

# Schwabl Quantenmechanik

Eine Einführung

7. Auflage



QMI

 Springer



Franz Schwabl

---

# Quantenmechanik (QM I)

Eine Einführung

7. Auflage  
mit 123 Abbildungen, 16 Tabellen  
und 127 Übungsaufgaben

 Springer

Professor Dr. Franz Schwabl  
Physik-Department  
Technische Universität München  
James-Franck-Straße 2  
85748 Garching, Deutschland  
E-mail: schwabl@ph.tum.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek  
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;  
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN 978-3-540-73674-5 7. Auflage Springer Berlin Heidelberg New York  
ISBN 978-3-540-43106-0 6. Auflage Springer Berlin Heidelberg New York

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

Springer ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media  
[springer.de](http://springer.de)

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988, 1990, 1992, 1993, 1998, 2002, 2007

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

Satz und Herstellung: LE- $\text{\TeX}$  Jelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig  
Einbandgestaltung: WMX Design GmbH, Heidelberg

SPIN: 11766186 56/3180/YL - 5 4 3 2 1 0 Gedruckt auf säurefreiem Papier

# Vorwort zur siebenten Auflage

Auch die neueste Auflage wurde gründlich überarbeitet. Insbesondere in den fortgeschritteneren Kapiteln wurden Ergänzungen und zusätzliche Erläuterungen eingefügt. Ein Großteil der Abbildungen wurde überarbeitet und grafisch neu gestaltet. Bei allen Änderungen habe ich darauf geachtet, den kompakten Charakter des Buches beizubehalten. Ich bin bei dieser umfangreichen Bearbeitung einer Reihe von Kollegen und Mitarbeitern zu Dank verpflichtet. Herrn Uwe Täuber und Herrn Roger Hilton danke ich für wiederholte Ratschläge. Einige der bisher qualitativen Diagramme wurden von Herrn Robert Seyrkammer mit dem Computer generiert. Ich danke besonders Herrn Andrej Vilfan für die Kontrolle und Neuberechnung einer Reihe von anspruchsvolleren Diagrammen und ebenso Frau Ulrike Ollinger, die das grafische Design der Abbildungen übernommen hat. Dem Springer Verlag, namentlich Herrn Dr. Thorsten Schneider und Frau Jacqueline Lenz danke ich für die exzellente Zusammenarbeit, sowie dem Satz-Team der Firma LE-TEX für die sorgfältige Ausführung der Korrekturen. Schließlich danke ich allen Kollegen und Studenten, die über die Jahre Verbesserungsvorschläge gemacht haben.

München, im August 2007

*F. Schwabl*

# Vorwort zur ersten Auflage

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

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

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

Das Buch wird Studenten der Physik und verwandter Fachgebiete ab dem 3. oder 4. Semester empfohlen, und Teile daraus können möglicherweise auch von Lehrenden nutzbringend verwendet werden.

Dieses Buch ist aus Vorlesungen über Quantenmechanik, die der Autor seit 1973 an der Universität Linz und der Technischen Universität München gehalten hat, entstanden. Bei Teilen der Rohfassung des Skriptums und von Zeichnungen und Tabellen haben die Herren R. Alkofer, E. Frey und H.-T. Janka mitgewirkt. Die Korrekturen der Druckfahnen wurden von den Herren Th. Fischer, W. Prusseit, H. Schinz, A. Schorgg, S. Thoma und U. Täuber gelesen. Herr W. Gasser hat das gesamte Manuskript gelesen und zu vielen Kapiteln des Buches nützliche Anregungen gegeben. Ihnen und allen anderen

VIII Vorwort zur ersten Auflage

Mitarbeitern, deren Hilfe für die Entstehung wichtig war, sowie dem Verlag sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

