha\sqrt{\frac{c^2 m_0}{2|E|}}$ eine ganze Zahl sein, $\lambda = n$. Hieraus folgt für die möglichen Energiewerte $E = E_n$ der gebundenen Zustände des Wasserstoffatoms:

$$E_n = -\frac{1}{2}m_0c^2\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \quad (\text{Bohr'sche Formel})$$

Bahn-Quantenzahlen

Die Abbruchbedingung

$$a_{n_r+1} = 0, \quad n - 1 = n_r + l$$

hat für feste Hauptquantenzahl n noch einen Freiheitsgrad,

$$l = 0, 1, \dots, n - 1$$

Dieses sind die erlaubten Werte des Drehimpulses.

Entartungsgrad

Da zu l schon $2l + 1$ Zustände mit verschiedenen l_3 -Komponenten gehören, so ist der gesamte Entartungsgrad durch

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

gegeben. Zu vorgegebenem E_n gehören also n^2 verschiedene Bahndrehimpuls-Zustände. Berücksichtigt man außerdem, daß zu jedem Bahndrehimpuls-Zustand (l, m) noch je 2 Spin-Zustände des Elektrons gehören, so bekommt man schließlich als Entartungsgrad von E_n den Wert $d_n = 2n^2$. Dies ist die Dimension des zu E_n gehörigen Unterraumes.

$$d_1 = 2, \quad d_2 = 8, \quad d_3 = 18 \quad \text{etc.}$$

Dieses Ergebnis ist für die Atomphysik wichtig.

Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

Die Funktionen $g(\rho)$ sind Polynome vom Grad $n_r = n - l - 1$, mit $n_r = 0, 1, \dots$. Für gegebene n und l gilt die Rekursionsformel für die Koeffizienten a_ν ,

$$a_{\nu+1} = \frac{\nu + l + 1 - n}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)} a_\nu \quad \nu = 0, \dots, n_r$$

wobei $n_r = n - l - 1$. Bei geeigneter Wahl von a_0 sind die Polynome identisch mit den sogenannten zugeordneten Laguerre'schen Polynomen:

$$\begin{aligned} L_{n_r}^\alpha(\rho) &= \sum_{\nu=0}^{n_r} (-1)^\nu \binom{n_r + \alpha}{n_r - \nu} \frac{\rho^\nu}{\nu!} \\ &= \frac{1}{n_r!} e^\rho \rho^{-\alpha} \frac{d^{n_r}}{d\rho^{n_r}} (e^{-\rho} \rho^{n_r + \alpha}) \end{aligned}$$

Für $\alpha = 0$ erhält man die Laguerre'schen Polynome. Für das Wasserstoffatom gilt $\alpha = 2l + 1$.

Beispiele

Die radialen Eigenfunktionen $R_{nlm}(\rho) \equiv R_{nl}(\rho)$ des Wasserstoffatoms mit Energie E_n sind

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$$

wobei C_{nl} der Normierungsfaktor ist. Setzt man

$$a \equiv \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} \quad : \text{ Bohr'scher Atomradius}$$

so hat man z.B. (normiert)

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \\ R_{20}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/(2a)} \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/(2a)} \end{aligned}$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer Kugelschale mit Radius r und $r + \Delta r$ anzutreffen, ist durch

$$w(\Delta r) = \int_r^{r+\Delta r} dr w_{nl}(r), \quad w_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$$

gegeben. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt für $w_{10}(r) = C_{10}^2 r^2 e^{-2Zr/a}$ bei $r = a/Z$. Im allgemeinen hat $w_{nl}(r)$ genau $n - l$ Maxima.

Die Mittelwerte $\langle r^k \rangle = \int_0^\infty dr r^k w_{nl}(r)$ lassen sich für $k = \pm 1$ einfach berechnen:

$$\langle r \rangle = \frac{a}{2Z} [3n^2 - l(l+1)], \quad \langle r^{-1} \rangle = \frac{Z}{an^2}$$

Korrekturen

Die Bohr'sche Formel für die Energieniveaus des Elektrons im Wasserstoffatom stellt nur eine Näherung dar, zu der eine ganze Reihe von Korrekturen kommen (Feinstruktur, Hyperfeinstruktur etc).

Mitbewegung des Kernes

Wir haben bisher so getan, als ob der Kern des Wasserstoffatoms unendlich schwer sei (und deshalb ruht). Tatsächlich haben Kern und Elektron die Masse

$$c^2 m_p = 938 \text{ MeV}, \quad c^2 m_e = 0.51 \text{ MeV}$$

und seine Mitbewegung macht sich bemerkbar.

Die Energie \tilde{E} zweier Teilchen mit Koordinaten $\vec{x}_i = (x_1^{(i)}, x_2^{(i)}, x_3^{(i)})$, $i = 1, 2$, und wechselseitigem Potential $V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$ ist klassisch durch

$$\tilde{E} = \frac{1}{2m_1} \vec{p}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \vec{p}_2^2 + V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$$

gegeben. Das Äquivalenzprinzip,

$$\vec{p}_1 \rightarrow \frac{\hbar}{i} \text{grad}_1, \quad \vec{p}_2 \rightarrow \frac{\hbar}{i} \text{grad}_2, \quad \text{grad}_j = \left(\frac{\partial}{\partial x_1^{(j)}}, \frac{\partial}{\partial x_2^{(j)}}, \frac{\partial}{\partial x_3^{(j)}} \right)$$

führt zu der stationären Schrödinger-Gleichung für zwei Teilchen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) \right) \tilde{u}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \tilde{E} \tilde{u}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

Schwerpunktskoordinaten

Mittels Relativ- und Schwerpunktkoordinaten

$$\begin{aligned} \vec{x} &= \vec{x}_1 - \vec{x}_2, & \vec{R} &= \frac{(m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2)}{(m_1 + m_2)} \\ \vec{x}_1 &= \vec{R} + \frac{\mu}{m_1} \vec{x}, & \vec{x}_2 &= \vec{R} - \frac{\mu}{m_2} \vec{x}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

wird die Kern-Elektron Schrödingergleichung zu

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_x + V(\vec{x}) \right) \tilde{u}(\vec{x}, \vec{R}) = \tilde{E} \tilde{u}(\vec{x}, \vec{R})$$

die man auch herleiten kann, indem man das Äquivalenzprinzip direkt auf Relativ- und Schwerpunkts-Koordinaten anwendet. Hier ist $m_1 + m_2$ die Gesamtmasse und $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ die Relativmasse, wie schon aus der Mechanik bekannt.

Seperation der Variablen

Als Separation der Variablen nennt man Produkt-Ansätze für die Lösung von Differentialgleichungen, wie $\psi(\vec{x}, t) = u(\vec{x}) \exp(iEt/\hbar)$. Der analoge Ansatz für Relativ- und Schwerpunkts-Koordinaten ist

$$\tilde{u}(\vec{x}, \vec{R}) = u(\vec{x})u(\vec{R}), \quad u(\vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}$$

wobei wir davon Gebrauch gemacht haben, daß der der Gesamtpuls $\vec{p}_1 + \vec{p}_2$ erhalten ist, d.h. dass sich die Schwerpunktskoordinate frei bewegt (als ebene Welle). Die Schrödingergleichung für die Relativ-Koordinate ist damit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_x + V(\vec{x}) \right) u(\vec{x}) = Eu(\vec{x}), \quad E = \tilde{E} - \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_1 + m_2)}$$

Dabei ist

$$\frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_1 + m_2)} : \text{ kinetische Energie des Schwerpunktes}$$

$$E : \text{ Energie der Relativbewegung}$$

Die Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung ist also die gleiche wie für die Bewegung in einem äußeren Potential $V(\vec{x})$. Man hat lediglich die Masse m durch die reduzierte Masse $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ zu ersetzen.

Energieniveaus

Die Energie-Niveaus des Wasserstoffatoms ist somit

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{\alpha^2}{n^2}, \quad \mu = \frac{m_e}{1 + m_e/m_p}$$

Geht man vom Proton zum Deuteron über, so hat man $m_p \rightarrow m_d \approx 2m_p$ und eine entsprechende Verschiebung der Energieniveaus des schwerer Wasserstoffs. Aufgrund dieses Effektes wurde das Deuteron entdeckt. Eine Reihe weiterer physikalischer Effekte führen zu Korrekturen der Bohr'schen Energieniveaus.

- Das magnetischen Moment des Elektrons.
- Relativistischen Geschwindigkeit des Elektrons.
- Das magnetischen Moment des Kerns.

Radialsymmetrische Lösungen für $V(r) = 0$

Die Lösungen der freien Schrödinger-Gleichung lassen sich in verschiedenen Systemen von Basisfunktionen darstellen. Bisher haben wir dazu ebenen Wellen verwendet, die Eigenfunktionen des Impulsoperators.

Hier betrachten wir Lösungen der Form $R_{lm}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, welche bei Streuprozessen auftreten. Zunächst beschäftigen wir uns mit der Lösung für die radialen Wellenfunktionen, $R_{lm}(r)$. und schreiben kurz $R_{lm}(r) \equiv R_l(r)$. Für $V \equiv 0$ hat die radiale Schrödingergleichung die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2 (rR_l)}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_l(r) = E R_l(r)$$

Da diese freie Teilchen beschreibt, sind die Energie-Eigenwerte kontinuierlich, aber positiv, $E \geq 0$.

Sphärische Bessel- und Neumann-Funktionen

Es gibt verschiedene Wege, dimensionslose Variable für die radiale Schrödingergleichung einzuführen, eine Möglichkeit haben wir auf Seite 4 im Zusammenhang mit der Diskussion gebundener Zustände benutzt. Hier setzen wir

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 = |\vec{k}|^2, \quad \text{und} \quad \rho \equiv kr$$

Damit erhalten wir

$$\frac{d^2 R_l}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR_l}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R_l + R_l = 0$$

Man beachte, daß die Energie $\hbar^2 k^2 / (2m)$ nur via der Reskalierung des radialen Abstandes eingeht, via $\rho = kr$. Als Differentialgleichung 2. Ordnung hat diese Gleichung zwei unabhängige Lösungen, welche man auch "sphärischen Zylinderfunktionen" nennt.

Bessel-Funktion

Die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung stehen in einem engen Zusammenhang mit den Bessel-Funktionen $J_\nu(\rho)$:

$$0 = \frac{d^2 J_\nu}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dJ_\nu}{d\rho} + \left(1 - \frac{\nu^2}{\rho^2}\right) J_\nu(\rho)$$

$$J_\nu(\rho) = \frac{\rho^\nu}{2^\nu} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\rho^{2k}}{2^{2k} k! \Gamma(\nu + k + 1)}$$

Diese werden überall da gebraucht, wo es um Lösungen der Laplace Gleichung in polarer oder sphärischen Koordinaten geht. Dabei kann ν complex sein.

Sphärische Bessel-Funktion

Wir betrachten nun die bei $\rho = 0$ reguläre Lösung, die sphärische Bessel-Funktion $j_\nu(\rho)$:

$$j_l(\rho) = \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho), \quad j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l \left(\frac{\sin \rho}{\rho}\right)$$

Aus der zweiten Darstellung folgt

$$j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho}, \quad j_1(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}$$

Man kann durch vollständige Induktion verifizieren, dass die $j_l(\rho)$ Lösungen der radialen Schrödingergleichung sind. D.h. man beweist zunächst den Fall $l = 0$ und schliesst dann aus der Richtigkeit für l auf die Richtigkeit für $l + 1$.

Sphärische Neumann-Funktionen

Wir betrachten nun die bei $\rho = 0$ singuläre Lösung, die sphärische Neumann-Funktionen $n_l(\rho)$:

$$n_l(\rho) = (-1)^{l+1} \left(\frac{\pi}{2\rho} \right)^{\frac{1}{2}} J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho), \quad n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \left(\frac{\cos \rho}{\rho} \right)$$

Mit

$$n_0(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho}, \quad n_1(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho}$$

Grenzwertverhalten

Für $\rho \rightarrow 0$ gilt

$$j_l(\rho) \approx \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \quad (2l+1)!! \equiv 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)$$

$$n_l(\rho) \approx \frac{-(2l-1)!!}{\rho^{l+1}}$$

Für $\rho \rightarrow \infty$ gilt andererseits

$$j_l(\rho) \sim \frac{1}{\rho} \sin \left(\rho - \frac{l\pi}{2} \right), \quad n_l(\rho) \sim -\frac{1}{\rho} \cos \left(\rho - \frac{l\pi}{2} \right)$$

Entwicklung von ebenen Wellen nach Legendre-Polynomen

Ebene Wellen,

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = e^{ikr \cos \vartheta} = e^{i\rho z}, \quad \vartheta = \angle(\vec{k}, \vec{x}), \quad \rho = kr, \quad z \cos \vartheta,$$

sind reguläre Lösungen von $(\Delta + k^2)u(\vec{x}) = 0$, sie lassen sich daher ebenfalls nach Kugelfunktionen und sphärischen Bessel-Funktionen $j_l(\rho)$ entwickeln.

Eine ebene Welle hängt von der Energie $\hbar^2 k^2 / (2m)$ nur via der Reskalierung des radialen Abstandes $\rho = kr$ ab, sie ist zudem rotations-invariant um die Ausbreitungsrichtung $\vec{k} = (0, 0, k)$, und damit unabhängig vom Polarwinkel φ . In der Entwicklung nach Kugelfunktionen $Y_{lm}(\varphi, \vartheta)$ treten daher nur die Terme $m = 0$ auf, und damit nur die Legendre Polynome

$$P_l(z) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l0}, \quad z = \cos \vartheta$$

also

$$e^{i\rho z} = \sum_{l=0}^{\infty} c_l j_l(\rho) P_l(z)$$

Der radiale Anteil ist durch die sphärische Besselfunktion $j_l(\rho)$ gegeben, da diese die für $\rho \rightarrow 0$ regulär sind.

Entwicklungskoeffizienten

Es bleiben die Entwicklungskoeffizienten c_l mit Hilfe der Orthogonalitätsrelationen

$$\int_{-1}^{+1} dz P_{l_1}(z) P_{l_2}(z) = \frac{2\delta_{l_1 l_2}}{(2l_1 + 1)}, \quad c_l j_l(\rho) = \frac{2l + 1}{2} \int_{-1}^{+1} dz P_l(z) e^{i\rho z}$$

für Legendre-Polynome zu bestimmen. Wenn wir z^n nach $P_l(z)$ entwickeln, so tragen nur Terme $l \leq n$ bei. Andererseits ist $P_l(z)$ orthogonal zu allen $P_n(z)$ mit $n \neq l$, daher gilt

$$\int_{-1}^{+1} dz z^n P_l(z) = \begin{cases} 0 & \text{für } n < l \\ \frac{2!!}{(2l+1)!!} & \text{für } n = l \end{cases}$$

Für $e^{i\rho z} = \sum_{n=0}^{\infty} (i\rho z)^n / (n!)$ finden wir daher

$$\int_{-1}^{+1} dz P_l(z) e^{i\rho z} = \frac{2}{(2l+1)!!} (i\rho)^l + O(\rho^{l+1})$$

Wir können jetzt den Grenzwert $\rho \rightarrow 0$ betrachten. Mit $j_l(\rho) \rightarrow \rho^l / (2l+1)!!$ erhalten

$$c_l j_l(\rho) \approx c_l \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \approx \frac{(2l+1)}{2} \frac{2(i\rho)^l}{(2l+1)!!} + \dots \quad (\text{höhere Potenzen in } \rho)$$

Ein Koeffizientenvergleich führt via

$$c_l = (2l+1) i^l$$

zu dem zentralen Ergebnis

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = e^{i k r \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \vartheta)$$

Physikalische Interpretation

Das asymptotischen Verhaltens der sphärischen Bessel Funktion $j_l(\rho)$ für große ρ ist

$$j_l(\rho) \sim \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) = -\frac{1}{2ikr} \left[e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right]$$

mit

$$\begin{aligned}\frac{1}{r}e^{-i(\omega t+kr)} & : \text{ein-laufende Kugelwelle} \\ \frac{1}{r}e^{-i(\omega t-kr)} & : \text{aus-laufende Kugelwelle}\end{aligned}$$

wobei $\omega = \hbar k^2/(2m)$. Um ein- und auslaufende Wellen zu unterscheiden betrachtet man den Ort konstanter Phase, $\omega t + kr = 0$. Die sphärische Besselfunktion $j_l(\rho)$ ist also für große Abstände ($kr \gg 1$) eine Superposition von ein- und auslaufenden Kugelwellen. Der Drehimpuls l geht nur via der Phasenverschiebung $l\pi/2$ ein.

Beweis

Man bemerke, dass $\sin(\rho - l\pi/2)$ je nach Quantenzahl $\pm \sin(\rho)$ entspricht (l gerade), bzw. $\pm \cos(\rho)$ (l ungerade).² Das ist in Einklang mit

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \left(\frac{\sin \rho}{\rho} \right) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^{l-1} \left(\frac{\cos \rho}{\rho} - \frac{\sin \rho}{\rho^2} \right)$$

wobei der zweite Term für grosse ρ verschwindet.

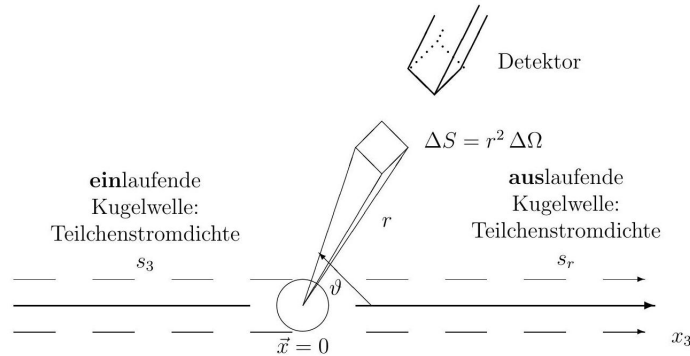
Elastische Potentialstreuung

Voraussetzung

Für die Formulierung der Streutheorie brauchen wir die Annahme, dass sich die ungebundenen Lösungen der Schrödinger-Gleichung im Unendlichen wie ebene Wellen verhalten. Dazu muss das Potential $V(r)$ schnell genug für $r \rightarrow \infty$ abfallen, man kann zeigen, daß dies für

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (rV(r)) = 0,$$

der Fall ist. Wir behandeln hier nicht die Streuung am Coulomb-Potential, die eine gesonderte Behandlung braucht.



Experimenteller Aufbau

Längs der x_3 -Achse fallen Teilchen der Stromdichte s_3 ein³ die am Streuzentrum in $\vec{x} = 0$ (Relativkoordinate) in das Raumwinkelelement $\Delta\Omega$ mit radialer Teilchenstromdichte $s_r(r, \vartheta, \varphi)$ gestreut werden. Durch ein Flächenelement ΔS im Abstand r treten dann pro Zeiteinheit $s_r \Delta S$ Teilchen.

¹² Gemäß dem Ableitungs-Zyklus $\sin \rightarrow \cos \rightarrow (-\sin) \rightarrow (-\cos) \rightarrow \sin$.

Raumwinkelement : $\Delta\Omega = \sin\vartheta\Delta\vartheta\Delta\varphi$

Fäschenelement : $\Delta S = r^2\Delta\Omega$

Stromdichte einfallender Teilchen : s_3

radiale Teilchenstromdichte : $s_r(r, \vartheta, \varphi) = \vec{s} \cdot \vec{e}_r$

Wirkungsquerschnitt

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung in das Raumwinkelement $\Delta\Omega$ ist durch

$$\Delta\sigma(\vartheta, \varphi) = \frac{s_r r^2 \Delta\Omega}{s_3}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vartheta, \varphi) = \frac{s_r(r, \vartheta, \varphi) r^2}{s_3}$$

definiert. Die Größe $d\sigma/d\Omega$ ist i.a. eine Funktion der Energie $E = \hbar^2 k^2 / (2\mu)$, wobei μ die reduzierte Masse ist. Für rotationssymmetrische $V(\vec{x})$ hängt $d\sigma/d\Omega$ nicht von φ ab.

Streuamplituden

Sei $u(\vec{x})$ die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung zum Potential $V(r)$. Diese Lösung soll für große $r = |\vec{x}|$ aus einlaufender ebener Welle und auslaufender Kugelwelle

bestehen,

$$u(\vec{x}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + f(k, \vartheta) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad \vec{k} = (0, 0, k)$$

mit $f(k, \vartheta) = 0$ für $V(r) = 0$. Die Größe $f(k, \vartheta)$ heißt Streuamplitude. Aus der Kontinuitätsgleichung folgt

$$s_3 = \hbar k_3 / \mu, \quad s_r = \hbar k |f(k, \vartheta)|^2 / (\mu r^2)$$

und somit

$$\frac{d\sigma(k, \vartheta)}{d\Omega} = \frac{s_r r^2}{s_3} = |f(k, \vartheta)|^2$$

da $k_3 = k$.

Entwicklung nach Partialwellen

Die Partialwellen-Entwicklung ebener Wellen (siehe Abschnitt 5.3.2) reduziert sich für große r zu

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\vartheta)$$

$$\sim -\frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left(\frac{e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} - \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} \right) P_l(\cos\vartheta)$$

Diese ebene Welle entspricht dem Fall $V(r) = 0$. Falls nun $V(r) \neq 0$, so wird lediglich die Amplitude/Phase der auslaufende Kugelwelle modifiziert. Wir machen den Ansatz

¹³ Vergleich den Abschnitt ?? zur Kontinuitätsgleichung.

$$u(\vec{x}) \approx -\frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left(\frac{e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} - S_l(k) \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} \right) P_l(\cos \vartheta)$$

Streuphasen

Bei einer rein elastischen Streuung können keine Teilchen verlorengehen, es werden also nur die Phasen, aber nicht jedoch die Intensitäten der auslaufenden Kugelwelle geändert werden. Also gilt $|S_l(k)| = 1$ (bei inelastischer Streuung hat man $|S_l(k)| < 1$), d.h.

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)}$$

$\delta_l(k)$: zur l-ten "Partialwelle" gehörige Streuphase.

Der Radialanteil $R_l(r)$ der Wellenfunktion verhält sich für große r also asymptotisch wie

$$R_l(r) \sim - \left(\frac{e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{2ikr} - e^{2i\delta_l(k)} \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{2ikr} \right) = e^{i\delta_l(k)} \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l(k))}{kr}$$

Partialwellenentwicklung für Streuamplituden

Mit $S_l = (S_l - 1) + 1$ läßt sich das obige $u(\vec{x})$ auch als

$$u(\vec{x}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{S_l(k) - 1}{2ik} P_l(\cos \vartheta) \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{r} \right]$$

schreiben. Benutzen wir

$$e^{-\frac{i}{2}l\pi} = i^{-l}, \quad u(\vec{x}) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + f(k, \vartheta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

so erhält man für große r mit

$$f(k, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{2i\delta_l(k)} - 1}{2ik} P_l(\cos \vartheta)$$

Partialwellenentwicklung für die Streuamplituden $f(k, \vartheta)$.

Totaler Wirkungsquerschnitt

Integrieren wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt über die Einheitskugel, so erhalten wir den totalen elastischen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{el}(k)$:

$$\sigma_{el}(k) = \int d\Omega |f(k, \vartheta)|^2$$

Wegen der Orthogonalität der $P_l(\cos \vartheta)$ und da $(e^{2i\delta_l} - 1) / 2i = e^{i\delta_l} \sin \delta_l$, folgt

$$\sigma_{el}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k)$$

Die Streuphasen $\delta_l(k)$ sind bei vorgegebenem Potential aus dem asymptotischen Verhalten der Partialwellen $R_l(kr)$ zu bestimmen. Als Beispiel werden wir weiter unten den 3dimensionalen Potentialtopf diskutieren.

Optisches Theorem

Für den Imaginärteil $\Im m f(k, \vartheta)$ der Streuamplitude gilt

$$\Im m f(k, \vartheta = 0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k)$$

da $\Im m (e^{i\delta_l} \sin \delta_l) = \sin^2 \delta_l(k)$ und $P_l(1) = 1$, und somit

$$\Im m f(k, \vartheta = 0) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{el}(k)$$

Dieser Zusammenhang wird das Optische Theorem genannt. Der Verlust an einfallender Intensität (σ_{el}) entsteht durch "kohärente" (elastische) Interferenz.