München, September 1988

*F. Schwabl*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Historische und experimentelle Grundlagen</b> . . . . .	1
1.1 Einleitung und Überblick . . . . .	1
1.2 Historisch grundlegende Experimente und Erkenntnisse . . . . .	3
1.2.1 Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen . . . . .	3
1.2.2 Welleneigenschaften von Teilchen, Beugung von Materiestrahlen . . . . .	7
1.2.3 Diskrete Zustände . . . . .	8
<b>2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung</b> . . . . .	13
2.1 Die Wellenfunktion und ihre Wahrscheinlichkeitsinterpretation . . . . .	13
2.2 Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen . . . . .	15
2.3 Superposition von ebenen Wellen . . . . .	16
2.4 Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Impulsmessung . . . . .	19
2.4.1 Veranschaulichung der Unschärferelation . . . . .	21
2.4.2 Impuls im Ortsraum . . . . .	22
2.4.3 Operatoren und Skalarprodukt . . . . .	23
2.5 Korrespondenzprinzip und Schrödinger-Gleichung . . . . .	26
2.5.1 Korrespondenzprinzip . . . . .	26
2.5.2 Postulate der Quantentheorie . . . . .	28
2.5.3 Mehrteilchensysteme . . . . .	28
2.6 Das Ehrenfestsche Theorem . . . . .	29
2.7 Die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte . . . . .	31
2.8 Stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung, Eigenwertgleichungen . . . . .	32
2.8.1 Stationäre Zustände . . . . .	32
2.8.2 Eigenwertgleichungen . . . . .	33
2.8.3 Entwicklung nach stationären Zuständen . . . . .	36
2.9 Physikalische Bedeutung der Eigenwerte eines Operators . . . . .	36
2.9.1 Einige wahrscheinlichkeitstheoretische Begriffe . . . . .	36
2.9.2 Anwendung auf Operatoren mit diskreten Eigenwerten . . . . .	38
2.9.3 Anwendung auf Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum . . . . .	39
2.9.4 Axiome der Quantentheorie . . . . .	41



2.10	Ergänzungen .....	42
2.10.1	Das allgemeine Wellenpaket .....	42
2.10.2	Bemerkung zur Normierbarkeit der Kontinuumszustände .....	44
	Aufgaben .....	45
<b>3.</b>	<b>Eindimensionale Probleme</b> .....	<b>47</b>
3.1	Der harmonische Oszillator .....	47
3.1.1	Algebraische Methode .....	48
3.1.2	Die Hermite-Polynome .....	52
3.1.3	Die Nullpunktsenergie .....	54
3.1.4	Kohärente Zustände .....	56
3.2	Potentialstufen .....	57
3.2.1	Stetigkeit von $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ für stückweise stetiges Potential .....	58
3.2.2	Die Potentialstufe .....	58
3.3	Tunneleffekt, Potentialschwelle .....	63
3.3.1	Die Potentialschwelle .....	63
3.3.2	Kontinuierliche Potentialberge .....	67
3.3.3	Anwendungsbeispiel: Der $\alpha$ -Zerfall .....	67
3.4	Potentialtopf .....	70
3.4.1	Gerade Symmetrie .....	72
3.4.2	Ungerade Symmetrie .....	73
3.5	Symmetrieeigenschaften .....	76
3.5.1	Parität .....	76
3.5.2	Konjugation .....	77
3.6	Allgemeine Diskussion der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung .....	77
3.7	Potentialtopf, Resonanzen .....	81
3.7.1	Analytische Eigenschaften des Transmissionskoeffizienten .....	83
3.7.2	Bewegung eines Wellenpaketes in der Nähe einer Resonanz .....	87
	Aufgaben .....	92
<b>4.</b>	<b>Unschärferelation</b> .....	<b>99</b>
4.1	Heisenbergsche Unschärferelation .....	99
4.1.1	Schwarzsche Ungleichung .....	99
4.1.2	Allgemeine Unschärferelationen .....	99
4.2	Energie-Zeit-Unschärfe .....	101
4.2.1	Durchgangsdauer und Energieunschärfe .....	101
4.2.2	Dauer einer Energiemessung und Energieunschärfe .	102
4.2.3	Lebensdauer und Energieunschärfe .....	103
4.3	Gemeinsame Eigenfunktionen von kommutierenden Operatoren .....	104
	Aufgaben .....	107

<b>5. Der Drehimpuls</b> .....	109
5.1 Vertauschungsrelationen, Drehungen .....	109
5.2 Eigenwerte von Drehimpulsoperatoren .....	112
5.3 Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten .....	114
Aufgaben .....	120
<b>6. Zentralpotential I</b> .....	121
6.1 Kugelkoordinaten .....	121
6.2 Bindungszustände in drei Dimensionen .....	124
6.3 Coulomb-Potential .....	126
6.4 Das Zweikörperproblem .....	140
Aufgaben .....	142
<b>7. Bewegung im elektromagnetischen Feld</b> .....	145
7.1 Der Hamilton-Operator .....	145
7.2 Konstantes Magnetfeld $\mathbf{B}$ .....	146
7.3 Normaler Zeeman-Effekt .....	147
7.4 Kanonischer und kinetischer Impuls, Eichtransformation ...	149
7.4.1 Kanonischer und kinetischer Impuls .....	149
7.4.2 Änderung der Wellenfunktion bei einer Eichtransformation .....	149
7.5 Aharonov-Bohm-Effekt .....	151
7.5.1 Wellenfunktion im magnetfeldfreien Gebiet .....	151
7.5.2 Aharonov-Bohm-Interferenzexperiment .....	152
7.6 Flußquantisierung in Supraleitern .....	155
7.7 Freie Elektronen im Magnetfeld .....	156
Aufgaben .....	158
<b>8. Operatoren, Matrizen, Zustandsvektoren</b> .....	161
8.1 Matrizen, Vektoren und unitäre Transformationen .....	161
8.2 Zustandsvektoren und Dirac-Notation .....	166
8.3 Axiome der Quantenmechanik .....	172
8.3.1 Ortsdarstellung .....	173
8.3.2 Impulsdarstellung .....	173
8.3.3 Darstellung bezüglich eines diskreten Basissystems .	174
8.4 Mehrdimensionale Systeme und Vielteilchensysteme .....	175
8.5 Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungs-Darstellung	176
8.5.1 Schrödinger-Darstellung .....	176
8.5.2 Heisenberg-Darstellung .....	176
8.5.3 Wechselwirkungsdarstellung (Dirac-Darstellung) ...	179
8.6 Bewegung eines freien Elektrons im Magnetfeld .....	179
Aufgaben .....	183

<b>9. Spin</b> .....	185
9.1 Experimentelle Entdeckung	
des inneren Drehimpulses .....	185
9.1.1 „Normaler“ Zeeman-Effekt .....	185
9.1.2 Stern-Gerlach-Experiment .....	185
9.2 Mathematische Formulierung für Spin $1/2$ .....	187
9.3 Eigenschaften der Pauli-Matrizen .....	188
9.4 Zustände, Spinoren .....	189
9.5 Magnetisches Moment .....	190
9.6 Räumliche Freiheitsgrade und Spin .....	191
Aufgaben .....	193
<b>10. Addition von Drehimpulsen</b> .....	195
10.1 Problemstellung .....	195
10.2 Addition von Spin $1/2$ -Operatoren .....	196
10.3 Bahndrehimpuls und Spin $1/2$ .....	198
10.4 Allgemeiner Fall .....	200
Aufgaben .....	203
<b>11. Näherungsmethoden für stationäre Zustände</b> .....	205
11.1 Zeitunabhängige Störungstheorie (Rayleigh-Schrödinger) ...	205
11.1.1 Nicht entartete Störungstheorie .....	206
11.1.2 Störungstheorie für entartete Zustände .....	208
11.2 Variationsprinzip .....	209
11.3 WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Methode .....	210
11.4 Brillouin-Wigner-Störungstheorie .....	213
Aufgaben .....	214
<b>12. Relativistische Korrekturen</b> .....	217
12.1 Relativistische kinetische Energie .....	217
12.2 Spin-Bahn-Kopplung .....	219
12.3 Darwin-Term .....	221
12.4 Weitere Korrekturen .....	224
12.4.1 Lamb-Verschiebung .....	224
12.4.2 Hyperfeinstruktur .....	224
Aufgaben .....	227
<b>13. Atome mit mehreren Elektronen</b> .....	229
13.1 Identische Teilchen .....	229
13.1.1 Bosonen und Fermionen .....	229
13.1.2 Nicht wechselwirkende Teilchen .....	232
13.2 Helium .....	235
13.2.1 Vernachlässigung	
der Elektron-Elektron-Wechselwirkung .....	236