3-dimensionaler Potentialtopf

Wir betrachten als Beispiel den 3-dimensionalen, rotations-symmetrischen Potentialtopf,

$$\begin{aligned} V(r) &= -V_0 & \text{für} & \quad r < a, \\ V(r) &= 0 & \text{für} & \quad V_0 > 0 \end{aligned}$$

Analog zum endlich tiefen Potentialtopf in einer Dimension (siehe Abschnitt ??), definieren wir

$$\begin{aligned} q &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu(V_0 + E)} \\ \kappa &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{-2\mu E}, & \text{für } E < 0 \\ k &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu E} & \text{für } E > 0 \end{aligned}$$

Wobei $E < 0 / E > 0$ gebundenen-/Streu-Zuständen entspricht. Wir betrachten zuerst $E < 0$.

Gebundene Zustände

Für $E < 0$ genügt $R_l(r)$ den Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l + q^2 R_l &= 0, & r < a \\ \frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l - \kappa^2 R_l &= 0, & r > a \end{aligned}$$

Für grosse r folgt aus der zweiten Gleichung $R_l'' = \kappa^2 R_l$, also $R_l \sim \exp(-\kappa r)$.

Innerer Zustand

Für $r < a$ kommt nur die bei $r = 0$ reguläre Lösung in Frage, also die sphärische Bessel Funktion

$$R_l(r) = A j_l(\rho), \quad r < a$$

mit $\rho = qr$.

Äusserer Zustand

Für $r > a$ muss die Lösung wie $\exp(-\kappa\rho)$ exponentiell abfallen. Welche der sphärischen Funktionen tut das?

Die Bestimmungsgleichungen für R_l unterscheiden sich in den Termen $q^2 R_l$, bzw $-\kappa^2 R_l$, mit $q, \kappa \geq 0$. Für die Transformation auf die Normalform führt das zu $\rho = qr$ und $\rho = i\kappa r$, jeweils für die Argumente der entsprechenden sphärischen Funktionen. Die sphärischen Hankel-Funktionen,

$$h_l^{(1)}(\rho) \equiv j_l(\rho) + i n_l(\rho)$$

verhalten sich asymptotisch, also für $r \rightarrow \infty$, wie

$$h_l^{(1)}(\rho) \sim \frac{\sin(\rho - l\pi/2)}{\rho} - \frac{i}{\rho} \cos(\rho - l\pi/2) = \frac{1}{i\rho} e^{i(\rho - \frac{1}{2}l\pi)}.$$

Für $r > a$ erhält daher

$$R_l(r) = B h_l^{(1)}(i\kappa r), \quad -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu} = E = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu} - V_0$$

wobei wir $\rho = i\kappa r$ eingesetzt haben.

Randbedingungen

Die zulässigen Energiewerte E ergeben sich aus den Anschlussbedingungen bei $r = \pm a$,

$$A j_l(aq) = B h_l^{(1)}(ia\kappa) \\ A \frac{d}{dr} j_l(rq) \Big|_{r=a} = B \frac{d}{dr} h_l^{(1)}(ir\kappa) \Big|_{r=a}$$

aus denen die transzendenten Bestimmungsgleichungen

$$\frac{\frac{d}{dr} j_l(rq)}{j_l(rq)} = \frac{\frac{d}{dr} h_l^{(1)}(ir\kappa)}{h_l^{(1)}(ir\kappa)} \quad r = a, \quad l = 0, 1, \dots$$

folgen. Diese Gleichungen sind i.a. nur numerisch zu lösen.

Tiefer Potentialtopf

Für einen tiefen Topf, d.h. für $qa \gg 1$ (da $q \sim \sqrt{V_0 + E}$), kann man auf der linken Seite die asymptotischen Formen für $j_l(rq)$ benutzen:

$$j_l(rq) \sim \frac{1}{rq} \sin \left(rq - \frac{l\pi}{2} \right)$$

$$\frac{dj_l(rq)}{dr} \sim -\frac{1}{r^2 q} \sin \left(rq - \frac{l\pi}{2} \right) + \frac{1}{r} \cos \left(rq - \frac{l\pi}{2} \right)$$

Einsetzen ergibt

$$-\frac{1}{a} + q \cot \left(qa - \frac{l\pi}{2} \right) = \frac{\frac{d}{dr} h_l^{(1)}(ir\kappa) \Big|_{r=a}}{h_l^{(1)}(ia\kappa)}$$

Da die Hankel-Funktionen die Lösungen für $r > a$ sind (wo $V(x) = 0$), hängt die rechte Seite nicht von V_0 ab. Die linke Seite hängt via q jedoch von V_0 ab, also muß für $|E| \ll V_0$ (hieraus folgt: grosses q) der Kotangens auf der linken Seite asymptotisch klein sein,

$$\cot \left(qa - \frac{l\pi}{2} \right) \approx 0, \quad qa - \frac{l\pi}{2} = \left(m + \frac{1}{2} \right) \pi, \quad m = 0, 1, \dots$$

oder

$$aq \approx \left(m + \frac{1}{2} \right) \pi + l \frac{\pi}{2}, \quad m = 0, 1, \dots$$

Via $q = \sqrt{2\mu(V_0 + E)}/\hbar$ ergeben sich hieraus für kleine $|E|$ die Energieeigenwerte der gebundenen Zustände.

Streuzustände

Für Streuzustände ist die Energie positive, $E > 0$. Das bedeutet für $r > a$:

$$R_l(r) = B j_l(kr) + C n_l(kr)$$

für $r < a$ gilt wie vorher $R_l(r) = A j_l(qr)$ (wobei jetzt $E > 0$). Die Stetigkeitsbedingungen bei $r = a$ sind

$$\frac{\frac{d}{dr} j_l(qr) \Big|_{r=a}}{j_l(qa)} = \frac{\frac{d}{dr} (B j_l(kr) + C n_l(kr)) \Big|_{r=a}}{B j_l(ka) + C n_l(ka)}$$

Damit ist C/B bestimmt.

Verhalten für $r \rightarrow \infty$

Das asymptotische Verhalten der sphärischen Bessel- und von Neumann-Funktionen für große r bedeutet für die den Radialteil der Lösung

$$R_l(r) \sim \frac{1}{kr} \left[B \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) - C \cos \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right]$$

Mit $\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \sin \beta \cos \alpha$ gilt

$$\begin{aligned} R_l(r) &\sim \frac{e^{i\delta_l}}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) \\ &= \frac{e^{i\delta_l}}{kr} \left[\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \cos(\delta_l) + \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \sin(\delta_l) \right] \end{aligned}$$

für den allgemeinen Ausdruck des Radialanteils durch die Streuphasen δ_l (siehe Abschnit 5.4). Der Vergleich ergibt

$$B = e^{i\delta_l} \cos(\delta_l), \quad C = -e^{i\delta_l} \sin(\delta_l), \quad \tan \delta_l(k) = -\frac{C}{B}$$

Wir eliminieren C/B und erhalten schlussendlich die Streuphasen:

$$\tan \delta_l(k) = \frac{\frac{d}{dr} j_l(kr) j_l(qa) - \frac{d}{dr} j_l(qr) j_l(ka)}{\frac{d}{dr} n_l(kr) j_l(qa) - \frac{d}{dr} j_l(qr) n_l(ka)}$$

wobei die Ableitungen an der Stelle $r = a$ auszuwerten sind.

Grenzfälle

Niederenergie-Streuung $ka \ll l$

Der Impuls $\hbar k = \sqrt{2\mu E}$ sei klein, und damit auch die kinetische Energie ausserhalb des Potentialtopf. Dieser kann beliebig tief sein, also auch $q = \sqrt{2\mu(V_0 + E)}/\hbar$. Damit können wir aus dem Ausdruck für $\tan \delta_l(k)$ nach kleinen kr entwickeln, nicht aber nach qr . Wir verwenden

$$j_l(\rho) \approx \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}, \quad n_l(\rho) \approx -\frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}}, \quad \text{für } \rho \rightarrow 0$$

mit $(2l+1)!! = (2l+1) \cdot (2l-1)!!$, und erhalten

$$\tan \delta_l(k) \approx \frac{2l+1}{[(2l+1)!!]^2} (ka)^{2l+1} \frac{l j_l(qa) - a \frac{d}{dr} j_l(qr)}{(l+1) j_l(qa) + a \frac{d}{dr} j_l(qr)}$$

wobei die Ableitung wieder bei $r = a$ zu nehmen sind. Der Factor $(ka)^{2l+1}$ setzt sich aus $\rho^l \cdot \rho^{l+1}$ zusammen.

Schwellen-Verhalten

Das Schwellen-Verhalten

$$\tan \delta_l(k) \approx c_l k^{2l+1} \quad \text{für } k \rightarrow 0$$

gilt nicht nur für den Potentialtopf, sondern für alle Potentiale, deren Streuverhalten für $k \rightarrow 0$ bzw. $r \rightarrow 0$ durch das Zentrifugalpotential dominiert wird.

Schreibt man für den totalen elastischen Wirkungsquerschnitt, siehe Abschnitt 5.4,

$$\sigma_{el}(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad \sigma_l(k) = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \sin^2 \delta_l(k)$$

so hat man für $k \rightarrow 0$, da $\sin \alpha \approx \tan \alpha$ für $\alpha \rightarrow 0$,

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} |C_l|^2 k^{4l+2}, \quad \text{d.h.}$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma_l(k) = \begin{cases} \text{const.} \neq 0 & \text{für } l = 0 \\ 0 & \text{für } l \neq 0 \end{cases}$$

Unitärer Limes

Für gewisse Energien $E_R = \hbar^2 k_R^2 / (2\mu)$ verschwindet der Nenner in der obigen Formel für $\tan \delta_l(k)$. Man hat dann

$$\tan \delta_l(k_R) = \pm \infty, \quad \delta_l(k_R) = \left(m + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad m \text{ ganze Zahl.}$$

Mit $\sin^2[(n + 1/2)\pi] = 1$ werden die partiellen Streuquerschnitte $\sigma_l(k)$ für $k = k_R$ maximal,

$$\sigma_l(k_R) = \frac{4\pi(2l+1)}{k_R^2} = \frac{4\pi\hbar^2(2l+1)}{2\mu E_R}$$

der unitärer Limes.

Resonanzstreuung

Diese Phänomen läßt sich als eine Resonanzerscheinung interpretieren. Der Einfachheit halber sei

$$\frac{a}{\hbar} \sqrt{2\mu(V_0 + E)} = qa \gg 1 \gg ka = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2\mu + E}$$

(tiefer Topf und Niederenergiestreuung). Bei dieser Approximation kann man die oben entwickelte Näherungsformel für $\tan \delta_l$ für Niederenergiestreuung benutzen. An der Resonanz, d.h. für $k = k_R$ und $q = q_R$, gilt die Bedingung

$$(l+1)j_l(q_R a) + a \frac{d}{dr} j_l(q_R r) \Big|_{r=a} = 0$$

Wegen der Annahme $\rho = q_R a \gg 1$ können wir für die sphärische Besselfunktion den genäherten Ausdruck $j_l(\rho) \sim \sin(\rho - l\pi/2)/\rho$ für große Argumente benutzen (siehe Abschnitt 5.3.2),

$$0 = \frac{l+1}{aq_R} \sin\left(q_R a - \frac{l\pi}{2}\right) + \cos\left(q_R a - \frac{l\pi}{2}\right) - \frac{1}{q_R^2} \sin\left(q_R a - \frac{l\pi}{2}\right)$$

$$\approx \cos\left(q_R a - \frac{l\pi}{2}\right)$$

Hieraus folgt

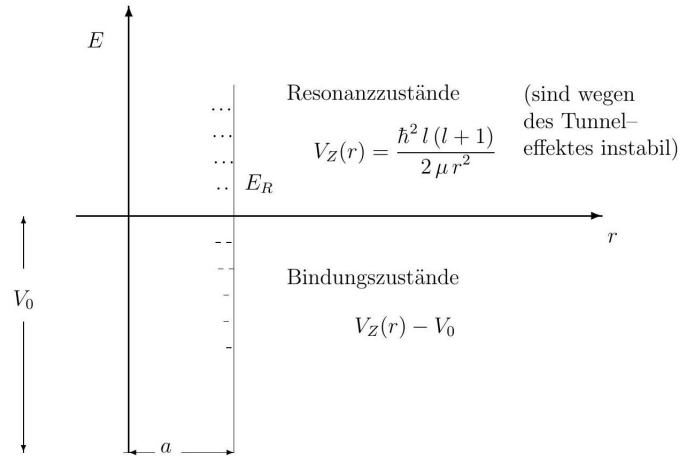
$$aq_R = m\pi + \frac{1}{2}(l+1)\pi, \quad m \text{ ganz.}$$

Dies sind aber gerade die gleichen Bedingungen wie für die diskreten gebundenen Zustände aus Abschnitt 5.5.1. Im Unterschied zu den (echten) gebundenen Zuständen ist hier jedoch $E_R > 0$. Es handelt sich um ausgezeichnete diskrete Energieniveaus, die z.B. bei der Streuung angeregt werden, ähnlich wie bei erzwungenen Schwingungen in der Mechanik und Elektrodynamik:

Bei bestimmten Frequenzen $\omega_R = E_R/\hbar$ der einfallenden Teilchen werden die Eigenschwingungen des streuenden Systems angeregt.

'Instabile' Bindungszustände

Resonanz-Niveaus E_R lassen sich in gewisser Hinsicht als instabile Bindungszustände interpretieren:



Breit-Wigner Formel

In der Nähe der Resonanz kann man näherungsweise

$$\tan \delta_l = \gamma_l \frac{(ka)^{2l+1}}{E - E_R}, \quad \gamma_l = \text{const}$$

setzen: Schwellenverhalten für den Zähler, Taylor-Entwicklung um die Nullstelle im Nenner. Für den Wirkungsquerschnitt σ_l der Partialwelle l ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \sigma_l(E) &= \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \sin^2 \delta_l = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \frac{\tan^2 \delta_l}{1 + \tan^2 \delta_l} \\ &= \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \frac{(\gamma_l(ka)^{2l+1})^2}{(E - E_R)^2 + (\gamma_l(ka)^{2l+1})^2} \end{aligned}$$

Dies ist die Breit-Wigner-Formel für den Wirkungsquerschnitt in der Umgebung der Resonanzenergie E_R .

Resonanzbreite

Die entsprechende Amplitude der Partialwelle ist

$$f_l(k) = \frac{1}{2ik} \left(e^{2i\delta_l(k)} - 1 \right) = \frac{1}{2ik} \left(\frac{1 + i \tan \delta_l}{1 - i \tan \delta_l} - 1 \right) = \frac{1}{k} \frac{\tan \delta_l}{1 - i \tan \delta_l}$$

wobei wir $\exp(2x) = \exp(x)/\exp(-x)$ verwendet haben. Man erhält

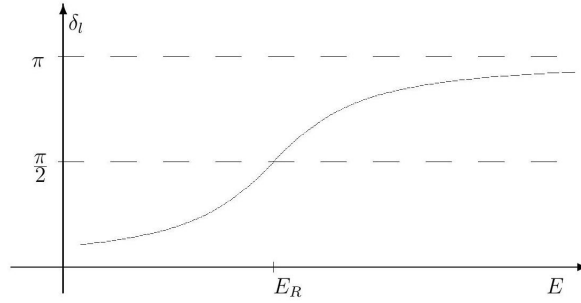
$$f_l(k) = \frac{1}{k} \frac{\gamma_l(ka)^{2l+1}}{E - E_R - i\gamma_l(ka)^{2l+1}}$$

Die Größe

$$\Gamma_l = 2\gamma_l(ka)^{2l+1}$$

bezeichnet man als die Breite der Resonanz, da $\sigma_l(E_R \pm \frac{1}{2}\Gamma_l) = \frac{1}{2}\sigma_l(E_R)$.

Die Resonanzstreuung spielt eine zentrale Rolle in der Atom-, Kern- und Elementarteilchenphysik. In ihrer allgemeinen Form gelten die hier hergeleiteten Formeln für viele Potentiale.



7 Der Spin der Elektronen

Quantenmechanische Beschreibung

Die Existenz des Spins bedeutet, daß Elektronen, außer der Ortskoordinate \vec{x} , oder der Impulskoordinate \vec{p} , einen weiteren Freiheitsgrad besitzen: Spin nach "oben" und Spin nach "unten", jeweils bezüglich einer vorgegebenen Richtung (Quantisierungsachse, z.B. die x_3 -Richtung). Und dieses obwohl Elektronen Punktteilchen sind.

Spinore

Man verdoppelt die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ zu einem Spinor $\tilde{\psi}(\vec{x}, t)$,

$$\psi(\vec{x}, t) \rightarrow \tilde{\psi}(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}$$

wobei $\psi_+(\vec{x}, t)$ ein Elektron mit Spin "oben" und $\psi_-(\vec{x}, t)$ ein Elektron mit Spin "unten" beschreibt.

Pauli-Matrizen

Der Spin-Operator \vec{S} ist nach Abschnitt ?? durch die Pauli-Matrizen σ_i gegeben,

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$$
$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Bis auf den Faktor $\hbar/2$ folgen die Pauli Matrizen den Kommutationsrelationen von Drehimpulsoperatoren,

$$[\sigma_k, \sigma_l] = 2i\epsilon_{klm}\sigma_m, \quad \sigma_j^2 = 1, \quad j = 1, 2, 3$$

Basiswahl

Bezeichnen wir mit $\tilde{\psi}_{\pm}$ die Zustände mit Spin rauf/runter,

$$\tilde{\psi}_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\psi}_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

so gilt erwartungsgemäß:

$$\mathbf{S}_3 \tilde{\psi}_+ = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}_3 \tilde{\psi}_- = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Für festes \vec{x} und t spannen $\tilde{\psi}_+$ und $\tilde{\psi}_-$ einen 2-dimensionalen Vektorraum auf, dessen Elemente als Spinoren bezeichnet werden.

Wellenfunktionen

Ein allgemeines Element des Vektorraums hat komplexen Koeffizienten c_+ und c_- , die orts- und zeitabhängig sind:

$$\tilde{\psi}(\vec{x}, t) = c_+(\vec{x}, t)\tilde{\psi}_+ + c_-(\vec{x}, t)\tilde{\psi}_- = \begin{pmatrix} c_+(\vec{x}, t) \\ c_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c_{\pm}(\vec{x}, t)$ entsprechen also Wellenfunktionen $\psi_{\pm}(\vec{x}, t)$, von denen es pro Elektron nun zwei gibt. Die Norm von $\tilde{\psi}(\vec{x}, t)$ ist durch

$$(\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) = |c_+|^2 + |c_-|^2$$

gegeben. Wegen der physikalischen Interpretation muss $(\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) = 1$ sein. $|c_{\pm}|^2$ ist damit die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron im Zustand ψ den Spin parallel/antiparallel zur x_3 -Achse ausgerichtet hat, mit $|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$.

Erwartungswerte

Im folgenden wird die Ortsabhängigkeit von $\tilde{\psi}$ ignoriert und zunächst nur Spineigenschaften betrachtet. Für die Erwartungswerte $\langle \mathbf{S}_j \rangle$ der Komponenten \mathbf{S}_j im Zustand $\tilde{\psi}$ ergibt sich

$$\langle \mathbf{S}_1 \rangle = \frac{\hbar}{2} (c_+^*, c_-^*) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (c_+^* c_- + c_-^* c_+),$$

und analog

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_2 \rangle &= -\frac{i\hbar}{2} (c_+^* c_- - c_-^* c_+) \\ \langle \mathbf{S}_3 \rangle &= \frac{\hbar}{2} (|c_+|^2 - |c_-|^2) \end{aligned}$$

Als Observable sind die Erwartungswerte reel.

Drehungen von Spins

Im Abschnitt ?? wurde gezeigt, daß Wellenfunktionen via

$$\psi(R\vec{x}) = e^{-i\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\varphi}/\hbar} \psi(\vec{x})$$

gedreht werden. Dieses gilt für ganzzahligen Drehimpuls $j = 0, 1, 2, \dots$. Für $j = 1/2$ ist der Drehimpulsoperator \vec{L} durch den Spin-Operator \vec{S} zu ersetzen,

$$R\tilde{\psi} = e^{-i\vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\varphi}/\hbar} \tilde{\psi}$$

wobei $\tilde{\psi}$ ein Spinor ist.

Drehung um die z-Achse

Als Beispiel betrachten wir eine Drehung um die 3-Achse, d.h. $\vec{\varphi} = (0, 0, \varphi)$:

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{S}_3\varphi/\hbar} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\varphi/2)^n}{n!} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}^n \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-i\varphi/2)^{(2l)}}{(2l)!} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-i\varphi/2)^{(2l+1)}}{(2l+1)!} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \cos(\varphi/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - i \sin(\varphi/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Spin nach oben und unten erhalten also entgegengesetzte Phasen.

Bei einer Drehung um 2π erhalten Spinoren die Phase (-1) .

Um einen Spin in den Ausgangszustand überzuführen bedarf es also einer Drehung um 4π .

Das magnetische Moment des Elektrons

Gyromagnetischer Faktor

Ein Elektron mit Spin ist ein rotierendes (geladenes) Teilchen. Aus der Elektrodynamik wissen wir, daß ein Ringstrom mit Drehimpuls $\vec{L} = \vec{S}$ ein magnetisches Moment der Grösse

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= -\frac{e_0 g}{2m_e} \vec{S} \quad \text{mit} \\ g &\approx 2 \quad \quad \quad (\text{in guter Näherung}) \end{aligned}$$

erzeugt. Der g -Faktor heißt gyromagnetischer Faktor. Für klassische Ringströme gilt $g = 1$, siehe auch Abschnitt ??.

Elektron im Magnetfeld

In einem äußeren Feld \vec{B} hat ein klassisches magnetisches Moment $\vec{\mu}$ die Energie $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Nach dem Korrespondenzprinzip führt dies zum Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = \frac{e_0 g \hbar}{4m_e} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$$

Für einen zeitabhängigen Spinor $\tilde{\psi}(t) = \begin{pmatrix} c_+(\vec{x}, t) \\ c_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}$ erhalten wir die zeithabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\psi}(t) = \frac{e_0 g \hbar}{4m_e} (\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) \tilde{\psi}(t)$$

Lamor-Frequenz

Wir betrachten ein konstantes Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ und lösen die Schrödinger-Gleichung mittels des Ansatzes $\tilde{\psi}(t) = e^{-i\omega t} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}$, mit $c_{\pm} = \text{const.}$, also

$$\hbar\omega \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = \frac{eg\hbar B_0}{4m_e} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}.$$

Die beiden Eigenfrequenzen ω_{\pm} sind

$$\omega_+ = \frac{e_0 g B_0}{4m_e} \equiv \omega_L \quad \text{und} \quad \omega_- = -\omega_L$$

mit Eigenvektoren sind $(1, 0)$ und $(0, 1)$. Hier ist ω_L die Lamor-Frequenz.¹ Für einen allgemeinen Anfangszustand $\tilde{\psi}(t=0) = (a, b)$ findet man daher

$$\tilde{\psi}(t) = \begin{pmatrix} ae^{-i\omega_L t} \\ be^{i\omega_L t} \end{pmatrix}, \quad \omega_L = \frac{e_0 g B}{4m_e}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1$$

Präzession

Als Beispiel betrachten wir einen Anfangszustand, in welchem der Spin entlang der 1-Achse ausgerichtet ist, also senkrecht zum angelegten Magnetfeld.

Als Erstes müssen wir den Eigenvektor (a, b) zu \mathbf{S}_1 (und zum Eigenwert $\hbar/2$) finden:

$$\frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Wir berechnen nun den Zeit-abhängigen Erwartungswert,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}(t), \mathbf{S}_1 \tilde{\psi}(t) \rangle &= \langle \mathbf{S}_1 \rangle(t) \\ &= \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\omega_L t}, e^{-i\omega_L t}) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\omega_L t} \\ e^{i\omega_L t} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos 2\omega_L t \end{aligned}$$

Analog ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_1 \rangle(t) &= \frac{\hbar}{2} \cos 2\omega_L t \\ \langle \mathbf{S}_2 \rangle(t) &= \frac{\hbar}{2} \sin 2\omega_L t \\ \langle \mathbf{S}_3 \rangle(t) &= 0 \end{aligned}$$

d.h. der Spin "präzediert" mit der doppelten Lamor-Frequenz um die Richtung von \vec{B} .