13.2.2	Energieverschiebung durch die abstoßende Elektron-Elektron-Wechselwirkung .....	238
13.2.3	Variationsmethode .....	242
13.3	Hartree- und Hartree-Fock-Näherung (Selbstkonsistente Felder) .....	244
13.3.1	Hartree-Näherung .....	244
13.3.2	Hartree-Fock-Näherung .....	247
13.4	Thomas-Fermi-Methode .....	249
13.5	Atomaufbau und Hundsche Regeln .....	254
	Aufgaben .....	260
<b>14.</b>	<b>Zeeman-Effekt und Stark-Effekt .....</b>	<b>263</b>
14.1	Wasserstoffatom im Magnetfeld .....	263
14.1.1	Schwaches Feld .....	264
14.1.2	Starkes Feld, Paschen-Back-Effekt .....	264
14.1.3	Zeeman-Effekt für beliebiges Magnetfeld .....	265
14.2	Mehrelektronenatome .....	268
14.2.1	Schwaches Magnetfeld .....	268
14.2.2	Starkes Magnetfeld, Paschen-Back-Effekt .....	270
14.3	Stark-Effekt .....	270
14.3.1	Energieverschiebung des Grundzustandes .....	271
14.3.2	Angeregte Zustände .....	271
	Aufgaben .....	274
<b>15.</b>	<b>Moleküle .....</b>	<b>275</b>
15.1	Qualitative Überlegungen .....	275
15.2	Born-Oppenheimer-Näherung .....	277
15.3	Das $H_2^+$ -Molekül .....	280
15.4	Das Wasserstoffmolekül $H_2$ .....	282
15.5	Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls: Schwingungs- und Rotationsniveaus .....	286
15.6	Van-der-Waals-Kraft .....	288
	Aufgaben .....	291
<b>16.</b>	<b>Zeitabhängige Phänomene .....</b>	<b>293</b>
16.1	Heisenberg-Darstellung für einen zeitabhängigen Hamilton-Operator .....	293
16.2	Sudden Approximation (Plötzliche Parameteränderung) .....	295
16.3	Zeitabhängige Störungstheorie .....	296
16.3.1	Störungsentwicklung .....	296
16.3.2	Übergänge 1. Ordnung .....	298
16.3.3	Übergänge in ein kontinuierliches Spektrum, Goldene Regel .....	299
16.3.4	Periodische Störung .....	301

16.4	Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld.....	302
16.4.1	Hamilton-Operator.....	302
16.4.2	Quantisierung des Strahlungsfeldes.....	303
16.4.3	Spontane Emission.....	306
16.4.4	Elektrische Dipolübergänge (E1).....	307
16.4.5	Auswahlregeln für Elektrische Dipol-(E1)-Übergänge.....	308
16.4.6	Die Lebensdauer für Elektrische Dipolübergänge ...	311
16.4.7	Elektrische Quadrupol- und Magnetische Dipolübergänge.....	312
16.4.8	Absorption und stimulierte Emission.....	314
	Aufgaben.....	315
<b>17.</b>	<b>Zentralpotential II</b> .....	<b>319</b>
17.1	Schrödinger-Gleichung für sphärisch symmetrisches Kastenpotential.....	319
17.2	Sphärische Bessel-Funktionen.....	320
17.3	Bindungszustände des sphärischen Potentialtopfes.....	322
17.4	Grenzfall eines tiefen Potentialtopfes.....	324
17.5	Kontinuumslösungen für den Potentialtopf.....	326
17.6	Entwicklung von ebenen Wellen nach Kugelfunktionen.....	327
	Aufgaben.....	330
<b>18.</b>	<b>Streutheorie</b> .....	<b>333</b>
18.1	Streuung eines Wellenpaketes und stationäre Zustände.....	334
18.1.1	Wellenpaket.....	334
18.1.2	Formale Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung.....	334
18.1.3	Asymptotisches Verhalten des Wellenpaketes.....	336
18.2	Streuquerschnitt (Wirkungsquerschnitt).....	338
18.3	Partialwellen.....	339
18.4	Optisches Theorem.....	343
18.5	Bornsche Näherung.....	345
18.6	Inelastische Streuung.....	347
18.7	Streuphasen.....	349
18.8	Resonanz-Streuung am Potentialtopf.....	351
18.9	Niederenergie-s-Wellen-Streuung, Streulänge.....	355
18.10	Streuung für hohe Energien.....	358
18.11	Ergänzende Bemerkungen.....	359
18.11.1	Transformation in das Laborsystem.....	359
18.11.2	Coulomb-Potential.....	360
	Aufgaben.....	361