¹ Die hier definierte Larmor-Frequenz gilt für Spin-1/2. Klassisch benutzt man $qgB/(2m)$. Unter Einberechnung der g -Faktoren erhält man sehr ähnliche Werte.

Paramagnetische Resonanz

Der g -Faktor in der Beziehung

$$\vec{\mu} = \frac{qg}{2m} \vec{S}, \quad \vec{S} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}, \quad q : \text{Ladung}$$

ist im Festkörper keine universelle Konstante, sondern hängt von der chemischen Umgebung ab (via der Spin-Bahn Kopplung, siehe Abschnitt ??). Eine Methode die Größe des g -Faktors experimentell zu bestimmen ist die paramagnetische Resonanz.

RF-Felder

Analog zu der Induktion von atomaren Übergängen zwischen verschiedenen Niveaus durch Einstrahlen von Licht, kann man Übergänge zwischen den beiden Energieniveaus $\pm \hbar \omega_L = \hbar g |q| B_0 / (4m)$ eines Spins in einem konstanten Magnetfeld B_0 induzieren. Dafür benötigt man ein zusätzlich oszillierendes Magnetfeld B , typischerweise im Radiofrequenz (RF) Bereich.

Es sei also

$$\vec{B} = (B \cos \omega t, B \sin \omega t, B_0)$$

Mit

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{B} = \begin{pmatrix} B_0, & B(\cos \omega t - i \sin \omega t) \\ B(\cos \omega t + i \sin \omega t), & -B_0 \end{pmatrix}$$

lautet die Schrödinger-Gleichung (mit $q = -e_0$)

$$i\hbar \frac{d\tilde{\psi}}{dt} = \frac{\hbar q g}{4m} \begin{pmatrix} B_0, & B e^{-i\omega t} \\ B e^{i\omega t}, & -B_0 \end{pmatrix} \tilde{\psi}(t)$$

Variation der Konstanten

Die Energie ist nicht erhalten, da $\mathbf{H} = \mathbf{H}(t) = \hbar \omega_g \vec{\sigma} \cdot \vec{B}(t)$ explizit von der Zeit abhängt, analog zu erzwungenen Schwingungen in der Mechanik.

Der Ansatz (Variation der Konstanten)

$$\tilde{\psi}(t) = \begin{pmatrix} a(t) e^{-i\omega_L t} \\ b(t) e^{i\omega_L t} \end{pmatrix}, \quad \frac{d\tilde{\psi}}{dt} = \begin{pmatrix} (\dot{a} - i\omega_L a) e^{-i\omega_L t} \\ (\dot{b} + i\omega_L b) e^{i\omega_L t} \end{pmatrix}$$

führt zu den Gleichungen

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -i\omega_g e^{i(2\omega_L - \omega)t} b(t) \\ \dot{b} &= -i\omega_g e^{-i(2\omega_L - \omega)t} a(t) \\ \omega_g &= (ge_0 B) / (4m) \end{aligned}$$

Differenzieren der 1. Gleichung nach t und Einsetzen der zweiten ergibt

$$\ddot{a} - i(2\omega_L - \omega)\dot{a} + \omega_g^2 a = 0$$

Der Ansatz $a(t) = Ae^{i\lambda t}$ führt zu einer quadratischen Gleichung für λ , mit den Lösungen

$$\lambda_{1,2} = \omega_L - \frac{1}{2}\omega \pm \sqrt{\left(\omega_L - \frac{1}{2}\omega\right)^2 + \omega_g^2}$$

Die Bewegung des Systems, d.h. des Spinors $\tilde{\psi}(t)$ wird also durch die äussere Frequenz ω moduliert.

Induzierte Übergänge

Wir preparieren das System zur Zeit $t = 0$ in den Spin-oben Zustand: $a(0) = 1$ und $b(0) = 0$, was auch $\dot{a}(0) = 0$ bedeutet. Für allg. Zeiten gilt

$$\begin{aligned} a(t) &= \left[\cos(\hat{\omega}t) - i \frac{\omega_L - \omega/2}{\hat{\omega}} \sin \hat{\omega}t \right] e^{i(\omega_L - \omega/2)t} \\ b(t) &= -i \frac{\omega_g}{\hat{\omega}} \sin \hat{\omega}t e^{-i(\omega_L - \omega/2)t} \\ \hat{\omega} &= \sqrt{\left(\omega_L - \frac{1}{2}\omega\right)^2 + \omega_g^2} \end{aligned}$$

Ist T die Zeitspanne, während der das RF-Magnetfeld eingeschaltet ist, so ist am Ende dieser Zeitspanne der Bruchteil $|b(T)|^2$ der Spins "umgeklappt":

$$|b(T)|^2 = \frac{\omega_g^2}{\left(\omega_L - \frac{\omega}{2}\right)^2 + \omega_g^2} \sin^2 \left(T \sqrt{\left(\omega_L - \frac{\omega}{2}\right)^2 + \omega_g^2} \right)$$

man hat mittels des RF-Feldes Übergänge zwischen den beiden Zeeman-Niveaus $\pm\omega_L$ erzeugt.

Resonanz

Resonanz liegt vor, falls die Frequenz des RF-Feldes $\omega = 2\omega_L$ ist, also genau der Energiedifferenz der beiden Energieniveaus entspricht. Bei Resonanz ist es möglich, alle Spins umzudrehen, $|b(T)| = 1$. Man wähle hierfür eine Einschaltzeit $T = \pi/(2\omega_g)$, da dann $\sin^2 = 1$ (π -Puls).

Die obige "paramagnetische" Resonanzmethode hat viele Anwendungen in der Atomund Kernphysik, der Festkörperphysik (NMR, μ SR) sowie auch in der Medizin.

8 Zur Struktur der Quantenmechanik

Der quantenmechanische Hilbert-Raum

Linearer Zustandsraum

Die quantenmechanischen Zustände bilden einen linearen Raum. Beispiel sind die bisher diskutierten 1-Teilchen Zustände $\psi(\vec{x}, t)$.

- Superpositionsprinzip

Sind ψ_1 und ψ_2 physikalisch realisierbare Zustände, so ist es auch

$$\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2, \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$$

- Elementarteilchen

Das Superpositionsprinzip gilt für identische Elementarteilchen. Als solche lassen sich z.B. Elektronen und Neutronen nicht überlagern

- Produktraum

Die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms ist durch das Produkt $\psi = \psi_p \cdot \psi_e$ der Proton-Wellenfunktion ψ_p , und der des Elektrons, ψ_e , gegeben. Für Produktzustände gilt wiederum das Superpositionsprinzip.

- Vielteilchenzustände

Es gibt mehr als nur ein Elektron in der Welt. Die entsprechenden Vielteilchenzustände haben wohl definierte Symmetrien, das ist u.A. der Stoff der Quantenmechanik-2 (Spin-Statistik Theorem). Vielteilchenzustände bilden ebenfalls einen linearen Raum.

Skalarprodukt

Im Raum der Zustände ist durch

$$(\psi_2, \psi_1) = \int dx^3 \psi_2^*(\vec{x}, t) \psi_1(\vec{x}, t), \quad (\psi, \psi) > 0$$

ein Skalarprodukt definiert. Es ist

- antilinear im ersten Argument $(\lambda \psi_1, \psi_2) = \lambda^* (\psi_1, \psi_2)$,
- linear im zweiten Argument, $(\psi_1, \lambda \psi_2) = \lambda (\psi_1, \psi_2)$
- hermitisch $(\psi_2, \psi_1) = (\psi_1, \psi_2)^*$
- positiv definit $(\psi, \psi) \geq 0$
mit $(\psi, \psi) = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$.

Norm

Mathematisch wird der Raum der Zustände durch das Skalarprodukt (ψ_1, ψ_2) zu einem normierten Raum, mit der Definition der

- Norm: $\|\psi\| \equiv \sqrt{(\psi, \psi)}$

Meistens schreiben wir für die Norm $\|\psi\|$ von ψ auch einfach $|\psi|$.

Konvergenz von Folgen

Euklidischen kann man mittels der Norm die Konvergenz einer Folge $\{\psi_n, n = 1, \dots\}$ definieren:

$$\{\psi_n, n = 1, \dots\} \quad \text{konvergent gegen } \psi, \text{ falls } \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_n - \psi\| = 0$$

Cauchy Folgen

Die Folge $\{\psi_n, n = 1, \dots\}$ heißt Cauchy-Folge, falls für beliebiges $\epsilon > 0$ ein $N(\epsilon)$ existiert, so daß

$$\|\psi_{n_1} - \psi_{n_2}\| < \epsilon, \quad \text{für } n_1, n_2 > N(\epsilon).$$

Vollständige Räume

Falls zu jeder Cauchy-Folge im Raum ein Grenzelement gehört (wie im \mathbb{R}^n), so heißt der Raum vollständig.

Der Raum der stetigen Funktionen ist nicht vollständig. Jedoch kann man zeigen (Riesz-Fischer), daß der Raum der quadratintegrablen Funktionen vollständig ist. Physikalische Räume müssen vollständig sein.

Hilbert-Raum

Ein vollständiger Vektorraum mit Skalarprodukt heißt Hilbert-Raum \mathcal{H} .

Dichte Untermengen

Eine Untermenge des Hilbert-Raumes heißt dicht in \mathcal{H} , falls die Menge aller Grenzelemente \mathcal{H} selbst ist.

Separable Hilbert-Räume

Gibt es abzählbare Untermengen, die dicht sind, so heißt \mathcal{H} separabel.

Quantenmechanische Hilberträume sind separabel.

In der Praxis bedeutete das, dass es eine abzählbare Basis gibt.

Operatoren

Selbstadjungierte Operatoren

Ein selbstadjungierter Operator

$$\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}, \quad (\mathbf{a}^\dagger \psi_1, \psi_2) = (\psi_1, \mathbf{a} \psi_2), \quad \forall \psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}$$

hat reelle Eigenwerte.

Postulat

Physikalischen Größen wie Ort, Impuls, Drehimpuls, Energie, etc. entsprechen selbstadjungierte Operatoren im Hilbertraum. Die Eigenwerte der der Operatoren bilden das "Spektrum" der möglichen Meßwerte.

Diskrete Spektren

Bei endlich-dimensionalen Matrizen (wie z.B. beim Drehimpuls) ist das Spektrum "diskret", d.h. es gibt nur endlich viele verschiedene Eigenwerte und die zugehörigen Eigenvektoren liegen im Hilbertraum.

Kontinuierliche Spektren

Bei Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum sind die Eigenfunktionen nicht quadratintegrabel, im eigentlichen Sinne bilden diese daher keinen Hilbertraum.

- Ein Beispiel ist der Impuls-Operator,

$$\mathbf{P}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx_j}, \quad j = 1, 2, 3, \quad e_p(\vec{x}) = \frac{e^{i\vec{p} \cdot \vec{x} / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}$$

- Mathematisch lässt sich das Problem der nicht-Integrabilität mittels einer Grenzwertbetrachtung lösen. Man betrachtet zuerst ein endliches Volumen V , mit integrierbaren Eigenfunktionen

$$e_p(\vec{x}) = \frac{e^{i\vec{p} \cdot \vec{x} / \hbar}}{\sqrt{V}}$$

und lässt das Volumen dann via $V \rightarrow \infty$ nach unendlich gehen.

- Ein begrenztes physikalisches Volumen ist zu einem unendlich tiefen Potentialtopf äquivalent. Das hat eine abzählbare Basis zur Folge, wie wir in Abschnitt ?? gesehen haben.

Der Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ wird z.B. in der Festkörperphysik eingehend diskutiert.

Nicht-entartete Eigenfunktionen

In der Quantenmechanik benutzt man im Allgemeinen nicht eine beliebige orthogonale Basis, sondern eine welche der physikalischen Problemstellung angepasst ist, also den relevanten Observablen. D.h. man betrachtet einen selbstadjungierten Operator A , mit

$$A u_j = a_j u_j, \quad a_j \in \mathbb{R}$$

Sind die Eigenwerte nicht entartet, d.h. gehört zu jedem $a_j, j_1 = 1, 2, \dots$, genau ein eindimensionaler Eigenvektorraum mit Eigenfunktion u_j . Die Eigenfunktionen u_j bilden daher eine i.A. gut brauchbare orthogonale Basis,

Entartete Eigenfunktionen

In der Regel werden die Eigenwerte eines Operators A jedoch entartet sein. Dann sucht man einen zweiten, physikalisch relevanten, Operator B , der mit A kommutiert,

$$\mathbf{A}\mathbf{B} = \mathbf{B}\mathbf{A}$$

Man kann dann die Eigenvektoren von \mathbf{B} so wählen, daß diese gleichzeitig Eigenvektoren von \mathbf{A} sind,

$$\mathbf{B}u_{jl} = b_{jl}u_{jl}, \quad \text{mit} \quad \mathbf{A}u_{jl} = a_j u_{jl}, \quad \forall l$$

Im Allgemeinen werden zu einem Eigenwert a_j von \mathbf{A} verschiedene b_{jl} gehören, mit Eigenvektoren u_{jl} , d.h. die ursprüngliche Entartung wird reduziert.

Vollständiger Satz von kommutierenden Observablen

Man setzt das Verfahren so lang fort, bis man einen Satz ($\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots$) von selbstadjungierten Operatoren mit folgenden Eigenschaften hat:

- Je zwei der selbstadjungierten Operatoren kommutieren miteinander.
- Alle diese selbstadjungierten Operatoren haben gemeinsamen Eigenvektoren $u_{j,l}, \dots$
- Jeder Eigenvektor $u_{j,l,k}, \dots$ ist eindeutig durch den Satz $(a_j, b_{jl}, c_{jlk}, \dots)$ von Eigenwerten bestimmt.
- Verschiedene $u_{j,l}, \dots$ sind zueinander orthogonal und bilden ein vollständiges System, d.h. jedes $\psi \in \mathcal{H}$ läßt sich nach den u_α entwickeln:

$$\psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} u_{\alpha}, \quad c_{\alpha} = (u_{\alpha}, \psi), \quad \alpha = (j, l, \dots)$$

wobei α ein Multi-Index ist.

Man nennt die $\{\mathbf{A}, \mathbf{B}, \dots\}$ einen vollständigen Satz von kommutierenden Observablen. Für das Wasserstoff-Atom ist

$$\mathbf{A} = \mathbf{H}, \quad \mathbf{C} = \vec{\mathbf{L}}^2, \quad \mathbf{D} = \mathbf{L}_3, \quad \mathbf{E} = \mathbf{S}_3$$

vollständigen Satz kommutierender Variablen.

Unterräume

Sei $M \subset \mathcal{H}$ ein Unterraum des Hilbertraumes \mathcal{H} und M_{\perp} das orthogonale Komplement von M ,

$$(\psi_M, \psi_{M_{\perp}}) = 0, \quad \forall \psi_M \in M, \quad \forall \psi_{M_{\perp}} \in M_{\perp}$$

Wie M ist auch M_{\perp} ein Unterraum von \mathcal{H} , d.h. ein separabler Hilbertraum, d.h. abgeschlossen und vollständig.

Jeder Vektor $\psi \in \mathcal{H}$ läßt sich eindeutig in zwei Komponenten ψ_M und $\psi_{M_{\perp}}$ zerlegen:

$$\psi = \psi_M + \psi_{M_{\perp}}, \quad \psi_M \in M, \quad \psi_{M_{\perp}} \in M_{\perp}$$

Projektionsoperatoren

Der Projektionsoperator \mathbf{P}_M auf den Unterraum M wird via

$$\mathbf{P}_M \psi = \psi_M \quad \forall \psi \in \mathcal{H}$$

definiert. Somit gilt

$$\mathbf{P}^2 \psi = \mathbf{P} \mathbf{P} \psi = \mathbf{P} \psi_M = \psi_M, \quad \mathbf{P} \psi_{M_\perp} = 0$$

Umgekehrt projiziert $\mathbf{1} - \mathbf{P}_M$ auf M_\perp . Projektionsoperatoren \mathbf{P} haben folgende Eigenschaften:

- Idempotent $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$
- Selbstadjungiert $\mathbf{P}^\dagger = \mathbf{P}$

Seien ψ_1, ψ_2 beliebig, dann gilt

$$(\psi_2, \mathbf{P}_M \psi_1) = (\psi_{2M} + \psi_{2M_\perp}, \psi_{1M}) = (\psi_{2M}, \psi_{1M}) = (\mathbf{P}_M \psi_2, \psi_1)$$

- Die Eigenwerte sind 1 und 0

Sei $\mathbf{P} \psi = \lambda \psi$, dann ist

$$\mathbf{P}^2 \psi = \lambda^2 \psi = \mathbf{P} \psi = \lambda \psi, \quad \lambda^2 = \lambda, \quad \lambda = 1, 0,$$

da $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$. Die Eigenvektoren zu $\lambda = 1$ sind die Elemente von M , die zu $\lambda = 0$ die in M_\perp .

- Kommutationsregeln

Zwei Projektionsoperatoren auf die Unterräume M_1 und M_2 , \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 , kommutieren i.A. nicht. Falls M_1 orthogonal zu M_2 ist, dann hat man jedoch

$$\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_1 = 0$$

Innere- und äußere Produkte

Als Beispiel betrachten wir mit \mathcal{H} einen n-dimensionalen Vektorraum. A sei eine hermitesche Matrix mit nicht entarteten Eigenwerten a_j und Eigenvektoren

$$u_j = \begin{pmatrix} c_1(j) \\ \vdots \\ c_n(j) \end{pmatrix} \quad c_i(j) \text{ komplex}$$

Nach Voraussetzung gilt

$$u_j^\dagger u_k = (c_1^*(j), \dots, c_n^*(j)) \begin{pmatrix} c_1(k) \\ \vdots \\ c_n(k) \end{pmatrix} = \sum_i c_i^*(j) c_i(k) = \delta_{jk}$$

für die entsprechenden Skalarprodukte. Das Skalarprodukt wird auch "inneres Produkt" genannt. Dem gegenüber entsprechen Projektionsoperatoren einem "äußeren Produkt",

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_j = u_j u_j^\dagger &= \begin{pmatrix} c_1(j) \\ \vdots \\ c_n(j) \end{pmatrix} (c_1^*(j), \dots, c_n^*(j)) \\ &\equiv \begin{pmatrix} c_1(j)c_1^*(j) & \cdots & c_1(j)c_n^*(j) \\ \vdots & & \vdots \\ c_n(j)c_1^*(j) & \cdots & c_n(j)c_n^*(j) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

(keine Summation über j)

Man verifiziert

$$\mathbf{P}_j u_k = (u_j u_j^\dagger) u_k = u_j (u_j^\dagger u_k) = \delta_{jk} u_j$$

sowie

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_j \mathbf{P}_k &= u_j u_j^\dagger \cdot u_k u_k^\dagger = u_k \delta_{jk} u_k^\dagger = \delta_{jk} u_j u_j^\dagger \\ &= \delta_{jk} \mathbf{P}_j \end{aligned}$$

Die allgemeinen Schreibweisen für das innere-/äußere Produkt zwischen zwei Vektoren \mathbf{a}/\mathbf{b} sind

$$\boxed{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} \quad \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = \mathbf{a} \mathbf{b}^\dagger}$$

Das Ergebnis des inneren-/äußeren Produkts ist ein Skalar/Matrix.

Entartete Eigenräume

Ist a_j entartet, mit zugehörigen orthonormalen Eigenvektoren $u_{j,s}$, wobei $s = 1, \dots, m_j$, dann lautet der Projektionsoperator auf den Eigenvektorraum

$$\mathbf{P}_j = \sum_{s=1}^{m_j} u_{js} \otimes u_{js}$$

Spektraldarstellung

Sei A ein selbstadjungierter Operator mit den Eigenwerten a_j , möglicherweise entartet, und zugehörigen Eigenvektoren u_j , die einen Unterraum M_j aufspannen. Weiterhin seien \mathbf{P}_j die Projektionsoperatoren auf die Unterräume M_j , mit

$$\mathbf{P}_j \mathbf{P}_k = \mathbf{P}_k \mathbf{P}_j = \delta_{jk} \mathbf{P}_j \quad \sum \mathbf{P}_j = \mathbf{1}$$

Man nennt dann

$$\mathbf{A} = \sum_j a_j \mathbf{P}_j$$

$$\mathbf{A} u_j = a_j u_j$$

die Spektraldarstellung von A .

Operatorfunktionen

In seiner Spektraldarstellung ist ein Operator diagonal. Daher kann man Funktionen eines Operators \mathbf{A} via

$$f(\mathbf{A}) = \sum_j f(a_j) \mathbf{P}_j$$

definieren.

Dirac Notation

Die Spektraldarstellung

$$\begin{aligned} \mathbf{A}u_j &= a_j u_j & u_j^\dagger u_k &= \delta_{jk} & u_j u_j^\dagger &= \mathbf{P}_j \\ \mathbf{A} &= \sum_j a_j \mathbf{P}_j & \sum_j \mathbf{P}_j &= \mathbf{1} \end{aligned}$$

gilt für alle selbstadjungierten Operatoren, auch für solche mit kontinuierlichem Spektrum. Dirac hat in diesem Zusammenhang eine formale Schreibweise entwickelt, die diesem nicht-trivialen Sachverhalt Rechnung trägt:

$$\begin{aligned} u_j &\equiv |a_j\rangle & u_j^\dagger &\equiv \langle a_j| \\ u_j^\dagger u_k &\equiv \langle a_j | a_k\rangle & u_j u_j^\dagger &= |a_j\rangle \langle a_j| \\ \mathbf{A} &= \sum_j a_j |a_j\rangle \langle a_j| & \sum_j |a_j\rangle \langle a_j| &= \mathbf{1} \\ (\psi, \mathbf{A}\psi) &= \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle \end{aligned}$$

Man bezeichnet mit

- $\langle a|$ ("bra") den zu
- $|a\rangle$ ("ket") dualen Vektor und
- $\langle a_j | a_j \rangle$ als "bracket".

Wichtig ist:

Der Zustand $|a\rangle$ ist Basis-unabhängig.

Darstellung der Identität

Die Summe der Projektionsoperatoren über eine vollständige Basis ist die Einheitsmatrix,

$$\sum_j |a_j\rangle \langle a_j| = \mathbf{1} = \int_a |a\rangle \langle a|,$$

welche sowohl für discrete wie für kontinuierliche Spektren gilt (oder für kombinierte).

Spektraldarstellung

Die Orthonormierung für diskrete und kontinuierliche Eigenwerte a_j und a schreibt sich als

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{i,j}, \quad \langle a' | a \rangle = \delta(a' - a)$$

Ein selbstadjungierter Operator \mathbf{A} kann sowohl ein kontinuierliches wie ein diskretes Spektrum haben, mit der Spektraldarstellung

$$\mathbf{A} = \underbrace{\int da a |a\rangle \langle a|}_{\text{kontinuierliches Spektrum}} + \underbrace{\sum_j a_j |a_j\rangle \langle a_j|}_{\text{diskretes Spektrum}}$$

Für das Wasserstoffatom sind die gebundenen Zustände mit $E < 0$ Teil des diskreten Spektrums, die Streuzustände mit $E \geq 0$ bilden das kontinuierliche Spektrum.

Ortsdarstellung

Wir betrachten den Ortsoperator \mathbf{Q} , hier der Einfachheit halber in einer Dimension:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}|x\rangle &= x|x\rangle & \mathbf{Q} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x |x\rangle \langle x| \\ \langle x' | x \rangle &= \delta(x' - x) \\ \langle x' | \mathbf{Q} | x \rangle &= x \delta(x' - x) \end{aligned}$$

Die Entwicklung eines Zustandes $|\psi\rangle$ nach den Eigenzuständen des Ortsoperators ist dementsprechend

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int dx \psi(x) |x\rangle \\ \langle x' | \psi \rangle &= \int dx \psi(x) \langle x' | x \rangle = \psi(x') \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$ entspricht also der Orts-Darstellung von ψ . Man spricht auch von der Schrödinger-Darstellung des Zustandes $|\psi\rangle$.

Impulsdarstellung

Für jeden Zustand $|p\rangle$ gilt

$$|p\rangle = \left(\int dx' |x'\rangle \langle x'| \right) |p\rangle = \int dx' \langle x' | p \rangle |x'\rangle$$

Sei nun $|p\rangle$ Eigenvektor des Impulsoperators \mathbf{P} . Es gilt

$$\langle x | \mathbf{P} | p \rangle = p \langle x | p \rangle, \quad \mathbf{P} \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x), \quad \langle x | p \rangle = c e^{ixp/\hbar}$$

Die Normierungskonstante bestimmt man mit Hilfe von $\int dp |p\rangle \langle p| = \mathbf{1}$ aus

$$\begin{aligned}\delta(x - x') &= \langle x | x' \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \langle p | x' \rangle = |c|^2 \int dp e^{ip(x-x')/\hbar} \\ &= |c|^2 2\pi\hbar \delta(x - x')\end{aligned}$$

mit $c = (2\pi\hbar)^{-1/2}$. Somit haben wir

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ixp/\hbar}$$

Entwickelt man die Basisvektoren $|p\rangle$ nach den Basisvektoren $|x\rangle$, so sind die ebenen Wellen $\langle x | p \rangle$ die Entwicklungskoeffizienten.

Energiedarstellung

Die Basisvektoren $|E\rangle$, die Eigenvektoren von \mathbf{H} , lassen sich als Linearkombination der $|x\rangle$ darstellen, mit $\langle x | E \rangle = u_E(x)$ als Entwicklungskoeffizienten:

$$|E\rangle = \int dx \langle x | E \rangle |x\rangle = \int dx u_E(x) |x\rangle$$

Die $u_E(x)$ sind die Matrix-Elemente einer unitären Transformation von der Basis $\{|x\rangle\}$ zu der Basis $\{|E\rangle\}$, denn aus $\langle x' | x \rangle = \delta(x' - x)$ folgt

$$\begin{aligned}\langle E' | E \rangle &= \int dx' dx u_{E'}^*(x') \langle x' | u_E(x) | x \rangle \\ &= \int dx' dx u_{E'}^*(x') u_E(x) \delta(x' - x) \\ &= \int dx u_{E'}^*(x) u_E(x) = \delta(E' - E)\end{aligned}$$

In der Energie-Darstellung, auch Heisenberg-Darstellung genannt, ist der Hamilton-Operator nach Konstruktion diagonal:

$$\langle E' | \mathbf{H} | E \rangle = E \langle E' | E \rangle = E \delta(E' - E)$$

Matrizelemente in der Energiedarstellung

Die Matrizelemente des Ortsoperators in der Energiedarstellung sind durch

$$\begin{aligned}\langle E' | \mathbf{Q} | E \rangle &= \int dx \langle E' | \mathbf{Q} | x \rangle \langle x | E \rangle \\ &= \int dx x \langle E' | x \rangle \langle x | E \rangle = \int dx u_{E'}^*(x) x u_E(x)\end{aligned}$$

gegeben, die des Impulsoperators durch

$$\langle E' | \mathbf{P} | E \rangle = \int dp \tilde{u}_{E'}^*(p) p \tilde{u}_E(p), \quad \tilde{u}_E(p) = \langle p | E \rangle$$

Dichte-Matrix

Statistische Überlagerung von Zuständen

In vielen Fällen -z.B. bei atomaren Teilchen in einem Strahl, bzw. bei der Thermodynamik von quantenmechanischen Systemen- weiß man nicht, in genau welchem Zustand sich ein System befindet. Dafür lassen sich die Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, das System in einem bestimmten Zustand anzutreffen.

Zustände und Wahrscheinlichkeiten

Es sei

- $\mathbf{A} = (\mathbf{A}_1, \dots, \mathbf{A}_g)$
ein vollständiger Satz von kommutierenden, selbstadjungierten Operatoren,
- $\{|u_j\rangle, j = (j_1, \dots, j_g)\}$
die entsprechenden Eigenvektoren,
- \mathbf{P}_j
die Projektionsoperatoren auf die von den u_j aufgespannten, 1-dimensionalen Unterräume und
- w_j , mit $\sum_j w_j = 1$,
die Wahrscheinlichkeit dafür, das System im Zustand u_j zu finden.
Damit lässt sich der Dichte-Operator

$$\rho = \sum_j w_j \mathbf{P}_j = \sum_j w_j |u_j\rangle \langle u_j|$$

definieren. Er hat u.a. folgende Eigenschaften:

$$\rho^+ = \rho, \quad \rho |u_j\rangle = w_j |u_j\rangle, \quad \langle u_j | \rho | u_k \rangle = \delta_{jk} w_j$$

Die $|u_j\rangle$ sind also Eigenfunktionen von ρ zum Eigenwert w_j . Die Dichte-Matrix ist normiert,

$$\sum_j \langle u_j | \rho | u_j \rangle \equiv \text{Sp}(\rho) = \sum_j w_j = 1$$

Aus $w_j^2 \leq w_j$ folgt zudem

$$\text{Sp}(\rho^2) = \sum_j w_j^2 \leq 1$$

Reine und gemischte Zustände

Falls das System sich mit Sicherheit in dem Zustand u_j befindet, d. h. falls $w_j = 1$ und $w_k = 0$ für $k \neq j$, so ist ρ ein Projektionsoperator:

$$\rho = \mathbf{P}_j, \quad \rho^2 = \rho$$

Umgekehrt folgt aus $\rho^2 = \rho$ und $\text{Sp}(\rho) = 1$, dass ρ Projektionsoperator auf einen 1dimensionalen Unterraum ist. Man sagt dann, das System befinde sich in einem

- reinen Zustand, falls $\rho^2 = \rho$ und in einem
- gemischten Zustand, falls $\rho^2 \neq \rho$.

Die Dichte Matrix eines reinen Zustandes lässt sich immer als

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad \rho^2 = |\psi\rangle\langle\psi| \underbrace{|\psi\rangle\langle\psi|}_{=1} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

schreiben, mit einem geeigneten normierten Zustand $|\psi\rangle$. Ein Beispiel für einen gemischten Zustand ist

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| + |\phi\rangle\langle\phi|$$

mit $|\psi\rangle \neq c|\phi\rangle$.

Boltzman-Verteilung

Prominentes Beispiel für eine Dichte-Matrix ist der Fall eines quantenmechanischen Systems in einem Wärmebad der Temperatur T . Die einzelnen Zustände sind dann entsprechend ihres Boltzmann-Gewichtes besetzt:

$$\rho(\mathbf{H}, T) = \frac{e^{-\mathbf{H}/kT}}{\text{Sp}(e^{-\mathbf{H}/kT})} = \sum_j |a_j\rangle \frac{e^{-a_j/kT}}{\sum_i e^{-a_i/kT}} \langle a_j|$$

Erwartungswerte

Der Erwartungswert $\langle \mathbf{A} \rangle_\rho$ eines Operators \mathbf{A} in einem durch die Dichte-Matrix ρ beschriebenen Systems ist

$$\langle \mathbf{A} \rangle_\rho = \sum_k a_k w_k = \sum_k a_k \langle a_k | \rho | a_k \rangle = \sum_k \langle a_k | \rho \mathbf{A} | a_k \rangle = \text{Sp}(\rho \mathbf{A})$$

Also

$$\langle \mathbf{A} \rangle_\rho = \text{Sp}(\rho \mathbf{A}) = \text{Sp}(\mathbf{A} \rho)$$

Dieser Ausdruck ist Basis-unabhängig.

Beispiel: Spin-1/2-Teilchen

Wir betrachten einen Strahl von Teilchen mit Spin $\hbar/2$. Derartige Systeme bestehen in der Regel aus N unabhängig voneinander erzeugten Teilchen (d.h. "inkohärenten" Teilchen), von denen für jedes einzelne der Spin durch eine 2-komponentige Wellenfunktion $\chi = c_+ \chi_+ + c_- \chi_-$ beschrieben wird.

Die allgemeinste hermitesche 2×2 -Matrix mit der Spur 1 hat die Form

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & 1 - P_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \vec{P} \cdot \vec{\sigma})$$

wobei $\vec{P} = (P_1, P_2, P_3)$ der Polarisationsvektor ist und die σ_j die Pauli-Matrizen sind,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

mit

$$\sigma_i^2 = 1, \quad \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij}$$

wobei letzters die Anti-Kommutationsrelationen für Fermionen sind. Die Spur ist zyklisch, $\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA)$ was mit obigen Anti-Kommutationsrelationen zu

$$\text{Sp}(\sigma_i \sigma_j) = \text{Sp}(\sigma_j \sigma_i) = -\text{Sp}(\sigma_i \sigma_j) = 0, \quad \text{für } i \neq j$$

führt.

Reine Zustände

Es gilt

$$(\vec{P} \cdot \vec{\sigma})^2 = \sum_i P_i^2 \sigma_i^2 + \sum_{i < j} P_i P_j (\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i) = \sum_i P_i^2 = \|\vec{P}\|^2$$

und damit

$$\rho^2 = \frac{1}{4} \left(1 + \|\vec{P}\|^2 + 2\vec{P} \cdot \vec{\sigma} \right)$$

Mit $\text{Sp}(\sigma_j) = 0$ erhalten wir somit

$$\text{Sp}(\rho^2) = \frac{1}{2} \left(1 + \|\vec{P}\|^2 \right) \quad (\text{Sp}(\rho^2) \leq 1) \Leftrightarrow (\|\vec{P}\| \leq 1)$$

Für die Darstellung der Dichte-Matrix muss also der Polarisationsvektor \vec{P} innerhalb des Einheitskreises liegen, und auf dem Einheitskreis,

$$\|\vec{P}\|^2 = 1, \quad \rho^2 = \rho$$

für einen reinen Zustand.

Polarisierung

Experimentell ist man an den Erwartungswert $\langle \vec{n} \cdot \mathbf{S} \rangle_\rho$ des Spinoperators \mathbf{S} entlang einer gegebenen Polarisierungachse \vec{n} interessiert, wobei $\|\vec{n}\| = 1$ ist. Mit $\text{Sp}(\sigma_i) = 0$ und $\sigma_i^2 = 1$ erhalten wir

$$\langle \vec{n} \cdot \mathbf{S} \rangle_\rho = \frac{\hbar}{4} \sum_{i,j} \text{Sp}(n_i \sigma_i (1 + p_j \sigma_j)) = \frac{\hbar}{4} \sum_i n_i p_i \text{Sp}(\sigma_i^2) = \frac{\hbar}{2} \sum_i n_i p_i$$

wobei wir zudem $\text{Sp}(\sigma_i \sigma_j) = 0$ für $i \neq j$ verwendet haben, also

$$\langle \vec{n} \cdot \mathbf{S} \rangle_\rho = \frac{\hbar}{2} \vec{n} \cdot \vec{P} \quad \mathbf{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$$

Man nennt $\vec{n} \cdot \vec{P}$ heißt den Polarisationsgrad des Strahles in Richtung \vec{n} . Experimentell von Relevanz sind u.a. die folgende Fälle:

- $\vec{P} = 0$

Der Strahl ist bezüglich jeder Richtung unpolarisiert.

- $\vec{P} = \vec{n}$

Der Strahl befindet sich in einem reinen Zustand und ist vollständig in Richtung \vec{n} polarisiert.

- $\vec{P} = (0, 0, P_3)$

Der Strahl ist nur in 3-Richtung polarisiert; falls $P_3 = 1$, dann handelt es sich um einen reinen Zustand, alle Spins zeigen nach oben.

Im allgemeinen hängt ρ von den 3 reellen Parametern P_i ab, d.h. man braucht 3 unabhängige Messungen, um ρ zu bestimmen.

Unschärfe-Relationen

Mittlere Schwankungen

Für ein quantenmechanisches System, welches durch eine Dichte-Matrix

$$\rho = \sum_j w_j |u_j\rangle \langle u_j|$$

beschrieben wird, sind wir an den mittleren Schwankungen ΔA und ΔB ,

$$\begin{aligned} \Delta A &= \sqrt{\langle (\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \mathbf{A}^2 \rangle - \langle \mathbf{A} \rangle^2} \\ \Delta B &= \sqrt{\langle (\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \mathbf{B}^2 \rangle - \langle \mathbf{B} \rangle^2} \end{aligned}$$

interessiert. Sowohl $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$ und $\mathbf{B} = \mathbf{B}^\dagger$ seien Observable, also selbstadjungiert. Dann ist auch

- $\mathbf{AB} + \mathbf{BA}$ selbstadjungiert und $\langle u_j | \mathbf{AB} + \mathbf{BA} | u_j \rangle$ reell,
- $i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA})$ selbstadjungiert und $\langle u_j | i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA}) | u_j \rangle$ reell.

Unschärfereleation für reine Zustände

Aus der Schwarz'schen Ungleichung ¹

$$\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \geq |\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle|^2$$

folgt

$$\begin{aligned}
\langle u_j | \mathbf{A}^2 | u_j \rangle \langle u_j | \mathbf{B}^2 | u_j \rangle &= \langle u_j | \mathbf{A}^+ \mathbf{A} | u_j \rangle \langle u_j | \mathbf{B}^+ \mathbf{B} | u_j \rangle \geq |\langle u_j | \mathbf{A}^+ \mathbf{B} | u_j \rangle|^2 \\
&= \left| \frac{1}{2} \langle u_j | \mathbf{AB} + \mathbf{BA} | u_j \rangle - \frac{i}{2} \langle u_j | i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA}) | u_j \rangle \right|^2 \\
&\geq \left| \frac{1}{2} \langle u_j | [\mathbf{A}, \mathbf{B}] | u_j \rangle \right|^2,
\end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt $|a + ib|^2 \geq |b|^2$ verwendet haben, welches für beliebige reelle a und b gilt. Ersetzt man \mathbf{A} und \mathbf{B} durch

$$\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle, \quad \mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle,$$

so erhält man mit

$$\langle u_j | [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 | u_j \rangle \langle u_j | [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 | u_j \rangle \geq \left| \frac{1}{2} \langle u_j | [\mathbf{A}, \mathbf{B}] | u_j \rangle \right|^2$$

die Unschärfe-Relation für einen reinen Zustand.

Gemische Zustände

Wir fassen

$$u_j^{(A)} = \sqrt{w_j} \sqrt{\langle u_j | [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 | u_j \rangle}$$

und

$$u_j^{(B)} = \sqrt{w_j} \sqrt{\langle u_j | [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 | u_j \rangle}$$

als Komponenten der (unendlich dimensionalen) Vektoren

$$\vec{u}^{(A)} = (u_1^{(A)}, u_2^{(A)}, \dots) \quad \vec{u}^{(B)} = (u_1^{(B)}, u_2^{(B)}, \dots)$$

auf, auf die man ebenfalls die Schwarz'sche Ungleichung

$$\|\vec{u}^{(A)}\| \cdot \|\vec{u}^{(A)}\| \geq |\vec{u}^{(A)} \cdot \vec{u}^{(A)}|^2$$

anwenden kann. Man erhält

$$\begin{aligned}
\|\vec{u}^{(A)}\| \cdot \|\vec{u}^{(A)}\| &= \left(\sum_j w_j \langle u_j | [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 | u_j \rangle \right) \left(\sum_k w_k \langle u_k | [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 | u_k \rangle \right) \\
&\geq \left| \sum_k w_k (\langle u_k | [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 | u_k \rangle \langle u_k | [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 | u_k \rangle)^{1/2} \right|^2 \\
&\geq \left| \frac{1}{2} \sum_k w_k \langle u_k | [\mathbf{A}, \mathbf{B}] | u_k \rangle \right|^2
\end{aligned}$$

¹¹ Diese folgt aus $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}| \cos \varphi$, wobei φ der von \mathbf{a} und \mathbf{b} eingeschlossene Winkel ist.

und schließlich mit

$$(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} |\langle [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \rangle|$$

die allgemeine Unschärfe-Relation für zwei Operatoren im Zustand ρ .

Heisenberg'sche Unschärferelation

Für $\mathbf{A} = \mathbf{P}$ und $\mathbf{B} = \mathbf{Q}$ ist $[\mathbf{P}, \mathbf{Q}] = \hbar/i$, also

$$(\Delta P)(\Delta Q) \geq \frac{\hbar}{2}$$

Minimale Unschärfe

Wellenfunktionen $\psi(x)$, für welche Ort- und Impuls zugleich maximal scharf sind, nennt man Zustände minimaler Unschärfe. Beispiele sind

$$\psi(x) \sim e^{ip_0 x/\hbar} e^{-\gamma(x-x_0)^2/(2\hbar)}$$

d.h. die Gaußschen Wellenpakete. Sie haben die Eigenschaft $(\Delta Q)(\Delta P) = \hbar/2$, wie wir in Abschnitt ?? gezeigt haben.

9 Zeitunabhängige Störungstheorie

In den meisten Fällen läßt sich die Schrödinger-Gleichung nicht streng lösen. Aus diesem Grund sind viele Näherungs-Verfahren entwickelt worden. Die hier zu behandelnde Störungstheorien sind daher wichtig.

Ohne Entartung der ungestörten Energie-Niveaus

Der Hamilton-Operator \mathbf{H} habe die Form

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1, \quad \lambda \text{ reell und "klein".}$$

$\lambda \mathbf{H}_1$ bezeichnet man als Störterm. \mathbf{H}, \mathbf{H}_0 und \mathbf{H}_1 sollen alle den gleichen Definitionsbereich haben, also für den selben Hilbertraum definiert sein.

Kleine Störungen

Wir bezeichnen mit $|u_n(\lambda)\rangle$ und $E_n(\lambda)$ die Eigenfunktionen und die Eigenwerte von $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1$,

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1) |u_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |u_n(\lambda)\rangle.$$

Ziel der folgenden Überlegungen ist es, die Eigenwerte $E_n(\lambda)$ und die Eigenfunktionen $|u_n(\lambda)\rangle$ systematisch nach Potenzen von λ zu entwickeln. Damit erhalten wir Näherungen, die Experimente zuverlässig beschreiben, wenn die Störung klein ist.

Wahl der Basis

Wir setzen voraus, daß die Lösungen $|u_n\rangle$ und Eigenwerte E_n des ungestörten Problems,

$$\mathbf{H}_0 |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle, \quad \langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm},$$

bekannt sind. Die $|u_n\rangle$ bilden ein vollständiges System, wir können die $|u_n(\lambda)\rangle$ deshalb nach den $|u_n\rangle$ entwickeln:

$$|u_n(\lambda)\rangle = N(\lambda) \left(|u_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}(\lambda) |u_k\rangle \right) \quad c_{nk}(0) = 0$$

Hierbei ist $N(\lambda)$ ein Normierungsfaktor, mit $N(0) = 1$, und die $c_{nk}(\lambda)$ die Entwicklungskoeffizienten.

Störungstheorie

Eine Störungstheorie läßt sich formulieren, falls wir $E_n(\lambda)$ und $c_{nk}(\lambda)$ in eine Potenzreihe um $\lambda = 0$ entwickeln können,

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) &= E_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ c_{nk}(\lambda) &= \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

Mit diesen Annahmen hat die Schrödinger-Gleichung die Form

$$\begin{aligned}
& (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1) \left(|u_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |u_k\rangle + \dots \right) \\
&= \left(E_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(|u_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |u_k\rangle + \dots \right),
\end{aligned}$$

wobei wir den Normierungsfaktor $N(\lambda)$ gekürzt haben. Wir vergleichen nun die Potenzen von λ auf beiden Seiten Ordnung für Ordnung. Dabei ist die Annahme, dass die EnergieNiveau's von \mathbf{H}_0 nicht entartet sind.

Entwicklung bis zur Ordnung λ^1

Die Terme nullter und erster Ordnung der Eigenwertgleichung lauten $\mathbf{H}_0 |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle$ und

$$\mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + \mathbf{H}_1 |u_n\rangle = E_n \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + E_n^{(1)} |u_n\rangle$$

Mit $\mathbf{H}_0 |u_k\rangle = E_k |u_k\rangle$ gilt somit

$$E_n^{(1)} |u_n\rangle = \mathbf{H}_1 |u_n\rangle + \sum_{k \neq n} (E_k - E_n) c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle$$

Bildet man hiervon das Skalarprodukt mit $\langle u_n |$, so folgt wegen $\langle u_n | u_k \rangle = \delta_{nk}$:

$$E_n^{(1)} = \langle u_n | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle$$

Der Erwartungswert der Störung im ungestörten Zustand ergibt also die Korrektur erster Ordnung. Die Bildung des Skalarproduktes mit $\langle u_k |$, $k \neq n$ liefert analog:

$$c_{nk}^{(1)} = \frac{\langle u_k | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle}{E_n - E_k}, \quad n \neq k$$

Das Matricelement $\langle u_k | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle$ bestimmt also, wie stark andere Zusände $|u_k\rangle$ zugemischt werden. Wichtig ist, dass Matricelemente aus Symmetriegründen verschwinden können, mehr dazu später.

Entwicklung bis zur Ordnung λ^2

Die Terme der Eigenwertgleichung zweiter Ordnung in der Störung λ sind

$$\begin{aligned}
& \mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |u_k\rangle + \mathbf{H}_1 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle \\
&= E_n \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |u_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |u_k\rangle + E_n^{(2)} |u_n\rangle.
\end{aligned}$$

Analog zur ersten Ordnung multiplizieren wir von links mit $\langle u_n |$ und werten die sich ergebenden Skalarprodukte aus:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \langle u_n | \mathbf{H}_1 u_k \rangle c_{nk}^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle u_n | \mathbf{H}_1 | u_k \rangle \langle u_k | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle}{E_n - E_k}$$

Da \mathbf{H}_1 hermitisch ist, folgt

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle u_k | \mathbf{H}_1 | u_n \rangle|^2}{E_n - E_k}$$

Auf diese Weise kann man in vielen Fällen die Näherungen $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ aus den bekannten Größen E_n und $|u_n\rangle$ des ungestörten Systems, bei gegebenem \mathbf{H}_1 , berechnen.

Wir bemerken, daß für $n = 0$ (Grundzustand) immer

$$E_0^{(2)} < 0 \quad \begin{array}{l} \text{In zweiter Ordnung Störungstheorie wird die} \\ \text{Grundzustandsenergie immer abgesenkt.} \end{array}$$

gilt.

Konvergenzverhalten

Die Potenzreihenentwicklung von $E_n(\lambda)$ um $\lambda = 0$ kann unterschiedliche Eigenschaften haben:

- Falls $E_n(\lambda)$ analytisch in einer Umgebung von $\lambda = 0$ ist, so gibt es ein $\lambda_0 > 0$ so dass die Reihe für $|\lambda| < \lambda_0$ konvergiert. Damit gibt es im Prinzip keine Probleme, es sei denn, die Konvergenz sei quantitativ langsam.
- Die Reihe konvergiert nicht, ist jedoch asymptotisch konvergent, d.h. für

$$R_j(\lambda) = \left| E_n(\lambda) - \sum_{i=0}^j \lambda^i E_n^{(i)} \right|$$

gilt

$$\begin{array}{ll} \lim_{j \rightarrow \infty} R_j(\lambda) \neq 0 & \lambda \text{ fest: keine Konvergenz} \\ \text{aber } \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda^j} R_j(\lambda) = 0 & j \text{ fest} \end{array}$$

Asymptotische Konvergenz ist für Näherungsrechnungen noch brauchbar und die Regel in der Feldtheorie.

- Die Reihe divergiert und ist auch nicht asymptotisch. Näherungsverfahren sind in diesem Falle nicht anwendbar.
- Es existiert möglicherweise gar keine Reihenentwicklung in der Störung. Dieses kann dann der Fall sein, wenn jede noch so kleine Störung den makroskopischen Zustand des Systems verändert, also einen Phasenübergang bewirkt. Das ist für die Supraleitung der Fall, die Korrekturen haben mit

$$\sim e^{-1/\lambda}$$

eine essentielle Singularität in der Störung λ (die Elektron-Phonon Kopplung für die BCS Supraleitung).