<b>19. Supersymmetrische Quantentheorie</b> .....	363
19.1 Verallgemeinerte Leiteroperatoren .....	363
19.2 Beispiele .....	366
19.2.1 Reflexionsfreie Potentiale .....	366
19.2.2 $\delta$ -Funktion .....	368
19.2.3 Harmonischer Oszillator .....	369
19.2.4 Coulomb-Potential .....	369
19.3 Ergänzungen .....	372
Aufgaben .....	374
<b>20. Zustand und Meßprozeß in der Quantenmechanik</b> .....	375
20.1 Der quantenmechanische Zustand, Kausalität und Determinismus .....	375
20.2 Die Dichtematrix .....	377
20.2.1 Dichtematrix für reine und gemischte Gesamtheiten	377
20.2.2 Von-Neumann-Gleichung .....	382
20.2.3 Spin 1/2-Systeme .....	383
20.3 Der Meßvorgang .....	386
20.3.1 Der Stern-Gerlach-Versuch .....	386
20.3.2 Quasiklassische Lösung .....	387
20.3.3 Stern-Gerlach-Versuch als idealisierter Meßvorgang	388
20.3.4 Allgemeines Experiment und Kopplung an die Umgebung .....	390
20.3.5 Der Einfluß einer Beobachtung auf die Zeitentwicklung .....	393
20.3.6 Phasenrelationen beim Stern-Gerlach-Experiment ..	396
20.4 EPR-Argument, Versteckte Parameter, Bellsche Ungleichung .....	397
20.4.1 EPR-(Einstein, Podolsky, Rosen)-Argument .....	397
20.4.2 Bellsche Ungleichung .....	399
Aufgaben .....	403
<b>Anhang</b> .....	405
A. Mathematische Hilfsmittel zur Lösung linearer Differentialgleichungen .....	405
A.1 Fourier-Transformation .....	405
A.2 Delta-Funktion und Distributionen .....	405
A.3 Greensche Funktionen .....	410
B. Kanonischer und kinetischer Impuls .....	412
C. Algebraische Bestimmung der Bahndrehimpulseigenfunktionen .....	413
D. Tabellen und Periodensystem .....	418
<b>Index</b> .....	423

# 1. Historische und experimentelle Grundlagen

## 1.1 Einleitung und Überblick

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

Alle aufgezählten Erscheinungen können mit quantentheoretischen Methoden behandelt werden. Eine Übersicht über die Elemente der Quantentheorie liefert die folgende Tabelle 1.1. Dieses Buch befaßt sich mit der nichtrelativistischen Quantentheorie stabiler Teilchen, beschrieben durch die Schrödinger-Gleichung.

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



**Tabelle 1.1.** Die Elemente der Quantentheorie

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

Die Physik an der Wende zum zwanzigsten Jahrhundert bestand aus klassischer Mechanik, die um 1905 durch Albert Einsteins Relativitätstheorie erweitert wurde, und der Elektrodynamik.