Anharmonischer Oszillator

Wir betrachten als Beispiel den anharmonischen Oszillator

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{b}{2} x^2 \quad \lambda \mathbf{H}_1 = \lambda x^4$$

Bisher sind keine exakten Lösungen von

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1) |u_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |u_n(\lambda)\rangle$$

bekannt. Man weiß ¹¹, daß $E_n(\lambda)$ einen kubischen Verzweigungspunkt bei $\lambda = 0$ hat, d.h. $E_n(\lambda, b)$ verhält sich dort wie $\lambda^{1/3}$. Die Störungsreihe ist divergent, aber asymptotisch konvergent. Es gilt

$$E_n^{(1)} = \langle u_n | \mathbf{Q}^4 | u_n \rangle = \langle u_n | \mathbf{Q}^2 \mathbf{Q}^2 | u_n \rangle, \quad \mathbf{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a^+ + a),$$

mit der Eigenfrequenz $\omega = \sqrt{b/m}$, dem Ortsoperator \mathbf{Q} und den Auf-/Absteigeoperatoren a^+ und a . Die Matrixelemente sind

$$a^+ |u_n\rangle = \sqrt{n+1} |u_{n+1}\rangle, \quad a |u_n\rangle = \sqrt{n} |u_{n-1}\rangle$$

Damit finden wir

$$\begin{aligned} (a^+ + a)^2 |u_n\rangle &= \sqrt{n+2}\sqrt{n+1} |u_{n+2}\rangle + (\sqrt{n+1}^2 + \sqrt{n}^2) |u_n\rangle \\ &\quad + \sqrt{n-1}\sqrt{n} |u_{n-2}\rangle \end{aligned}$$

Die Summe der Quadrate der Vorfaktoren ist

$$(n+2)(n+1) + (2n+1)^2 + (n-1)n = 6n^2 + 6n + 3$$

und somit

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{4} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1)$$

Die Störung ist weniger effektiv für große Eigenfrequenzen $\omega = \sqrt{b/m}$, für welche das harmonische Potential $\sim b$ sehr steil ist.

Helium Atom

Das Helium Atom hat zwei Elektronen, je eines mit Spin- \uparrow und eines mit Spin- \downarrow . Der Hamilton-Operator lautet $\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_1$, mit

$$H_0 = -\frac{\hbar^2 (\Delta_1 + \Delta_2)}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{x}_1|} + \frac{1}{|\vec{x}_2|} \right) \quad \lambda H_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|},$$

¹¹ s.B. Simon, Annals of Physics, Bd. 58 (1970); S.76-136

wobei $Z = 2$ die Kernladungszahl und $\lambda \mathbf{H}_1$ die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen ist (SI-System). Im Grundzustand befinden sich beide Elektronen im s-Zustand ($n = 1$), also

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{\uparrow}^{(0)}(\vec{x}_1) \psi_{\downarrow}^{(0)}(\vec{x}_1) \quad \psi^{(0)}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z|\vec{x}|/a_0},$$

wobei a_0 Bohr'sche Atom-Radius ist,

$$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} \quad E_0 = -2Z^2 E_R \quad E_R = \frac{m_e}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 = 13.6058 \text{ eV}$$

Hier ist E_0 die ungestörte Energie und E_R die Rydberg-Energie.

Hartree-Term

Die Korrektur zu $2Z^2 E_R$ linear in der Störung $\lambda \mathbf{H}_1$ ist durch

$$\lambda E_0^{(1)} = \lambda \langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

gegeben (Hartree-Term), welcher sich zu

$$E_0^{(1)} = \frac{e^2 Z^6}{(4\pi\epsilon_0) \pi^2 a^6} \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{e^{-2Z(|\vec{x}_1| + |\vec{x}_2|)/a}}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} = \frac{5}{4} Z E_R$$

berechnen läßt. Je größer die Kernladungszahl Z desto besser wird die Näherung, siehe Tabelle.

	Z	E_0	$E_0^{(1)}$	$E_0 + E_0^{(1)}$	E_{exp}
He	2	-108.0	34.0	-74	-78.6
Li ⁺	3	-245.0	51.0	-194	-197.1
Be ⁺⁺	4	-435.5	68.0	-367.5	-370.0

Entartete Störungstheorie

Die Energienenner $E_n - E_k$ könnten verschwinden falls zu den Eigenwerten E_n mehrere Eigenfunktionen gehören, wie z.B. beim Wasserstoffatom. In diesem Fall muß das obige Verfahren modifiziert werden

Basis

Zu jeder Energie E_n kann es endlich viele Eigenfunktionen $|u_{n,j}\rangle$ geben, mit $j = 1, \dots, J$. Wir wählen eine entsprechende Orthonormalbasis:

$$\langle u_{n,i} | u_{m,j} \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij}$$

Die Entwicklung der Eigenfunktionen des gesamten Systems $|u_n(\lambda)\rangle$ nach den ungestörten Wellenfunktionen ergibt nun

$$|u_n(\lambda)\rangle = N(\lambda) \left(\sum_j \alpha_j |u_{n,j}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n,j} c_{nkj}^{(1)} |u_{k,j}\rangle + \dots \right)$$

wobei die $\alpha_j, c_{nkj}^{(1)}$ etc. zu bestimmen sind.

Lineare Störungstheorie

Ein Potenzvergleich für die Schrödinger-Gleichung in der Ordnung λ ergibt

$$\begin{aligned} & \mathbf{H}_1 \sum_j \alpha_j |u_{n,j}\rangle + \mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n,j} c_{nkj}^{(1)} |u_{k,j}\rangle \\ &= E_n^{(1)} \sum_j \alpha_j |u_{n,j}\rangle + E_n \sum_{k \neq n,j} c_{nkj}^{(1)} |u_{k,j}\rangle \end{aligned}$$

Skalare Multiplikation mit $\langle u_{n,i} |$ führt zu

$$\sum_j \langle u_{n,i} | \mathbf{H}_1 | u_{n,j} \rangle \alpha_j = E_n^{(1)} \alpha_i \quad i = 1, \dots, J.$$

Eigenwertproblem

Die Größen

$$b_{ij} \equiv \langle u_{n,i} | \mathbf{H}_1 | u_{n,j} \rangle$$

bilden eine J -dimensionale hermitesche Matrix \hat{b} . Das obige System von Gleichungen ist also einem J -dimensionalen algebraischen Eigenwert-Problem

$$\hat{b} \vec{\alpha} = E_n^{(1)} \vec{\alpha}$$

zur Bestimmung der Energien $E_{n,j}^{(1)}$ und der Eigenvektoren $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_J)$. Man diagonalisiert den Störterm \mathbf{H}_1 also einfach im Unterraum der entarteten Eigenzuständen von \mathbf{H}_0 .

Zweifache Entartung

In Falle von $J = 2$ hat man

$$\begin{aligned} b_{11}\alpha_1 + b_{12}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_1 \\ b_{21}\alpha_1 + b_{22}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_2 \end{aligned}$$

Damit diese Gleichungen eine nichttriviale Lösung haben, muß

$$\det \begin{pmatrix} b_{11} - E_n^{(1)} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} = 0$$

sein. Dies gibt eine quadratische Gleichung für $E_n^{(1)}$, mit Lösungen $E_{n,1}^{(1)}$ und $E_{n,2}^{(1)}$.

Spin-Bahn Kopplung

Relativistische Bewegung der Elektronen

Für ein um einen positiven Kern kreisendes Elektron bewegt sich die Ladung des Kernes und erzeugt im Referenzsystem des Elektrons ein Magnetfeld \vec{B} .

Wir bezeichnen mit

- \vec{E} das vom ruhenden Kern erzeugte Feld,
- \vec{v} die Geschwindigkeit des Elektrons
- \vec{B} das Magnetfeld im Ruhesystem des Elektrons

$$\vec{B} = -\vec{v} \times \vec{E}/c^2, \quad \gamma(\vec{v}) = \frac{1}{\sqrt{1 - \vec{v}^2/c^2}} \approx 1$$

bei konstanter Relativgeschwindigkeit $\vec{u} = -\vec{v}$ im nicht-relativistischen Grenzfall.

Thomas-Faktor

Nun ist \vec{v} aber bei der Bewegung um den Kern nicht konstant, und man kann zeigen, daß man das obige \vec{B} noch mit dem Thomas-Faktor 1/2 multiplizieren muß:

$$\vec{B} = -\frac{1}{2} \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}, \quad \vec{E} = -\text{grad } \varphi(r) = -\frac{d\varphi}{dr} \frac{\vec{x}}{r}$$

Dieses Ergebnis folgt aus der relativistisch korrekten Darstellung der Quantenmechanik mittels der Dirac-Gleichung (→ QM-2). Die Spin-Kopplung ist der erste nicht-triviale Term wenn nach kleinen Geschwindigkeiten v/c entwickelt wird.

Spin-Bahn-Kopplung

Das Elektron hat ein innere magnetische Moment,

$$\vec{\mu} = \frac{eg}{2m_e} \vec{S} \approx \frac{e}{m_e} \vec{S}, \quad g = 2.002 \dots$$

wobei g das gyromagnetische Verhältnis ist, e die Ladung des Elektrons und m_e dessen Masse. Damit ergibt das obige \vec{B} -Feld im Hamilton-Operator den zusätzlichen Term

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{SB} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e c^2} \vec{S} \cdot (\vec{v} \times \vec{E}) \\ &= -\frac{e}{2m_e^2 c^2} \vec{S} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \vec{S} \cdot \left(\frac{d\varphi}{dr} \frac{\vec{x}}{r} \times \vec{p} \right) \\ &= \frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}, \end{aligned}$$

mit dem Impuls $\vec{p} = m_e \vec{v}$ und dem Bahndrehimpuls $\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p}$, also

$$\mathbf{H}_{SB} = \lambda_{SB} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

$$\lambda_{SB} = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr}$$

welchen man Spin-Bahn-Kopplung nennt, da der Spin des Elektron an den Bahndrehimpuls $\vec{\mathbf{L}}$ gekoppelt wird.

Wasserstoffatom

Wir betrachten jetzt das Wasserstoffatom mit dem Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 und der Störung $\lambda \mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_{SB}$. Die Bohr'schen Energie-Niveaus E_n des Wasserstoffatoms mit

$$\mathbf{H}_0 = \frac{1}{2m} \vec{\mathbf{P}}^2 - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

als Hamiltonoperator sind entartet, und zwar $2n^2$ -fach, falls man den Spin berücksichtigt. Für vorgegebenes n kann der Bahndrehimpuls die Werte $l = 0, 1, \dots, n-1$ annehmen und jeder dieser Bahndrehimpulswerte ist nochmal $(2l+1)$ -fach entartet.

Problemstellung

Die Störungstheorie mit Entartung der ungestörten Energie-Eigenwerte ist gelöst, wenn es gelingt in den $2n^2$ -dimensionalen Eigen-Unterräumen die Basis so zu wählen, daß die Basisfunktionen Eigenfunktionen zu \mathbf{H}_{SB} sind. Denn dann verschwinden die Matrixelemente

$$b_{ij} = (u_{n,i}^0, \mathbf{H}_{SB} u_{n,j}^0) = 0, \quad \text{für } i \neq j,$$

siehe Abschnitt 4.2.

Spinoren

Man verdoppelt die Wellenfunktion und bildet einen Spinor

$$\psi(\vec{x}) \rightarrow \tilde{\psi}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix}$$

wobei die $\psi_{\pm}(\vec{x})$ die Lösungen des Wasserstoffatoms mit den Quantenzahlen

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad l = 0, \dots, n-1, \quad l_3 = -l, \dots, l$$

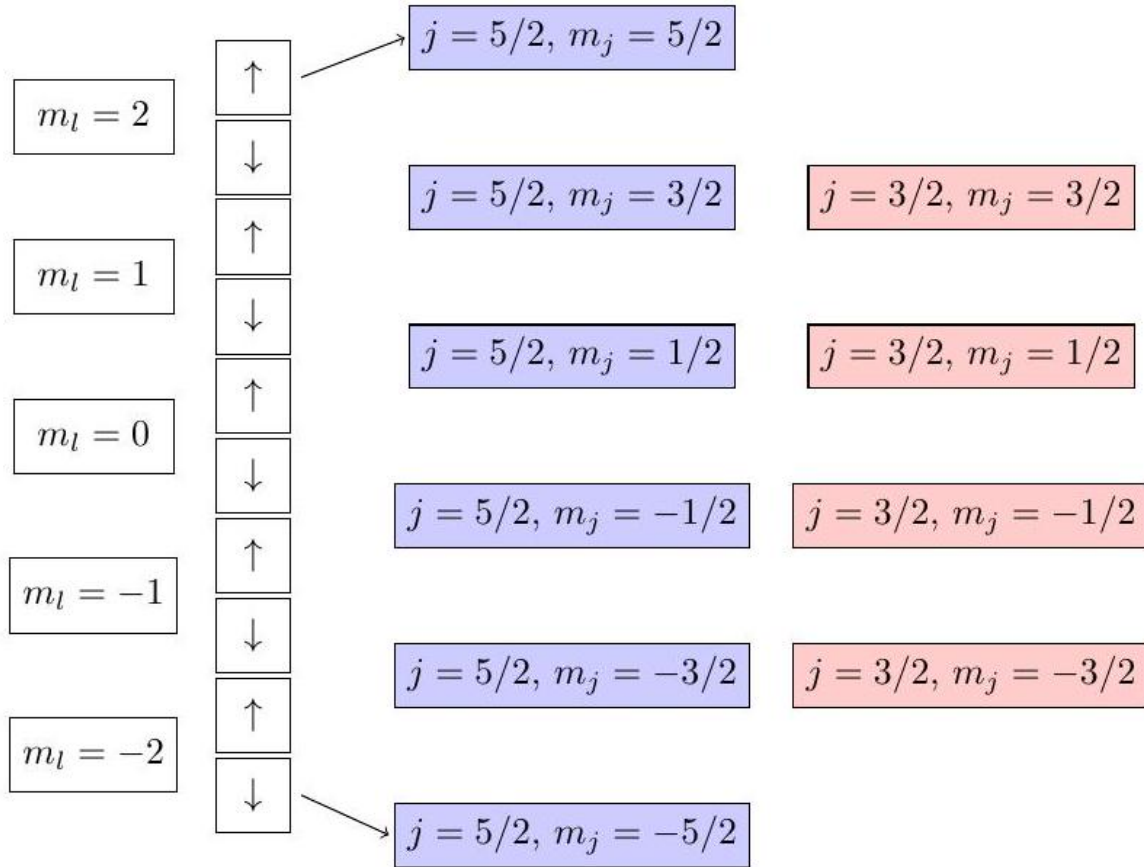


Figure 8.1: Kopplung von einem $l = 2$ Bahndrehimpuls mit einem $S = 1/2$ Spin. Es gibt jeweils 6 und 4 Zustände mit Gesamtdrehimpuls $5/2$ und $3/2$, also insgesamt $10 = 5 * 2$. sind (wir vernachlässigen im folgenden den Faktor \hbar bei den Quantenzahlen der Drehimpulsoperatoren). Im Folgenden betrachten wir ein festes n und verwenden die Dirac-Darstellung,

$$\psi_{\pm}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | l, l_3; S, S_3 \rangle \quad (S = 1/2, S_3 = \pm 1/2)$$

wobei $|l, l_3; S, S_3\rangle$ der Basis-unabhängige Zustand zum Bahndrehimpuls l (z-Komponenten l_3) und dem Spin S (z-Komponenten S_3) ist.

Gesamtdrehimpuls

Der Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad \vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$$

ist eine gute Quantenzahl, $[\vec{J}, \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{SB}] = 0$, was man aus der Darstellung

$$\mathbf{H}_{SB} = \frac{\lambda_{SB}}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

direkt ersieht, denn $[\vec{\mathbf{J}}, \vec{\mathbf{L}}^2] = 0$ und $[\vec{\mathbf{J}}, \vec{\mathbf{S}}^2] = 0$. Offensichtlich genügt es nun, die möglichen Eigenwerte von $j(j+1)$ von $\vec{\mathbf{J}}^2$ zu kennen, um die Spin-Bahn-Kopplung diagonalisieren zu können.

Fragestellung

Die Fragestellung lautet also: Gegeben seien zwei Drehimpulse \mathbf{J}_1 und \mathbf{J}_2 , welche möglichen Werte hat der totale Drehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$? Allgemein wird dies Frage durch die Klebsch-Gordan Koeffizienten beantwortet (\rightarrow QM-2). Der hier relevante Fall, $\mathbf{J}_1 = \mathbf{L}$ und $\mathbf{J}_2 = \mathbf{S}$, läßt sich direkt behandeln. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.1 dargestellt, wir werden es jetzt herleiten.

Eigenzustand von \mathbf{J} mit $j = l + 1/2$

Wir bezeichnen mit $|j, j_3\rangle$ die Eigenzustände von \mathbf{J} , mit $j_3 = -j, \dots, j$, Offensichtlich ist

$$|l + 1/2, l + 1/2\rangle = |l, l; S, 1/2\rangle$$

ein Eigenzustand von $\mathbf{J}_3 = \mathbf{L}_3 + \mathbf{S}_3$ mit Eigenwerte $j_3 = l + 1/2$. Mit

$$\mathbf{J}_+ |l + 1/2, l + 1/2\rangle = 0, \quad \mathbf{J}_+ = \mathbf{L}_+ + \mathbf{S}_+, \quad \mathbf{J}_\pm = \mathbf{J}_1 \pm i\mathbf{J}_2$$

folgt, daß $j = l + 1/2$ ist. Also haben wir schon mal einen möglichen Eigenwert von \mathbf{J}^2 gefunden. Gibt es noch weitere?

Absteige-Operation

Mit Hilfe des Absteigeoperators

$$\mathbf{J}_- |j, j_3\rangle = \sqrt{j(j+1) - j_3(j_3 - 1)} |j, j_3 - 1\rangle$$

für den Gesamtdrehimpuls mit $j = l + 1/2$ und $j_3 = l + 1/2$ finden wir zum Einen

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_- |j, j_3\rangle &= \sqrt{(l + 1/2)(l + 3/2) - (l + 1/2)(l - 1/2)} |j, j_3 - 1\rangle \\ &= \sqrt{2l + 1} |j, j_3 - 1\rangle \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_- |j, j_3\rangle &= (\mathbf{L}_- + \mathbf{S}_-) |l, l; S, 1/2\rangle \\ &= \sqrt{l(l+1) - l(l-1)} |l, l-1; S, 1/2\rangle \\ &\quad + \sqrt{1/2(1/2+1) - 1/2(1/2-1)} |l, l; S, -1/2\rangle \\ &= \sqrt{2l} |l, l-1; S, 1/2\rangle + |l, l; S, -1/2\rangle \end{aligned}$$

Zusammen ergibt sich die Darstellung

$$|l + 1/2, l - 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l + 1}} (\sqrt{2l} |l, l-1; S, 1/2\rangle + |l, l; S, -1/2\rangle)$$

Eigenzustand von \mathbf{J} mit $j = l - 1/2$

Für $l > 0$ existiert ein Zustand,

$$|l - 1/2, l - 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}(|l, l - 1; S, 1/2\rangle - \sqrt{2l}|l, l; S, -1/2\rangle,)$$

der orthogonal zu $|l + 1/2, l - 1/2\rangle$ ist:

$$\langle l + 1/2, l - 1/2 | l - 1/2, l - 1/2\rangle = \frac{2l - 2l}{2l + 1} = 0$$

Für diesen Zustand gilt $j = l - 1/2$, denn $\mathbf{J}_+|l - 1/2, l - 1/2\rangle = 0$.

Es zeigt sich dass wir $j = l \pm 1/2$ nun schon alle möglichen Zustände für den Gesamtdrehimpuls konstruiert haben, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Für den allgemeinen Klebsch-Gordan-Fall müsste man iterative weitere Zustände berechnen.

Anzahl der Zustände

Um die zu zeigen, dass $j = l \pm 1/2$ die beiden einzig möglichen Werte für den Gesamtdrehimpuls sind, berechnen wir die Gesamtzahl der gefundenen Zustände,

$$\sum_j (2j + 1) = 2 \left(l + \frac{1}{2} \right) + 1 + 2 \left(l - \frac{1}{2} \right) + 1 = 4l + 2 = (2l + 1)2$$

Dies ist also identisch mit der Gesamtanzahl der Zustände $(2l + 1)2$ des Produkt-HilbertRaumes (vom Bahndrehimpuls \mathbf{L} mit Entartung $2l + 1$ und vom Spin mit Entartung $2S + 1 = 2$). Wir haben also alle möglichen Eigenwerte von $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ gefunden.

Gestörte Energien

Für die Spin-Bahn-Kopplung erhalten wir (jetzt wieder mit dem Faktor \hbar^2)

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} |n; j, j_3\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j + 1) - l(l + 1) - s(s + 1)] |n; j, j_3\rangle \\ &= \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} l |n; j, j_3\rangle & \text{für } j = l + \frac{1}{2} \\ \frac{\hbar^2}{2} (-l - 1) |n; j, j_3\rangle & \text{für } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

wobei wir $(\vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}})^2 = \vec{\mathbf{L}}^2 + 2\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} + \vec{\mathbf{S}}^2$ verwendet haben. Für die Enerige $\lambda E_{nlj}^{(1)}$ folgt daraus in 1. Näherung:

$$\lambda E_{nlj}^{(1)} = -\frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} \langle n; j, j_3 | \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} | n; j, j_3 \rangle \cdot \begin{cases} l \\ -l - 1 \end{cases}$$

Für $l \neq 0$ erhält man also eine Aufspaltung der Energie-Niveaus, welche zu $j = l + \frac{1}{2}$ und $j = l - \frac{1}{2}$ gehören.

Relative Stärke der Spin-Bahnkopplung

Um die Grössenordnung abzuschätzen benutzen wir

$$\varphi(r) = \frac{eZ}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{eZ}{4\pi\epsilon_0 r^3} \approx -\frac{eZ}{4\pi\epsilon_0 a_0^3}, \quad E_0 \approx -\frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

mit dem Bohrschen Radius $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e e^2)$. Damit erhalten wir

$$\frac{W_{SB}}{E_0} \approx \frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{2} \frac{2}{e a_0^2} = \frac{\hbar^2}{2c^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 = \frac{1}{2} \alpha^2 \approx \frac{1}{2} \frac{1}{137^2}$$

für den Quotienten zwischen der Spin-Bahn Korrektur W_{SB} und der Grundzustandsenergie E_0 , mit der Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2 / (e\pi\epsilon_0 \hbar c) \approx 1/137$.

D-Linie

Ein bekanntes Beispiel bildet die Aufspaltung der gelben "D-Linie" des Natriums. Sie entspricht den Übergängen $(l=1) \rightarrow (l=0)$. Das obere Niveau ist entsprechend $j = \frac{1}{2}$ und $j = \frac{3}{2}$ aufgespalten. Die Linien gehören zu $n=3$. Man beachte, dass bei den AlkaliSpektren schon die ungestörten Niveaus von l abhängig sind, da das Coulomb-Potential wegen der Abschirmung durch die inneren Elektronen modifiziert ist.

Weitere Korrekturen

Die Energie-Niveaus im Wasserstoffatom werden durch weitere Effekte beeinflusst.

- Relativistische Korrekturen

$$\begin{aligned} E_{kin} &= mc^2 \sqrt{1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2}} - mc^2 \\ &= \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{8m^3 c^2} (\vec{p}^2)^2 + \dots \end{aligned}$$

Spin-Bahn-Kopplung und relativistische Korrekturen werden automatisch in der Dirac-Gleichung berücksichtigt.

- Hyperfeinstruktur

Wechselwirkung des magnetischen Momentes vom Proton mit dem vom Elektron.

- Ausdehnung des Protons

Die kleine aber endliche Ausdehnung des Kerns führt zu Modifikationen der Wellenfunktion für $r \rightarrow 0$.

- Elektromagnetische Nullpunktsschwingungen

Wechselwirkung des Elektrons mit dem "Strahlungsfeld", d.h. dem elektromagnetischen Fluktuationen des Vakuums.

Diese führt zum Lamb-shift (Aufspaltung von auch bei der Dirac-Gleichung noch entarteten Energie-Niveaus) und Korrekturen zu $g=2$. (Quantenelektrodynamik)

10 Zeitentwicklung und Symmetrien

Zeitliche Entwicklung von Zuständen und Operatoren

Ohne zeitliche Entwicklung gibt es keine Prozesse in dieser Welt. In der Quantenmechanik kann man die Zeitentwicklung entweder in die Wellenfunktionen oder in die Operatoren stecken, oder in beide.

Zeitunabhängige Operatoren

Wir betrachten zunächst einzelne Teilchen in einem Potential $V(\vec{x})$, das selber nicht explizit von der Zeit abhängen soll. Die Schrödinger'sche Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ genügt der Gleichung

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

Die Operatoren \mathbf{Q}_j = Multiplikation mit x_j sowie $\mathbf{P}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}$ sind zeitunabhängig, die Zeitabhängigkeit steht in $\psi(\vec{x}, t)$.

Zeitabhängige Operatoren

Es gibt Operatoren welche explizit von der Zeit abhängen. Sei z.B. $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}, t)$ ein Operator, der von $\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}$ und explizit von der Zeit t abhängen kann, z.B. wie

$$\mathbf{A} = \vec{\mathbf{Q}} - \frac{1}{m} \vec{\mathbf{P}} \cdot t$$

Klassisch entspricht $p/m = v$ der Geschwindigkeit, der Operator \mathbf{A} entspricht also in diesem Beispiel dem relativen Aufenthaltsort eines sich frei bewegenden Teilchens.

Erwartungswerte

Für den zeitabhängigen Erwartungswert $\langle \mathbf{A} \rangle_\psi(t) \equiv \langle \psi(t) | \mathbf{A} | \psi(t) \rangle$ führt die Schrödingergleichung zu

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle_\psi(t) &= \langle \dot{\psi} | \mathbf{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \dot{\mathbf{A}} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{A} | \dot{\psi} \rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \mathbf{H} \mathbf{A} | \psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \mathbf{A} \mathbf{H} | \psi \rangle + \langle \partial_t \mathbf{A} \rangle_\psi \end{aligned}$$

da \mathbf{H} selbstadjungiert ist. Es gilt somit

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle_\psi(t) = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [\mathbf{H}, \mathbf{A}] | \psi \rangle + \langle \partial_t \mathbf{A} \rangle_\psi$$

hier mit der Abkürzung $\partial_t = \partial/\partial t$. Dieses ist die grundlegende Bewegungsgleichung für Operatoren.

Beispiel

Sei $\mathbf{A} = \vec{\mathbf{P}} = \frac{\hbar}{i} \text{grad}$, dann gilt $\partial_t \vec{\mathbf{P}} = 0$ und

$$\begin{aligned} [\mathbf{H}, \vec{\mathbf{P}}] &= [V(\vec{x}), \vec{\mathbf{P}}] = V(\vec{x})\vec{\mathbf{P}} - \vec{\mathbf{P}}(V(\vec{x})) \\ &= -\frac{\hbar}{i}(\text{grad } V(\vec{x})) \end{aligned}$$

Hieraus folgt mit

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{\mathbf{P}} \rangle_\psi = -\langle \text{grad } V \rangle_\psi$$

das Analogon zur Newton'schen Bewegungsgleichung $\frac{d}{dt}\vec{p} = -\text{grad } V$. Erwartungswerte erfüllen das Korrespondenzprinzip.

Zeitentwicklungsoperator

Sei $u_0(\vec{x})$ der Zustand des Teilchens zur Zeit $t = 0$ (Anfangswertproblem). Dabei muß $u_0(\vec{x})$ nicht notwendigerweise ein Eigenzustand von \mathbf{H} sein, welcher zeitunabhängig sein soll: $\partial_t \mathbf{H} = 0$. Das Anfangswertproblem

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \mathbf{H} \psi(\vec{x}, t), \quad \psi(\vec{x}, t=0) \equiv \psi_0(\vec{x}) = u_0(\vec{x})$$

hat die (formale) Lösung

$$\psi(\vec{x}, t) = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} u_0(\vec{x}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-it}{\hbar} \right)^n \frac{\mathbf{H}^n}{n!} u_0(\vec{x})$$

Beweis :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{x}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} n \left(\frac{-it}{\hbar} \right)^{n-1} \frac{\mathbf{H}^n}{n!} u_0(\vec{x}) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{-it}{\hbar} \right)^m \frac{\mathbf{H}^{m+1}}{m!} u_0(\vec{x}) = \mathbf{H} \psi(\vec{x}, t) \end{aligned}$$

wobei wir die Substitution $m+1 = n$ vorgenommen haben. Die Transformation

$$\psi(\vec{x}, 0) = u_0(\vec{x}) \quad \rightarrow \quad \psi(\vec{x}, t) = U(-t)u_0(\vec{x})$$

definiert mit

$$U(t) = e^{i\mathbf{H}t/\hbar}$$

den Zeitentwicklungsoperator $U(t)$.

Unitarität

Das Skalarprodukt

$$\begin{aligned}\langle \psi(t) | \phi(t) \rangle &= \langle \psi(0) | U^\dagger(-t) U(-t) | \phi(0) \rangle = \langle \psi(0) | e^{i\mathbf{H}t/\hbar} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} | \phi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | \phi(0) \rangle\end{aligned}$$

bleibt unter der Zeitentwicklung erhalten und somit auch die Norm. $U(t)$ ist somit unitär:

$$U^\dagger(t) U(t) = U(t) U^\dagger(t) = 1$$

Zeitentwicklung von Operatoren

Setzt man $\psi(\vec{x}, t) = U(-t)\psi_0(\vec{x})$ in den Erwartungswert $\langle \mathbf{A} \rangle_\psi$ ein, so erhält man

$$\langle \mathbf{A} \rangle_\psi(t) = \langle \psi(t) | \mathbf{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | e^{+it\mathbf{H}/\hbar} \mathbf{A} e^{-it\mathbf{H}/\hbar} | \psi(0) \rangle.$$

Dieser Ausdruck legt es nahe, zeitabhängige Operatoren

$$\tilde{\mathbf{A}}(t) = U(t) \mathbf{A} U^\dagger(t) \quad U(t) = e^{it\mathbf{H}/\hbar}$$

zu definieren.

Bewegungsgleichung von Operatoren

Aus $i\hbar \frac{d}{dt} U(t) = -\mathbf{H} U(t)$ folgt mit

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{A}}(t) = \underbrace{-\mathbf{H} \tilde{\mathbf{A}}(t) + \tilde{\mathbf{A}}(t) \mathbf{H}}_{[\tilde{\mathbf{A}}, \mathbf{H}]} + i\hbar \underbrace{U(t) \partial_t \mathbf{A} U^\dagger(t)}_{\equiv \partial_t \tilde{\mathbf{A}}}$$

die Bewegungsgleichung für den Operator \mathbf{A} , wobei wir mit $\partial_t \tilde{\mathbf{A}}$ im folgenden die Ableitung nach der expliziten Zeitabhängigkeit des Operators \mathbf{A} bezeichnen. Diese Bewegungsgleichung, $i\hbar d\tilde{\mathbf{A}}/dt = [\tilde{\mathbf{A}}, \mathbf{H}] + i\hbar \partial_t \tilde{\mathbf{A}}$, ist analog zu jener für die Erwartungswerte von Operatoren.

Schrödinger \leftrightarrow Heisenberg Bild

Wir haben zwei Möglichkeiten der Beschreibung zeitabhängiger Erwartungswerte, hier für den Fall $\partial_t \mathbf{A} = 0$:

Schrödinger-Bild

Die Operatoren sind zeitunabhängig und die Zeitabhängigkeit steckt in den Zuständen $\psi(\vec{x}, t)$, deren zeitliche Entwicklung durch $i\hbar \partial_t \psi = \mathbf{H} \psi$ gegeben ist.

Heisenberg-Bild

Die Zustände $\psi_0(\vec{x})$ sind zeitunabhängig, dafür hängen Operatoren $\tilde{\mathbf{A}}(t)$ von der Zeit ab. Die Bewegungsgleichung für Operatoren ist

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{A}}(t) = [\tilde{\mathbf{A}}(t), \mathbf{H}].$$

Invarianz der Observablen

Beide "Bilder" führen zu den selben Messgrößen, denn die Erwartungswerte

$$\langle \psi(t) | \mathbf{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \tilde{\mathbf{A}}(t) | \psi(0) \rangle$$

bleiben bei einem Wechsel von der Schrödinger- zur Heisenberg-Darstellung nach Konstruktion invariant. Zur Zeit $t = 0$ stimmen Zustände und Operatoren im Heisenberg- und Schrödinger-Bild überein. Da der Hamilton-Operator \mathbf{H} mit $U(t) = e^{it\mathbf{H}/\hbar}$ vertauscht, gilt allgemein $\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{H}$.

Harmonischer Oszillator

Als Beispiel betrachten wir den harmonischen Oszillator

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

mit den Auf- und Absteigeoperatoren \mathbf{a}^+ und \mathbf{a} . Es gilt

$$[\mathbf{a}^+, \mathbf{H}] = \hbar\omega (\mathbf{a}^+ \mathbf{a}^+ \mathbf{a} - \mathbf{a}^+ \mathbf{a} \mathbf{a}^+) = \hbar\omega \mathbf{a}^+ [\mathbf{a}^+, \mathbf{a}] = -\hbar\omega \mathbf{a}^+.$$

Wir multiplizieren von links mit $U(t)$ und von rechts mit $U(-t) = U^\dagger(t)$. Wegen

$$U(t)U(-t) = 1, \quad \tilde{\mathbf{a}}^+ = U(t)\mathbf{a}^+U(-t), \quad \tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{H},$$

ergibt sich

$$[U(t)\mathbf{a}^+U(-t), U(t)\mathbf{H}U(-t)] = [\tilde{\mathbf{a}}^+(t), \mathbf{H}] = -\hbar\omega \tilde{\mathbf{a}}^+.$$

Also

$$i\hbar \frac{d\tilde{\mathbf{a}}^+(t)}{dt} = [\tilde{\mathbf{a}}^+(t), \mathbf{H}] = -\hbar\omega \tilde{\mathbf{a}}^+(t)$$

Da die Bewegungsgleichungen für $\tilde{\mathbf{a}}(t)$ und $\tilde{\mathbf{a}}^+(t)$ zueinander konjugiert-komplex sind, erhalten wir somit

$$\frac{d\tilde{\mathbf{a}}^+(t)}{dt} = i\omega \tilde{\mathbf{a}}^+(t) \quad \frac{d\tilde{\mathbf{a}}(t)}{dt} = -i\omega \tilde{\mathbf{a}}(t)$$

Diese Operator-Differentialgleichungen haben die Lösungen:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{a}}^+(t) &= e^{i\omega t} \tilde{\mathbf{a}}^+(0) & \tilde{\mathbf{a}}^+(0) &= \mathbf{a}^+ \\ \tilde{\mathbf{a}}(t) &= e^{-i\omega t} \tilde{\mathbf{a}}(0) & \tilde{\mathbf{a}}(0) &= \mathbf{a}\end{aligned}$$

Observable

Für den Ort- und Impuls-Operator,

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

ergibt sich

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{Q}}(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}\beta} (e^{i\omega t} \tilde{\mathbf{a}}^+(0) + e^{-i\omega t} \tilde{\mathbf{a}}(0)) \\ &= \frac{\cos \omega t}{\sqrt{2}\beta} (\tilde{\mathbf{a}}^+(0) + \tilde{\mathbf{a}}(0)) + \frac{i \sin \omega t}{\sqrt{2}\beta} (\tilde{\mathbf{a}}^+(0) - \tilde{\mathbf{a}}(0))\end{aligned}$$

Wir erhalten also mit

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{Q}}(t) &= \mathbf{Q}(0) \cos \omega t + \frac{1}{m\omega} \mathbf{P}(0) \sin \omega t \\ \tilde{\mathbf{P}}(t) &= \mathbf{P}(0) \cos \omega t - m\omega \mathbf{Q}(0) \sin \omega t\end{aligned}$$

die klassische Lösung des harmonischen Oszillators (eine Ellipse im Zustandsraum). Eine alternative Herleitung benutzt kohärente Zustände, welche im Abschnitt ?? diskutiert wurden.

Konstanten der Bewegung

Aus der klassischen Mechanik wissen wir, dass jede (zeitunabhängige) Funktion auf dem Phasenraum $F(P, Q)$ genau dann eine Konstante der Bewegung ist, also eine Erhaltungsgrösse, wenn die Poisson-Klammer von F und der Hamilton-Funktion verschwindet.

Quantenmechanisch gilt:

$$\frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{A}}(t) = 0, \quad \text{falls} \quad [\mathbf{H}, \tilde{\mathbf{A}}(t)] = 0 \quad \text{und} \quad \partial_t \mathbf{A} = 0$$

Jeder Operator $\tilde{\mathbf{A}}(t)$, (bzw. \mathbf{A}), der mit \mathbf{H} vertauscht, ist eine Konstante der Bewegung, liefert also einen Erhaltungssatz.

Somit geht im Rahmen des Korrespondenzprinzips die Poisson-Klammer der klassischen Mechanik in den Kommutator der Quantenmechanik über. Dies wurde schon im Abschnitt ?? erwähnt.

Kanonische Gleichungen

Im Heisenberg-Bild genügen die Operatoren $\tilde{\mathbf{Q}}_j(t)$ und $\tilde{\mathbf{P}}_j(t)$ den "kanonischen" Operatorgleichungen

$$\frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{Q}}_j(t) = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \tilde{\mathbf{P}}_j(t)} \quad \frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{P}}_j(t) = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \tilde{\mathbf{Q}}_j(t)}$$

Diese Gleichungen folgen direkt aus dem Korrespondenzprinzip, man kann sie natürlich auch mit Hilfe der Bewegungsgleichung und der Vertauschungsrelationen

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{A}}(t) = [\tilde{\mathbf{A}}(t), \mathbf{H}] \quad \text{und} \quad [\tilde{\mathbf{P}}_j(t), \tilde{\mathbf{Q}}_k(t)] = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk}$$

herleiten.

Wechselwirkungsbild

Es sei $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}$, wobei \mathbf{H}_0 das System ohne Wechselwirkung (Störung) \mathbf{W} beschreibt. Um das volle System approximativ zu lösen, möchte man nun ausnutzen, dass die Eigenzustände von \mathbf{H}_0 bekannt sind.

- Schrödinger Bild

Die Wellenfunktion ist eine Funktion der Zeit, Operatoren nicht (falls ein Operator nicht explizit von der Zeit abhängt).

- Heisenberg Bild

Die Wellenfunktion ist nicht Zeit-abhängig, nur Operatoren.

- Wechselwirkungs-Bild

Die Zeit-Abhängigkeit der Wellenfunktion wird durch die Wechselwirkung \mathbf{W} bestimmt, die der Operatoren von \mathbf{H}_0 (modulo explizite Zeitabhängigkeiten).

Im Schrödinger-Bild werden Zustände durch

$$\psi(\vec{x}, t) = U(-t)\psi_0(\vec{x})$$

beschrieben. Man kann nun die zeitliche Entwicklung von $\psi(\vec{x}, t)$ relativ zu \mathbf{H}_0 rückwärts verfolgen und

$$\hat{\psi}(\vec{x}, t) = e^{it\mathbf{H}_0/\hbar}\psi(\vec{x}, t) = e^{it\mathbf{H}_0/\hbar}U(-t)\psi_0(\vec{x})$$

definieren. Man nennt $\hat{\psi}(\vec{x}, t)$ die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild. Die Operatoren $\hat{\mathbf{A}}(t)$ im Wechselwirkungsbild definieren wir entsprechend via

$$\hat{\mathbf{A}}(t) = e^{i\mathbf{H}_0 t/\hbar} \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}_0 t/\hbar}$$

Erwartungswerte bleiben nach Konstruktion invariant,

$$\langle \hat{\psi}(t) | \hat{\mathbf{A}}(t) | \hat{\psi}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \mathbf{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi_0 | \tilde{\mathbf{A}}(t) | \psi_0 \rangle$$

Die Bewegungsgleichungen (für $\partial_t \mathbf{A} = 0$) sind jetzt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\mathbf{A}} = [\hat{\mathbf{A}}(t), \mathbf{H}_0]$$

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

Das Wechselwirkungsbild spielt eine wichtige Rolle in der zeitabhängigen Störungstheorie. In dieser ist \mathbf{H}_0 bekannt und die Störung typischerweise ein Messvorgang. Da die Zeitentwicklung, welche aus der

Störung resultiert, im Wechselwirkungsbild separat auftritt, kann man im Wechselwirkungsbild direkt nach Potenzen in $\widehat{\mathbf{W}}$ entwickeln.

Translationen, Drehungen und Galilei-Invarianz

Die zeitliche Entwicklung einer Wellenfunktion von t zu $t + \tau$,

$$\psi \rightarrow \psi(\vec{x}, t + \tau) = e^{-i\tau \mathbf{H}/\hbar} \psi(\vec{x}, t),$$

hier im Schrödinger Bild, kann man auch als eine Translatione in der Zeit auffassen. Analog betrachten wir nun räumlichen Translationen $\vec{x} \rightarrow \vec{x} + \vec{a}$.

Räumliche Translationen

Erzeugende von Transformationen

Bei räumlichen Translationen wird die Verschiebung des Koordinatenursprungs um einen konstanten Vektor \vec{a} durch den Operator $U(\vec{a})$ bewirkt, mit

$$U(\vec{a})u(\vec{x}) = u(\vec{x} + \vec{a}) \quad U(\vec{a}) = e^{i\vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}/\hbar}$$

wobei $u(\vec{x})$ die Wellenfunktion ist (beliebig oft differenzierbar), und $\vec{\mathbf{P}} = \hbar \vec{\nabla}/i$ der Impulsoperator. Wegen dieser Exponentialdarstellung nennt man $\vec{\mathbf{P}}$ die Erzeugende des Translationsoperators.

Fall einer Dimension

Für den Beweis betrachten wir den Fall einer räumlichen Dimension,

$$U(a)u(x) = e^{ia\mathbf{P}/\hbar}u(x) = \sum_n \frac{a^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial^n x} u(x) = u(x + a)$$

wobei wir im letzten Schritt die Definition der Taylor-Entwicklung benutzt haben.

Unitarität

Mit

$$(U(\vec{a})u(\vec{x}), U(\vec{a})u(\vec{x})) = \int d^3\vec{x} u^*(\vec{x} + \vec{a}) u(\vec{x} + \vec{a}) = \int d^3\vec{x} u^*(\vec{x}) u(\vec{x}) = (u(\vec{x}), u(\vec{x}))$$

ist das Skalarprodukt erhalten. Räumliche Translationen,

$$u(\vec{x}) \rightarrow U(\vec{a})u(\vec{x}) = e^{i\vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}/\hbar} u(\vec{x})$$

entsprechen daher unitären Transformationen.

N-Teilchen Wellenfunktion

Bei N Teilchen hat der Gesamtimpuls-Operator die Form

$$\vec{\mathbf{P}} = \frac{\hbar}{i} \sum_{n=1}^N \vec{\nabla}_n \quad \text{mit} \quad u = u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$$

Alle N Koordinaten \vec{x}_n müssen gleichzeitig transformiert werden:

$$U(\vec{a})u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = e^{i\vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}/\hbar} u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = u(\vec{x}_1 + \vec{a}, \dots, \vec{x}_N + \vec{a})$$

Gesamtimpuls-Erhaltung

Es sei nun

$$\mathbf{H} = \sum_{n=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_n} \Delta_n + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} V_{jk}(\vec{x}_j - \vec{x}_k),$$

dann folgt wegen der Translations-Invarianz von \mathbf{H} aus

$$\begin{aligned} \mathbf{H}u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) &= Eu(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \\ \mathbf{H}u(\vec{x}_1 - \vec{a}, \dots, \vec{x}_N - \vec{a}) &= Eu(\vec{x}_1 - \vec{a}, \dots, \vec{x}_N - \vec{a}) \end{aligned}$$

daß

$$\mathbf{H}U(-\vec{a})u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = EU(-\vec{a})u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N).$$

Multiplikation von links mit $U(\vec{a})$ ergibt

$$\begin{aligned} U(\vec{a})\mathbf{H}U(-\vec{a})u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) &= U(\vec{a})EU(-\vec{a})u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = Eu(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \\ &= \mathbf{H}u(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \end{aligned}$$

Da diese Beziehung für alle Eigenfunktionen des selbstadjungierten Operators \mathbf{H} gelten soll, hat man

$$U(\vec{a})\mathbf{H}U(-\vec{a}) = \mathbf{H}, \quad U(\vec{a})\mathbf{H} - \mathbf{H}U(\vec{a}) = 0$$

Der Hamilton-Operator vertauscht also mit allen Translationen. Dieser Zusammenhang gilt für alle Symmetrien.

Infinitesimale Translationen

Entwickelt man $U(\vec{a}) = \exp(i\vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}/\hbar)$ nach Potenzen von \vec{a} bis zur Ordnung \vec{a} , so erhält man

$$(1 + i\vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}/\hbar)\mathbf{H} - \mathbf{H}(1 + i\vec{a} \cdot \vec{\mathbf{P}}/\hbar) = 0$$

für kleinen \vec{a} , und damit

$$\mathbf{H}\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_j\mathbf{H} = [\mathbf{H}, \mathbf{P}_j] = 0 \quad j = 1, 2, 3$$

Der Gesamtimpuls $\vec{\mathbf{P}}$ vertauscht also mit \mathbf{H} , und ist demnach eine Konstante der Bewegung (Erhaltungssatz). Dieser Zusammenhang gilt allgemein:

Invarianz unter Symmetrien

Ein Operator \mathbf{A} ist invariant unter einer Symmetrie dann und nur dann wenn er mit der Erzeugenden \mathbf{E} der Symmetrie vertauscht, also wenn $[\mathbf{A}, \mathbf{E}] = 0$.

In unserem obigen Beispiel war $\mathbf{A} = \mathbf{H}$ und $\mathbf{E} = \vec{\mathbf{P}}$.

Drehungen

Wir erinnern an die Definition der Drehimpuls Operatoren,

$$\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}}, \quad \mathbf{L}_j = \frac{\hbar}{i} \epsilon_{jkl} \mathbf{x}_k \partial_l$$

Drehungen $\vec{x} \rightarrow R_{\vec{n}}(\varphi)\vec{x}$ sind durch zwei Grössen definiert:

- φ , der Drehwinkel einer Drehung, und
- \vec{n} , die Drehachse, mit $\vec{n}^2 = 1$.

Man kann auch beides zu $\vec{\varphi} = \varphi\vec{n}$ zusammenfassen. Analog schreibt man $R_{\vec{\varphi}} = R_{\vec{n}}(\varphi)$ für die 3×3 Dreh-Matrizen.

Erzeugende für Drehungen

War der Impuls die Erzeugenden für Translationen, sind die Drehimpuls-Operatoren analog die Erzeugende für endliche Drehungen.

Ist $\psi(\vec{x}, t)$ die Wellenfunktion eines spinlosen Teilchen, so gilt

$$\begin{aligned} U(\vec{\varphi})\psi(\vec{x}, t) &\equiv e^{i\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\varphi} / \hbar} \psi(\vec{x}, t) \\ &= \psi(R_{\vec{\varphi}}\vec{x}, t) \end{aligned}$$

Der Beweis lässt sich analog zu Translationen führen (Taylor-Reihe), ist rechentechnisch aber etwas aufwendiger.

Norm

Die 3×3 Drehmatrix $R_{\vec{\varphi}}$ erhält die Norm,

$$\begin{aligned} \int d^3x \psi^*(R_{\vec{\varphi}}\vec{x}, t) \psi(R_{\vec{\varphi}}\vec{x}, t) &= \int d^3(R_n^{-1}(\varphi)\vec{x}) \psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) \\ &= \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt verwendet haben, dass Drehmatrixen orthogonale Transformationen sind. Somit ist $U(\vec{\varphi})$ ein unitärer Operator.

Rotationsinvariantes Potential

Falls das Potential $V(\vec{x}) = V(|\vec{x}|)$, nur vom Radius abhängt, wie beim Wasserstoff-Atom, so folgt

$$e^{i\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\rho}/\hbar} \mathbf{H} e^{-i\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\rho}/\hbar} = \mathbf{H}.$$

Mit $\vec{\varphi} = \varphi \vec{n}$ gilt also

$$[\mathbf{H}, \vec{n} \cdot \vec{\mathbf{L}}] = 0, \quad [\mathbf{H}, \mathbf{L}_j] = 0$$

Die Komponenten des Drehimpulsoperators \mathbf{L}_j sind damit Konstanten der Bewegung.

Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}\hbar$

Der Gesamtdrehimpuls eines Teilchens mit Spin ist $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Um die Erzeugenden für Drehungen von Spinoren zu erhalten muss man daher $\vec{n} \cdot \vec{\mathbf{L}}$ in $U(\vec{n}, \varphi)$ durch

$$\vec{n} \cdot \vec{\mathbf{S}}, \quad \vec{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$$

ersetzen, mit den Pauli-Matrizen σ_i . Man erhält

$$\begin{aligned} e^{i\vec{n} \cdot \vec{\mathbf{S}} \varphi/\hbar} &= e^{i\vec{n} \cdot \vec{\sigma} \varphi/2} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{i\varphi}{2} \right)^j (\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^j \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{(2j)!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^{2j} + i(\vec{n} \cdot \vec{\sigma}) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{(2j+1)!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^{2j+1} \end{aligned}$$

wobei wir

$$(\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^{2j} = 1, \quad (\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^{2j+1} = \vec{n} \cdot \vec{\sigma}$$

verwendet haben. Also gilt

$$U_S(\vec{n}, \varphi) = e^{i\vec{n} \cdot \vec{\mathbf{S}} \varphi/\hbar} = \cos \frac{\varphi}{2} + i(\vec{n} \cdot \vec{\sigma}) \sin \frac{\varphi}{2}$$

Offensichtlich ergibt $U_S(\vec{n}, 2\pi) = -1$ und nicht $+1$, wie man vielleicht erwartet hätte.

Spins werden durch Drehungen um 4π in sich übergeführt, nicht um 2π .

Die Gruppe von Drehungen von Spinoren heisst $SU(2)$, jene für räumliche Drehungen in drei Dimensionen $O(3)$.

Die SU(2) Gruppe

Aus

$$\cos \frac{\varphi}{2} + i(\vec{n} \cdot \vec{\sigma}) \sin \frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi}{2} + in_3 \sin \frac{\varphi}{2} & (n_2 + in_1) \sin \frac{\varphi}{2} \\ -(n_2 - in_1) \sin \frac{\varphi}{2} & \cos \frac{\varphi}{2} - in_3 \sin \frac{\varphi}{2} \end{pmatrix}$$

folgt

$$\det(U_S(\vec{n}, \varphi)) = \cos^2 \frac{\varphi}{2} + n_3^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + (n_1^2 + n_2^2) \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 1$$

also

$$\det(U_S(\vec{\varphi})) = 1$$

Mit

$$\begin{aligned} U_S(\vec{n}, \varphi) U_S^+(\vec{n}, \varphi) &= \left(\cos \frac{\varphi}{2} + i\vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \frac{\varphi}{2} \right) \left(\cos \frac{\varphi}{2} - i\vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \frac{\varphi}{2} \right) \\ &= \cos^2 \frac{\varphi}{2} + (\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 1 \end{aligned}$$

ist $U_S(\vec{n}, \varphi)$ unitär,

$$U_S^+(\vec{n}, \varphi) = U_S^{-1}(\vec{n}, \varphi)$$

Die Gruppe von unitären 2×2 Matrizen mit Einheits-Determinante nennt man SU(2).

Allgemeine Quantisierungsachse

In Kap. 7.2.1 definierten wir die Matrix,

$$\underline{x} = \vec{x} \cdot \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} x_3 & x_1 - ix_2 \\ x_1 + ix_2 & -x_3 \end{pmatrix}$$

welche wir im Zusammenhang mit $P = (1 \pm \vec{x} \cdot \vec{\sigma})/2$ benutzten, dem Projektionsoperator auf eine allgemeine Quantisierungsachse $\vec{x}/|\vec{x}|$. Diese Matrix spielt auch bei SU(2) Drehungen eine zentrale Rolle. Mit

$$\underline{x}^+ = \underline{x}, \quad \det \underline{x} = -\vec{x}^2, \quad \text{Sp}(\underline{x}) = 0$$

ist $\vec{x} \cdot \vec{\sigma}$ hermitisch.

SU(2) Drehungen

Die transformierte Matrix \underline{x}_S

$$\underline{x}_S = U_S(\vec{n}, \varphi) \underline{x} U_S^+(\vec{n}, \varphi)$$

ist wiederum hermitisch

$$(U_S \underline{x} U_S^+)^+ = U_S^{++} \underline{x}^+ U_S^+ = U_S \underline{x} U_S^+$$

und hat die Spur 0,

$$\text{Sp}(U_S \underline{x} U_S^+) = \text{Sp}(U_S^+ U_S \underline{x}) = \text{Sp}(\underline{x})$$

Es gibt also ein \vec{x}_S , so dass

$$U_S(\vec{n}, \varphi) \underline{x} U_S^+(\vec{n}, \varphi) = \underline{x}_S = \vec{\sigma} \cdot \vec{x}_S$$

Die Zuordnung $\vec{x}_S = \mathbf{A}(\vec{n}, \varphi) \vec{x}$ definiert eine lineare Transformation der $\vec{x} \rightarrow \vec{x}_S$. Wegen

$$\begin{aligned} -\vec{x}_S^2 &= \det(\underline{x}_S) = \det(U_S(\vec{n}, \varphi) \underline{x} U_S^+(\vec{n}, \varphi)) \\ &= \det U_S \det U_S^+ \det \underline{x} = \det \underline{x} \\ &= -\vec{x}^2 \end{aligned}$$

ist $\mathbf{A}(\vec{n}, \varphi)$ eine 3×3 Drehmatrix, $\mathbf{A}(\vec{n}, \varphi) = R_{\vec{n}}(\varphi)$.

Darstellungstheorie

Dieses ist ein Beispiel aus der Darstellungstheorie.

Darstellungen der SU(2) Gruppe

Jeder unitären 2×2 -Matrix $U_S(\vec{n}, \varphi)$ mit Determinante 1 ist eine 3-dimensionale Drehmatrix $R_{\vec{n}}(\varphi)$ zugeordnet.

Man spricht von einer 3-dimensionalen Darstellung der SU(2)-Gruppe. Jedem Element aus SU(2) wird eine 3×3 -Matrix zugeordnet, so dass die Gruppenoperationen erhalten bleiben.

Allgemein werden in der Darstellungstheorie die Repräsentation einer allg. Gruppe durch $n \times n$ Matrizen behandelt.

- Die Darstellungstheorie der Krystalsymmetrien bildet die Grundlage zur Klassifizierung von Eigenfunktionen in der Festkörperphysik.
- Die Darstellungstheorie von Feldtheorien bestimmen in der Hochenergiephysik die Einteilung der Elementarteilchen. Die Symmetriegruppe des Standardmodells ist $SU(3) \times SU(2) \times U(1)$.

Drehung um die z -Achse

Als Beispiel betrachten wir eine Drehung um die z -Achse,

$$\vec{n} = (0, 0, 1)$$

$$U_S = \cos \frac{\varphi}{2} + i\sigma_3 \sin \frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

Wir bemerken, dass $U_S(\vec{n}, \varphi + 2\pi) = -U_S(\vec{n}, \varphi)$. Erst eine Rotation um 4π führt eine $SU(2)$ Matrix in sich selber über. In Komponenten gilt

$$U_S \underline{x} U_S^+ = \begin{pmatrix} x_3 & (x_1 - ix_2) e^{i\varphi} \\ (x_1 + ix_2) e^{-i\varphi} & -x_3 \end{pmatrix}, \quad \underline{x} = \begin{pmatrix} x_3 & x_1 - ix_2 \\ x_1 + ix_2 & -x_3 \end{pmatrix}$$

so dass

$$\begin{aligned} (x_1)_S &= x_1 \cos \varphi + x_2 \sin \varphi \\ (x_2)_S &= -x_1 \sin \varphi + x_2 \cos \varphi \\ (x_3)_S &= x_3 \end{aligned}$$

Wir erhalten also mit

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}_S = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

unsere bekannte 3×3 Drehmatrix um die z -Achse.

Allgemeine Drehungen

Es ist eine gute Übung für den Umgang mit den Pauli-Matrizen die allgemeine Transformationsvorschrift

$$\begin{aligned} U_S(\vec{n}, \varphi) \vec{\sigma} U_S^+(\vec{n}, \varphi) &= \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{\sigma}) - \vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{\sigma}) \cos \varphi \\ &\quad + \vec{n} \times \vec{\sigma} \sin \varphi \end{aligned}$$

auszurechnen.

Drehung der Wellenfunktion

Ist

$$\tilde{\psi}(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}$$

ein zweikomponentiger Spinor, so transformiert er sich bei einer Drehung $\vec{x} \rightarrow \vec{x}_S = R_{\vec{n}}(\varphi)\vec{x}$ folgendermaßen

$$\tilde{\psi}(\vec{x}, t) \rightarrow \tilde{\psi}_S(\vec{x}_S) = U_S(\vec{n}, \varphi) \tilde{\psi},$$

ganz in Analogie zu der Transformationseigenschaft einer Wellenfunktion unter Rotationen des Koordinatensystems.

Zeitumkehrinvarianz

Klassisch

In der klassischen Mechanik ist die "Zeit"- oder "Bewegungs"-Umkehr durch

$$\begin{aligned} t &\rightarrow -t \\ \Theta : \quad \vec{x}(t) &\rightarrow \vec{x}^\Theta(t) = \vec{x}(-t) \\ \vec{p}(t) &\rightarrow \vec{p}^\Theta(t) = m \frac{d}{dt} \vec{x}^\Theta(t) = -\vec{p}(-t) \end{aligned}$$

definiert. Die durch $\vec{x}^\Theta, \vec{p}^\Theta$ beschriebene Bahn ist geometrisch dieselbe wie die durch \vec{x}, \vec{p} beschriebene, sie wird nur in umgekehrter Richtung durchlaufen. Die Newton'schen (Lagrange'schen) Bewegungsgleichungen sind i.a. invariant gegenüber der Transformation Θ .

Quantenmechanisch

Quantenmechanisch definieren wir im Schrödinger-Bild

$$\mathbf{Q}_j^\Theta = \mathbf{Q}_j, \quad \mathbf{P}_j^\Theta = -\mathbf{P}_j$$

Wir verlangen die Invarianz der Schrödinger Gleichung unter Θ :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{x}, t) &= \mathbf{H} \psi(\vec{x}, t) \\ -i\hbar \frac{d}{dt} \psi^*(\vec{x}, t) &= \mathbf{H}^* \psi^*(\vec{x}, t) \\ i\hbar \frac{d}{d(-t)} \psi^*(\vec{x}, -t) &= \mathbf{H}^\Theta \psi^*(\vec{x}, -t) \end{aligned}$$

da im allgemeinen

$$\mathbf{H}^\Theta(\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}) = \mathbf{H}(-\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}) = \mathbf{H}(\vec{\mathbf{P}}, \vec{\mathbf{Q}}).$$

Wie z.B. für $\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \vec{\mathbf{P}}^2 + V(\vec{\mathbf{Q}})$. Damit ist Θ eine antilineare Transformation,

$$(\lambda_1 \mathbf{A} + \lambda_2 \mathbf{B})^\Theta = \lambda_1^* \mathbf{A}^\Theta + \lambda_2^* \mathbf{B}^\Theta \quad (\mathbf{AB})^\Theta = \mathbf{A}^\Theta \mathbf{B}^\Theta$$

Zeitentwicklungsoperator

Der Zeitentwicklungsoperators $U(t)$ verhält sich unter Zeitumkehr wie erwartet,

$$U^\Theta(t) = \left(e^{it\mathbf{H}/\hbar} \right)^\Theta = e^{-it\mathbf{H}^\Theta/\hbar} = e^{-it\mathbf{H}/\hbar} = U(-t)$$

Spinlose Teilchen

Der Operator $\hat{U}(\Theta)$ hat die Eigenschaften

$$\begin{aligned}\hat{U}(\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) &= \lambda_1^*\hat{U}\psi_1 + \lambda_2^*\hat{U}\psi_2 \\ (\hat{U}\psi_1, \hat{U}\psi_2) &= (\psi_2, \psi_1) = (\psi_1, \psi_2)^*\end{aligned}$$

was einen antiunitären Operator definiert. Zusammengefaßt gilt

$$\begin{aligned}\hat{U}(\Theta)\psi(\vec{x}, t) &\equiv \psi^\Theta(\vec{x}, t) = \psi^*(\vec{x}, -t) \\ \hat{U}^2(\Theta) &= 1 \\ \hat{U}(\Theta) &= \hat{U}(\Theta)^{-1}\end{aligned}$$

für spinlose Teilchen. Ist $\mathbf{H}^\Theta = \mathbf{H}$, so ist mit $\psi(\vec{x}, t)$ auch $\psi^\Theta(\vec{x}, t)$ eine Lösung von $i\hbar\partial_t\psi = \mathbf{H}\psi$. Dies bedeutet, dass sowohl $\Re\psi$ und $\Im\psi$ separat Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind.

Elektromagnetische Felder

Elektrische und magnetische Felder haben unterschiedliche Transformationsseigenschaften.

- Elektrische Felder

Elektrische Felder werden von Ladungen erzeugt, das elektrische Potential $\varphi(\vec{x})$ ist zeitumkehrinvariant.

Bezgl. einer Inversion $\vec{x} \rightarrow (-\vec{x})$ transformieren sich elektrische Felder wie Vektoren und kehren die Richtung um.

- Magnetische Felder

Magnetische Felder werden durch bewegte Ladungen erzeugt, sie kehren daher unter einer Zeitinversion ihre Richtung um.

Unter Inversionen $\vec{x} \rightarrow (-\vec{x})$ transformieren sich magnetische Felder wie axiale Vektoren und kehren die Richtung nicht um.

Der Hamilton-Operator für ein Teilchen in einem äusseren Vektorfeld $\vec{A}(\vec{x}, t)$ und äusserem elektrischem Potential $\varphi(\vec{x}, t)$ ist (\rightarrow QM2)

$$\mathbf{H}(\vec{A}) = \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{q}{c}\vec{A} \right)^2 + q\varphi(\vec{x})$$

Damit ist

$$\hat{U}(\Theta)\mathbf{H}(\vec{A})\hat{U}(\Theta)^{-1} = \mathbf{H}(-\vec{A}) \neq \mathbf{H}(\vec{A})$$

Im Gegensatz zu einem äusseren elektrischen Feld bricht ein äusseres magnetisches Feld die Invarianz gegenüber Zeitumkehr.

In einem Magneten wie Eisen werden spontan innere magnetische Felder erzeugt. Magnetismus bricht also spontan die Zeitumkehrinvarianz, denn die Schrödinger-Gleichung für (isoliertes) Eisen Zeitumkehr-invariant ist (siehe Festkörperphysik).

Zeitumkehr vom Spin der Elektronen

Der Spin der Elektronen entspricht einem magnetischen Moment und wird daher bei der Zeitumkehr invertiert, die beiden Komponenten des Spinors

$$\tilde{\psi}(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}$$

werden also bei der Zeitumkehr vertauscht und müssen zudem noch das relative Vorzeichen umkehren. Um dies zu sehen betrachten wir die Erwartungswerte $\langle \sigma_j \rangle$ der drei PauliMatrizen

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \langle \sigma_1 \rangle &= \psi_+^* \psi_- + \psi_-^* \psi_+ \\ \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} & \langle \sigma_2 \rangle &= -i (\psi_+^* \psi_- - \psi_-^* \psi_+) \\ \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \langle \sigma_3 \rangle &= \psi_+^* \psi_+ - \psi_-^* \psi_- \end{aligned}$$

Man sieht leicht, dass die Forderung $\langle \sigma_j \rangle_\Theta = -\langle \sigma_j \rangle$ für alle drei Komponenten $j = 1, 2, 3$ für

$$\tilde{\psi}^\Theta(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} i\psi_-^*(\vec{x}, -t) \\ -i\psi_+^*(\vec{x}, -t) \end{pmatrix}$$

erfüllt ist.

Zeitumkehroperator für Teilchen mit Spin-1/2

Bezeichnen wir die komplexe Konjugation mit \mathbf{K} , und definieren den Zeitumkehroperator $\hat{U}(\Theta)$ für Teilchen mit Spin-1/2 nun als

$$\hat{U}(\Theta) = \mathbf{K} \otimes \sigma_2$$

wobei das äußere Produkt \otimes andeutet, dass \mathbf{K} im Raum der quadratintegriblen Funktionen wirkt, und σ_2 im Raum der Spinoren. Es gilt

$$\hat{U}^2(\Theta) = \mathbf{K} \otimes \sigma_2 \cdot \mathbf{K} \otimes \sigma_2 = -\sigma_2^2 = -\mathbf{1}$$

da $\mathbf{K}\sigma_2 = -\sigma_2\mathbf{K}$. Für N Elektronen gilt analog

$$\hat{U}(\Theta) = \mathbf{K} \bigotimes_{n=1}^N \sigma_2^{(n)} \quad \hat{U}(\Theta)^2 = (-1)^N \mathbf{1}$$

was die Kramers Entartung zur Folge hat.

Kramers Entartung

Die obige Relation hat eine wichtige Anwendung:

Kramers Entartung

Der Hamilton-Operator \mathbf{H} sei zeitumkehr-invariant,

$$\hat{U}(\Theta)\mathbf{H}\hat{U}(\Theta)^{-1} = \mathbf{H}$$

und habe den Eigenwert E ,

$$\mathbf{H}\tilde{\psi}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E\tilde{\psi}$$

Dann sind $\tilde{\psi}$ und $\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}$ für ungerades N linear unabhängig und E damit mindestens 2-fach entartet.

Die zweifache Entartung folgt direkt aus der Zeitumkehr-Invarianz des Hamilton-Operators,

$$\mathbf{H}(\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}) = \hat{U}(\Theta)(\mathbf{H}\tilde{\psi}) = E\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}$$

Für die lineare Unabhängigkeit berechnen wir

$$\begin{aligned}(\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}, \hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}) &= (\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) = 1 \\(\hat{U}\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) &= \left(\hat{U}^2\tilde{\psi}, \hat{U}\tilde{\psi}\right)^* = (-1)^N(\tilde{\psi}, \hat{U}\tilde{\psi})^* \\&= (-1)^N(\hat{U}\tilde{\psi}, \tilde{\psi})\end{aligned}$$

Das bedeutet: $\hat{U}(\Theta)\tilde{\psi}$ ist zu $\tilde{\psi}$ orthogonal, falls N ungerade, gehört aber zum selben Eigenwert E . In einem äußeren elektrischen Feld sind die Energie-Niveaus einer ungeraden Anzahl von Elektronen also immer mindestens 2-fach entartet. Die Entartung kann durch Anlegen eines Magnetfeldes aufgehoben werden.

11 Störungstheorie zeitabhängiger Prozesse

Die meisten physikalischen Übergänge sind nicht stationär, sondern laufen in einem endlichen Zeitintervall ab. Daher muss man i.d.R. die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung bzw. zeitabhängige Operatoren zur Beschreibung des Systems benutzen. Wichtige Beispiele sind:

1. Emission und Absorption von Quanten (Licht etc.),
2. Zerfälle von Teilchen,
3. Streuprozesse.

Einschaltvorgang

Typischerweise wird die für die betrachteten Vorgänge maßgebliche Wechselwirkung $V(t)$ erst zu einer Zeit $t > -T, T \gg 0$, wirksam und ist später für $t > T$ nicht mehr spürbar, d.h. wir haben

$$V(t) = 0 \quad \text{für} \quad |t| > T \gg 0.$$

Äquivalent hierzu kann man langsame Einschaltvorgänge betrachten, d.h.

$$V(t) \equiv V_\varepsilon(t) = V_0 e^{-\varepsilon|t|} e^{-i\omega t} \quad \text{mit} \quad 0 < \varepsilon \ll 1$$

Hierbei ist ω die Frequenz der Störung, z.B. die des Lichtfeldes.

Schrödinger-Bild

Zeitunabhängiger Hamilton-Operator

Die infinitesimale Zeitentwicklung eines Schrödinger-Zustandes $\psi_S(t)$ ist durch

$$i\hbar \partial_t \psi_S(t) = H \psi_S(t)$$

gegeben. Falls der Hamilton-Operator H nicht von der Zeit t abhängt, so ist die Zeitentwicklung von $\psi_S(t_0)$ zur Zeit t_0 nach $\psi_S(t)$ zur Zeit $t > t_0$ (siehe Kap. 9.1) durch die unitäre Transformation

$$\begin{aligned} \psi_S(t) &= U(t, t_0) \psi_S(t_0) \\ U(t, t_0) &= e^{-iH(t-t_0)/\hbar} \\ U(t_0, t_0) &= 1 \end{aligned}$$

$$H(t) \equiv H$$

gegeben.

Zeitabhängiger Hamilton-Operator

Für den allgemeinen Fall $H = H(t)$ finden wir aus der Definition des Zeitenwicklungsoperators, $\psi_S(t) = U(t, t_0) \psi_S(t_0)$, und der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \partial_t \psi_S(t) = i\hbar \partial_t U(t, t_0) \psi_S(t_0) = H(t) \psi_S(t) = H(t) U(t, t_0) \psi_S(t_0)$$

für $U(t, t_0)$ die Differentialgleichung

$$i\hbar \partial_t U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0)$$

welche als Grundlage für weitere Darstellungen des Zeitentwicklungsoperators dienen wird.

Integralgleichung für $U(t, t_0)$

Die Differentialgleichung für $U(t, t_0)$ ist zusammen mit der Anfangsbedingung $U(t_0, t_0) = 1$ zu der folgenden Integralgleichung für $U(t, t_0)$ äquivalent,

$$U(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0)$$

wie man leicht durch Differentiation nachprüfen kann.