Die klassische Mechanik, auf den Newtonschen Axiomen beruhend (lex secunda, 1687), erlaubt die Beschreibung der Dynamik von Massenpunkten, z. B. Planetenbewegung, der Bewegung des starren Körpers, der elastischen Eigenschaften von festen Körpern und enthält Hydrodynamik und Akustik. Die Elektrodynamik ist die Theorie der elektrischen und magnetischen Felder im Vakuum, und wenn die Materialkonstanten  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  bekannt sind, in kondensierter Materie. In der klassischen Mechanik wird der Zustand eines Teilchens durch Angabe von Ort  $\mathbf{x}(t)$  und Impuls  $\mathbf{p}(t)$  charakterisiert, und es erscheint uns aus unserer Alltagserfahrung selbstverständlich, daß die gleichzeitige Angabe dieser beiden Größen mit beliebiger Genauigkeit möglich ist. Wie wir später sehen werden, können im mikroskopischen Bereich Ort und Impuls prinzipiell nicht gleichzeitig beliebig genau angegeben werden. Wenn wir deren Unschärfen in einer Raumrichtung mit  $\Delta x$  und  $\Delta p$  bezeichnen, so gilt stets  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ , wobei  $\hbar = 1.0546 \times 10^{-27}$  erg sec<sup>1</sup> das Plancksche Wirkungsquantum ist. *Klassische Teilchen* sind also charakterisiert durch Ort und Geschwindigkeit und stellen einen begrenzten „Bereich von Materie“ dar.

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

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

<sup>1</sup> 1 erg = 10<sup>-7</sup> J.



## 1.2 Historisch grundlegende Experimente und Erkenntnisse

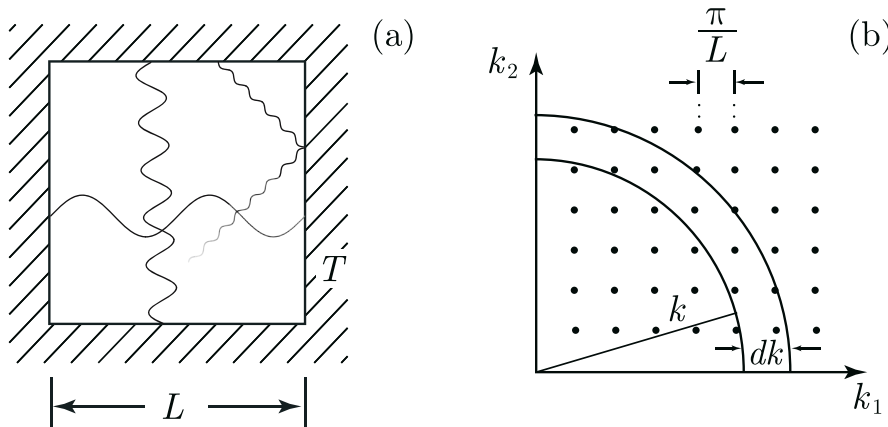
Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts wurde durch verschiedene empirische Fakten die Unzulänglichkeit der klassischen Physik immer offener. Einige Experimente sollen dies verdeutlichen.

### 1.2.1 Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen

#### 1.2.1.1 Die Hohlraumstrahlung

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

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



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

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

$$E_1(\mathbf{x}) \sim \cos k_1 x_1 \sin k_2 x_2 \sin k_3 x_3 \dots \quad \text{mit} \quad \mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3);$$

$$\vdots \quad \quad \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

Die Anzahl der Wellen im Intervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  ist mit der Vakuum-Dispersionsrelation  $\omega = ck$  gleich der Zahl  $dN$  der Wellenvektor-Punkte in einem

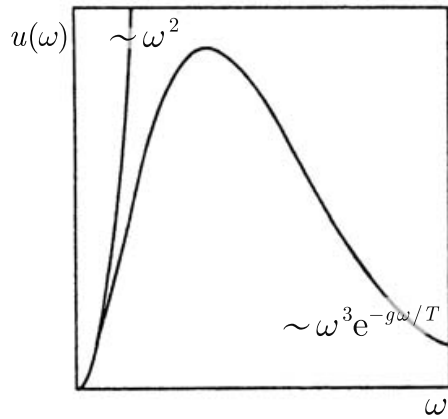
1/8 der Kugelschale<sup>2</sup>  $[k, k + dk]$ , also

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

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

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

also (1.1). Wegen  $\int_0^\infty u(\omega) d\omega = \infty$  führt dieses klassische Resultat aber zur sog. „Ultraviolett Katastrophe“, d. h. der Hohlraum müßte einen unendlichen Energieinhalt besitzen (Abb. 1.2).