Neumann-Reihe

Die Lösung der Integralgleichung läßt sich iterativ in Form einer sogenannten Neumann'schen Reihe angeben: Man setzt

$$\begin{aligned} U^{(0)}(t, t_0) &= 1 \\ U^{(1)}(t, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) U^{(0)}(t_1, t_0) \\ U^{(2)}(t, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_2 H(t_2) U^{(1)}(t_2, t_0) \\ &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_2 H(t_2) \int_{t_0}^{t_2} dt_1 H(t_1) \end{aligned}$$

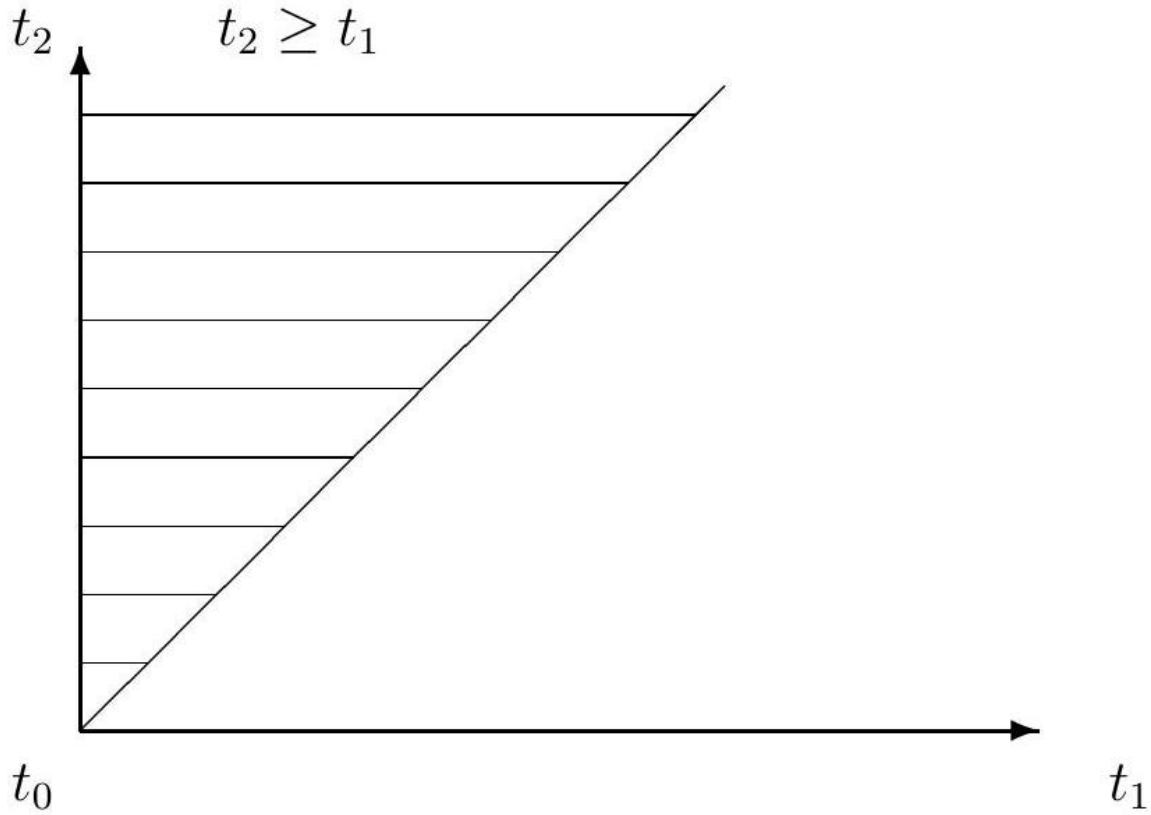
also allgemein für $U^{(n)}(t, t_0)$:

$$U^{(n)}(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_n H(t_n) U^{(n-1)}(t_n, t_0)$$

so daß

$$U(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t \geq t_n \geq \dots \geq t_1 \geq t_0} dt_n \dots dt_1 H(t_n) \dots H(t_1)$$

Unter dem Integral ist die Reihenfolge der $H(t_i)$ wichtig, da i.a. $H(t_2)H(t_1) \neq H(t_1)H(t_2)$. Der Teilraum, über den integriert wird, sieht für $n = 2$ so aus:



Zeitordnungs-Operator

Die Integration über t_1 und t_2 etc. in der Neumann'schen Reihe läßt sich durch die Einführung des sog. Zeitordnungsoperators T symmetrisieren. Er ist wie folgt definiert:

$$T(H(t_1)H(t_2)) \equiv \begin{cases} H(t_1)H(t_2) & \text{für } t_1 > t_2 \\ H(t_2)H(t_1) & \text{für } t_2 > t_1 \end{cases}$$

Insbesondere gilt $T(H(t_1)H(t_2)) = T(H(t_2)H(t_1))$, und somit

$$\int_{t_0}^t dt_2 H(t_2) \int_{t_0}^{t_2} dt_1 H(t_1) = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t T(H(t_1)H(t_2)) dt_1 dt_2$$

Mit der Stufenfunktion $\theta(t)$,

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t > 0 \\ 0 & \text{für } t < 0 \end{cases}$$

läßt sich der Zeitordnungsoperator auch als

$$T(H(t_1)H(t_2)) = \theta(t_1 - t_2) H(t_1) H(t_2) + \theta(t_2 - t_1) H(t_2) H(t_1)$$

schreiben. Allgemein gilt somit

$$T(H(t_1) \cdots H(t_n)) = \sum_{\text{Permut.}} \theta(t_{\alpha_1} - t_{\alpha_2}) \cdots \theta(t_{\alpha_{n-1}} - t_{\alpha_n}) H(t_{\alpha_1}) \cdots H(t_{\alpha_n}).$$

Der Zeitentwicklungsoperator spielt in allen störungstheoretischen Darstellungen eine fundamentale Rolle, insbesondere auch in der Theorie der Green'schen Funktionen, durch welche alle Meßprosses in der Vielteilchentheorie dargestellt werden.

Formale Darstellung der Neumann-Reihe

Mit Hilfe des Zeitordnungsoperators T lässt sich die Neumann-Reihe für den Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ formal wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t \cdots \int_{t_0}^t dt_1 \cdots dt_n T(H(t_1) \cdots H(t_n)) \\ &\equiv T \left(\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right\} \right) \end{aligned}$$

Diese Darstellung ist formal, da jede praktische Rechnung mit der ursprünglichen Definition durchgeführt werden muss. Für formale Umformungen und die Entwicklung diagramatischer Methoden ist der Zeitordnungsoperator jedoch unerlässlich.

Unitarität

Für zwei allgemeine Lösungen $\psi(t)$ und $\phi(t)$ gilt

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

für die zeitliche Entwicklung des Skalarprodukts, da $H(t)$ selbstadjungiert ist. Damit ist also das Skalarprodukt eine Konstante der Bewegung und aus

$$(\psi(t), \phi(t)) = (U(t, t_0) \psi(t_0), U(t, t_0) \phi(t_0)) = (\psi(t_0), \phi(t_0))$$

folgt das $U(t, t_0)$ unitär ist.

Dirac- oder Wechselwirkungsbild

Dieses, vor allem für die Störungstheorie wichtige Bild zur zeitlichen Entwicklung eines quantentheoretischen Systems, wurde von Dirac eingeführt (s. Kap. 9.1).

Zeitunabhängiges ungestörtes System

Im Normalfall gilt

$$H(t) = H_0 + V(t)$$

das ungestörte System H_0 ist also nicht explizit von der Zeit abhängig.

Zeitentwicklung durch H_0

Beim Wechselwirkungsbild separiert man die Zeitentwicklung von Wellenfunktion im Schrödinger-Bild, $\psi_S(t)$ in zwei Anteile. Die Zeitentwicklung durch H_0 ist durch

$$\begin{aligned}\psi_I(t) &= e^{iH_0 t/\hbar} \psi_S(t) \\ A_I(t) &= e^{iH_0 t/\hbar} A_S e^{-iH_0 t/\hbar}\end{aligned}$$

gegeben. $\psi_I(t)$ ist die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild (I steht für interaction). Ohne Störung ($V = 0$) gilt

$$\psi_I(t) = \psi_S(t)$$

Für eine Störung $V(t)$, welche für $|t| > T$ verschwindet, sind also die Anfangs- und Endzustände $\psi_S(\mp T)$ durch

$$\psi_S(\mp T) = \psi_I(\mp T)$$

gegeben.

Zeitentwicklung durch die Störung

Die Zeitentwicklung ist im Wechselwirkungsbild durch

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d}{dt} \psi_I &= -H_0 e^{iH_0 t/\hbar} \psi_S(t) + e^{iH_0 t/\hbar} i\hbar \frac{d}{dt} \psi_S(t) \\ &= e^{iH_0 t/\hbar} (H(t) - H_0) \psi_S(t) \\ &= e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar} e^{iH_0 t/\hbar} \psi_S(t) \\ &= V_I(t) \psi_I(t)\end{aligned}$$

geben. Zusammen gilt also

$$\begin{aligned}i\hbar \partial_t \psi_I &= V_I(t) \psi_I(t) \\ \frac{d}{dt} A_I &= \frac{i}{\hbar} [H_0, A_I] + (\partial_t A)_I\end{aligned}$$

Das Wechselwirkungsbild erlaubt es damit die unterschiedliche physikalische Bedeutung von H_0 und der Störung $V(t)$ mathematisch präzise zu erfassen.

Zeitentwicklungsoperator $U_I(t, t_0)$ im Wechselwirkungsbild

Von Interesse ist nun der Zeitentwicklungsoperator $U_I(t, t_0)$ im Wechselwirkungsbild, welcher via

$$\psi_I(t) = U_I(t, t_0) \psi_I(t_0) \quad U_I(t_0, t_0) = 1$$

definiert ist. Falls $V(t)$ nicht explizit von der Zeit abhängt, so gilt (s. Kap. 9.1)

$$U_I(t, t_0) = e^{iH_0 t/\hbar} e^{-iH t/\hbar} e^{iH t_0/\hbar} e^{-iH_0 t_0/\hbar}$$

Ist $V(t)$ dagegen zeitabhängig, so bemerkt man wieder (wie im Schrödinger-Bild), daß die Differentialgleichung

$$i\hbar \partial_t U_I(t, t_0) = V_I(t) U_I(t, t_0)$$

zusammen mit der Anfangsbedingung $U_I(t_0, t_0) = 1$ zu der Integralgleichung

$$U_I(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') U_I(t', t_0)$$

äquivalent ist. Diese hat nun wiederum die formale Lösung

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots dt_n T(V_I(t_1) \cdots V_I(t_n)) \\ &= T\left(\exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t')\right\}\right) \end{aligned}$$

Diese Darstellung ist der maßgebliche Ausgangspunkt für störungstheoretische Rechnungen, indem man sukzessive Terme mit $n = 1, 2, 3$ etc. berücksichtigt.

3 Übergänge 1. Ordnung

Liegt zur Zeit $t = t_0$ der Zustand $|\psi_I(t_0)\rangle$ vor, so entwickelt sich daraus aufgrund der Störung $V_I(t)$ zur Zeit t der Zustand $|\psi_I(t)\rangle = U_I(t, t_0) |\psi_I(t_0)\rangle$.

Lineare Störungstheorie

Nimmt man aus der Reihe für $U(t, t_0)$ nur die Terme mit $n = 0$ und 1 mit, so folgt:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi_I(t_0)\rangle$$

Die Korrektur ist also linear in der Störung.

Eigenzuständen von H_0

Es seien

$$|\varphi_n\rangle, \quad H_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle,$$

die stationären Eigenzustände von H_0 . Wir wählen einen Eigenzustand als Anfangszustand:

$$|\psi_I(-T)\rangle = |\varphi_n\rangle, \quad t_0 = -T, \quad T \gg 0$$

Entwicklung nach Eigenfunktionen von H_0

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß sich das System zur Zeit $t = +T$ im Zustand $|\varphi_m\rangle$ befindet, ist durch

$$\langle \varphi_m | \psi_I(T) \rangle = \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-T}^{+T} dt' \langle \varphi_m | V_I(t') | \varphi_n \rangle$$

gegeben. Aus $V_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar}$, folgt

$$\langle \varphi_m | V_I(t) | \varphi_n \rangle = e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_n \rangle,$$

und daher

$$\langle \varphi_m | \psi_I(T) \rangle = \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-T}^{+T} dt' e^{i(E_m - E_n)t'/\hbar} \langle \varphi_m | V(t') | \varphi_n \rangle$$

Übergangswahrscheinlichkeit

Dies ist die grundlegende Formel für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit

$$w_{n \rightarrow m}(2T) = |\langle \varphi_m | \psi_I(T) \rangle|^2$$

für die Störungstheorie in ersten Ordnung in $V(t)$. Um die Formel weiter auszuwerten, sind zusätzliche Kenntnisse zur Form von $V(t)$ notwendig. Zwei wichtige Beispiele werden nun diskutiert.

Zeitunabhängiges Potential

Falls V nicht explizit von der Zeit abhängt, so läßt sich für $\omega_{mn} \neq 0$ das Zeitintegral unmittelbar ausführen:

$$\int_{-T}^{+T} dt' e^{i\omega_{nm}t'} = \frac{2 \sin(\omega_{nm}T)}{\omega_{nm}} \quad \omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} (E_m - E_n)$$

Darstellung der δ -Funktion

Bei der Berechnung von $w_{n \rightarrow m}(2T)$ ist die Darstellung

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin^2(xT)}{\pi x^2 T} \right) = \delta(x)$$

für die Distribution $\delta(x)$ nützlich. Begründung: Es sei $f(x)$ eine Testfunktion. Dann gilt

$$\int_{-a}^{+a} dx \frac{\sin^2(xT)}{x^2 T} f(x) = \int_{-aT}^{+aT} dy \frac{\sin^2(y)}{y^2} f(y/T), \quad y = Tx$$

Für große T folgt daraus

$$\int_{-a}^{+a} dx \frac{\sin^2(xT)}{x^2 T} f(x) \approx f(0) \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{\sin^2(y)}{y^2} = f(0)\pi$$

Übergangswahrscheinlichkeit

Für $E_m \neq E_n$ und $T \rightarrow \infty$ erhalten wir somit

$$\begin{aligned} w_{n \rightarrow m}(2T) &= \left| \frac{2 \sin(\omega_{mn}T)}{i\hbar\omega_{mn}} \right|^2 |\langle \varphi_m | V | \varphi_n \rangle|^2 \\ &= \frac{4\pi T}{\hbar^2} \delta(\omega_{mn}) |\langle \varphi_m | V | \varphi_n \rangle|^2 \end{aligned}$$

für die Übergangswahrscheinlichkeit. Wegen $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$ bekommen wir damit für die Übergangsrate

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = w_{n \rightarrow m}(2T)/(2T)$$

das wichtige Resultat

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle \varphi_m | V | \varphi_n \rangle|^2$$

Fermi's goldene Regel

Im allgemeinen steht als Endzustand nicht nur ein einziger Zustand φ_m mit scharfer Energie experimentell zur Verfügung, sondern ein Energieintervall ΔE_m , in dem $\rho(E_m) \Delta(E_m)$ Zustände liegen. Dann beträgt die Gesamtrate

$$\bar{\Gamma}_n(E_n) = \int dE_m \rho(E_m) \Gamma_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) |\langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle|^2$$

Diese Formel wird (nach Fermi) als Goldene Regel der zeitabhängige Störungstheorie 1. Ordnung bezeichnet.

- Es sei betont, daß die 1. Ordnung der Störungstheorie nur Sinn macht, falls die höheren Ordnungen entsprechend vernachlässigt werden können.
- Die Zustandsdichte $\rho(E_n)$ läßt sich experimentell mittels der goldenen Regel bestimmen wenn die Matrixelemente $\langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle$ nur schwach von der Energie E_n abhängig sind.

Zeitlich periodisches Potential

$V(t)$ habe die Gestalt

$$V(t) = A e^{-i\omega t} + A^\dagger e^{i\omega t}$$

wobei A ein beliebiger Operator ist. Damit ist $V(t)$ selbstadjungiert und periodisch in der Zeit t .

Übergangsamplitude

Für die Übergangsamplitude ergibt sich daraus

$$\langle \varphi_m | \varphi_I(T) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{-T}^{+T} dt \left[e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} \langle m|A|n \rangle + e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} \langle m|A^+|n \rangle \right]$$

Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit ist zu beachten, daß die gemischten Terme beim Quadrieren wegfallen: Für sehr große T gilt nämlich für $m \neq n$

$$\int_{-T}^{+T} dt e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} \int_{-T}^{+T} dt' e^{i(\omega_{mn}+\omega)t'} \approx \delta(\omega_{mn}-\omega) \delta(\omega_{mn}+\omega) = 0$$

Wir haben demnach für große T

$$w_{n \rightarrow m} = 4\pi T \frac{1}{\hbar^2} \left[\delta(\omega_{mn}-\omega) \left| \langle m|A|n \rangle \right|^2 + \delta(\omega_{mn}+\omega) \left| \langle m|A^+|n \rangle \right|^2 \right]$$

Emission und Absorption

Für die Rate $\Gamma_{n \rightarrow m} = w_{m \rightarrow n}/(2T)$ folgt hieraus

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \left| \langle m|A|n \rangle \right|^2 + \delta(E_m - E_n + \hbar\omega) \left| \langle m|A^+|n \rangle \right|^2 \right]$$

Wegen $E_m = E_n + \hbar\omega$ beschreibt der Operator A einen Absorptionsprozeß β , während A^+ wegen $E_m = E_n - \hbar\omega$ einen Emissionsprozeß für ein Quant der Energie $\hbar\omega$ beschreibt.

Photonen

Die gerade skizzierten Überlegungen sind die Grundlage für das Verständnis von Absorption und Emission von Strahlung. Dabei sind dann die A^+ und A die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Lichtquanten, den Photonen. Allerdings kommt zu $V(t)$ dann auch noch die Ortsabhängigkeit der ebenen Wellen, $\sim \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$ hinzu.

Potentialstreuung: 1. Ordnung Störungstheorie

Es sei $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ und \tilde{V} ein Potential, an dem die im Anfangs- und Endzustand freien Teilchen gestreut werden, $H = H_0 + \tilde{V}$.

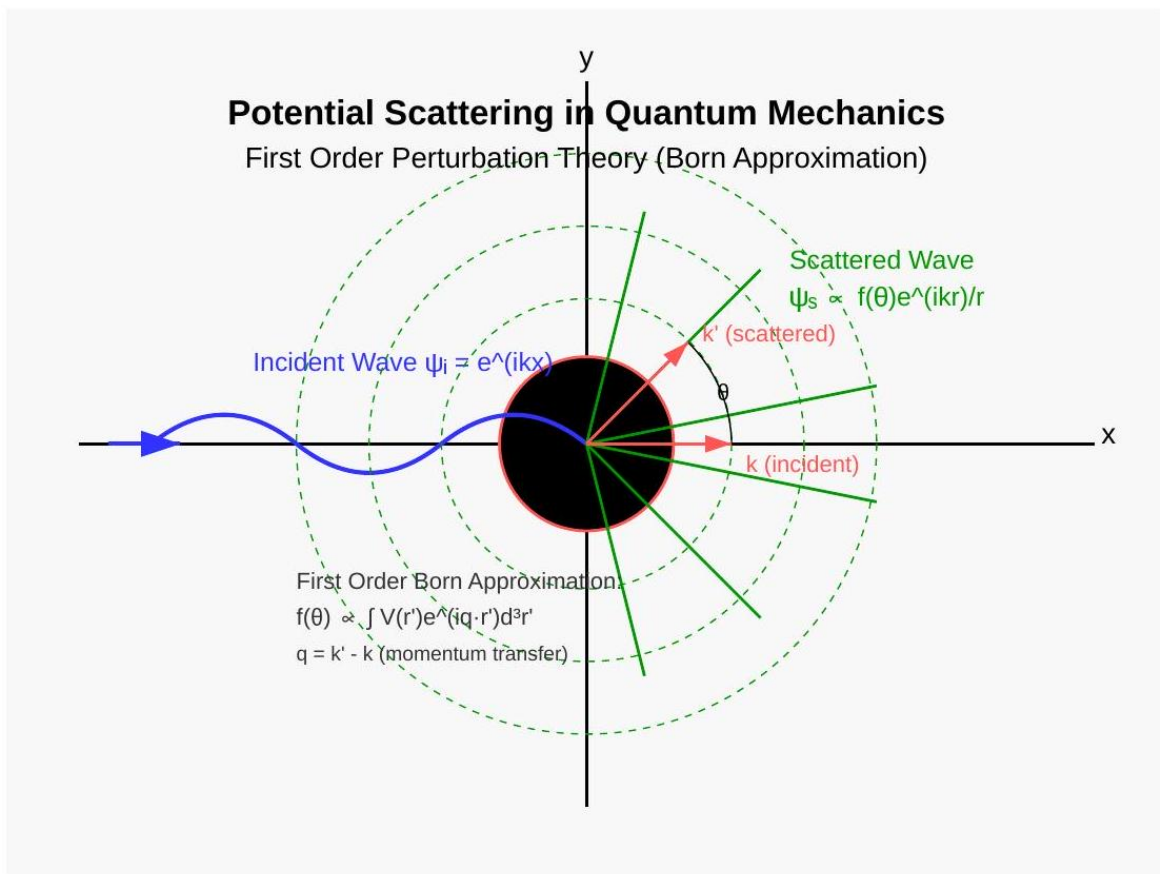


Figure 10.1: Potentialstreuung Illustration

Periodische Randbedingungen

Das System sei in einem Volumen $V = L^3$ gegeben. Als Basis wählen wir die freien Wellenfunktionen

$$\varphi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

Da wir am Limes $V \rightarrow \infty$ interessiert sind, können wir die Randbedingungen frei wählen. Günstig sind die periodischen Randbedingungen:

$$e^{ik_j L} = 1, \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \quad \vec{n} = (n_1, n_2, n_3), \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Anfangs- und Endzustand

Wir betrachten einen Streuprozess an einem räumlich begrenzten Potential \tilde{V} . Dann sind sowohl der Anfangs- wie auch der Endzustand ebene Wellen:

$$\begin{array}{lll} \text{Anfangszustand:} & \varphi_{\vec{k}_a} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_a \cdot \vec{x}} & E_a = \frac{\hbar^2 k_a^2}{2m} \\ \text{Endzustand:} & \varphi_{\vec{k}_e} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{x}} & E_e = \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m} \end{array}$$

Goldene Regel

Für die Übergangsrate $\Gamma_{\vec{k}_a \rightarrow \vec{k}_e}$ erhält man nach der Goldene Regel

$$\Gamma_{\vec{k}_a \rightarrow \vec{k}_e} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_e - E_a) \left| \left\langle \vec{k}_e \left| \tilde{V} \right| \vec{k}_a \right\rangle \right|^2$$

mit

$$\left| \left\langle \vec{k}_e \left| \tilde{V} \right| \vec{k}_a \right\rangle \right|^2 = \frac{1}{V} \int d^3x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x})$$

Die Anzahl der Zustände im Endzustandsintervall $\Delta k_{1e} \Delta k_{2e} \Delta k_{3e} = \Delta^3 k_e$ ist durch

$$\Delta^3 n_e = \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta^3 k_e$$

gegeben. Die zugehörige Rate ist demnach

$$\Gamma_{\vec{k}_a \rightarrow \vec{k}_e} \Delta^3 n_e = \frac{1}{(2\pi)^2 \hbar V} \delta(E_a - E_e) \Delta^3 k_e \left| \int d^3x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}) \right|^2$$

Teilchenstromdichte

Die Teilchenstromdichte \vec{j}_a der einfallenden Teilchen ist

$$\vec{j}_a = \frac{1}{V} \frac{\hbar \vec{k}_a}{m}$$

Damit erhalten wir für den 3-fach differentiellen Wirkungsquerschnitt $\Delta\sigma = j_e \Delta\Omega_e / j_a$

$$\Delta\sigma = \frac{\Gamma_{\vec{k}_a \rightarrow \vec{k}_e} \Delta^3 n_e}{|\vec{j}_a|} = \frac{m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{1}{|\vec{k}_a|} \delta(E_a - E_e) \Delta^3 k_e \left| \int d^3x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}) \right|^2$$

Wegen

$$\Delta^3 k_e = k_e^2 dk_e d\Omega_e = \frac{m}{\hbar^2} k_e dE_e d\Omega_e$$

bekommen wir schließlich mit $k_e = k_a$

$$\Delta\sigma = \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \left| \int d^3x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}) \right|^2 \delta(E_a - E_e) dE_e d\Omega_e$$

Differentielle Wirkungsquerschnitt

Die Integration über die Endzustandsenergie E_e ergibt die wichtige Formel

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega_e} = \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \left| \int d^3x e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{x}} \tilde{V}(\vec{x}) \right|^2$$

(Der Index (1) soll andeuten, daß es sich lediglich um die 1. Näherung handelt.)

Impulsübertrag

Man sieht, daß $d\sigma^{(1)}/d\Omega_e$ nur vom Impulsübertrag $\vec{q} = \vec{k}_a - \vec{k}_e$ abhängt.

Falls $\tilde{V}(\vec{x}) = \tilde{V}(r)$, so läßt sich das Integral noch weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned} \int d^3x e^{irq \cos \theta} \tilde{V}(r) &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \tilde{V}(r) \int_0^\pi d\theta e^{irq \cos \theta} \sin \theta \\ &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \tilde{V}(r) \int_{-1}^{+1} dz e^{irqz} \\ &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty dr r \tilde{V}(r) \sin(qr) \end{aligned}$$

so daß

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega_e} = \left(\frac{4m^2}{q^2\hbar^4} \right) \left| \int_0^\infty dr r \tilde{V}(r) \sin(qr) \right|^2$$

Yukawa-Potential

Das abgeschirmte Coulomb-Potential

$$\tilde{V}(r) = g \frac{e^{-\mu r}}{r}$$

wird auch das Yukawa-Potential genannt, hierbei ist $1/\mu$ die Abschirmlänge.

Da $\int_0^\infty dr e^{-\mu r} \sin(rq) = \frac{q}{q^2 + \mu^2}$, so folgt

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega_e} = \left(\frac{2mg}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{(q^2 + \mu^2)^2}$$

Da

$$\begin{aligned} \vec{q}^2 &= (\vec{k}_a - \vec{k}_e)^2 = 2k_a^2 \left(1 - \cos \left[\angle(\vec{k}_a, \vec{k}_e) \right] \right), \\ \angle(\vec{k}_a, \vec{k}_e) &= \vartheta : \quad \text{Streuwinkel,} \end{aligned}$$

und $(1 - \cos \vartheta) = 2 \sin^2(\vartheta/2)$, so folgt

$$q^2 = 4k_a^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{8mE_a}{\hbar^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$$

Rutherford'sche Streuformel

Für $\mu = 0$ ergibt sich daher

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = \frac{g^2}{16E_a^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$$

Dies ist die Rutherford'sche Formel für die Coulomb-Streuung. Sie ergibt sich also quantenmechanisch in 1. Ordnung Störungstheorie.