**Abb. 1.2.** Rayleigh-Jeans-Gesetz und Plancksches Strahlungsgesetz

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

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

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

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\{\hbar\omega/k_B T\} - 1} ; \quad \hbar = 1.0546 \times 10^{-27} \text{ erg s} . \quad (1.2)$$

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

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

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

### 1.2.1.2 Photoelektrischer Effekt

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

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

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

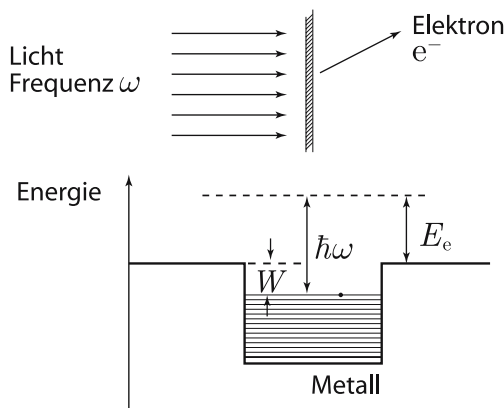


Abb. 1.3. Photoelektrischer Effekt

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

**Tabelle 1.2.** Beispiele realer Austrittsarbeiten

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

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

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

Aus der Relativitätstheorie ist bekannt:

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}; \quad \mathbf{v} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p} c^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}}. \quad (1.3)$$

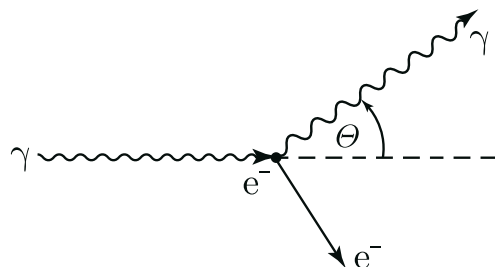
Wegen  $|\mathbf{v}| = c$  folgt aus (1.3)  $m = 0$  und somit  $E = pc$ . Vergleicht man dies mit  $E = \hbar\omega = \hbar ck$  (elektromagnetische Wellen:  $\omega = ck$ ), ergibt sich  $p = \hbar k$ . Weil  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{k}$  parallel sind, folgt ferner  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . Also:

$$\left. \begin{array}{l} E = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \end{array} \right\} \text{ Vierervektor } p^\mu : \begin{pmatrix} E/c \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} k \\ \mathbf{k} \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

### 1.2.1.3 Der Compton-Effekt<sup>3</sup>

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

$$\hbar \begin{pmatrix} k \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} mc \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} k' \\ \mathbf{k}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sqrt{p'^2 + m^2 c^2} \\ \mathbf{p}' \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$



Die Viererimpulse:

	Photon	Elektron
vorher:	$\hbar \begin{pmatrix} k \\ \mathbf{k} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} mc \\ 0 \end{pmatrix}$
nachher:	$\hbar \begin{pmatrix} k' \\ \mathbf{k}' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{p'^2 + m^2 c^2} \\ \mathbf{p}' \end{pmatrix}$

**Abb. 1.4.** Stoß eines Photons  $\gamma$  und eines Elektrons  $e^-$

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

Bringen wir den Viererimpuls des Photons nach dem Stoß auf die linke Seite von (1.5) und bilden dann das Viererskalarprodukt ( $v^\mu q_\mu \equiv v^0 q^0 - \mathbf{v} \cdot \mathbf{q}$  = Produkt der zeitartigen Komponenten  $v^0, q^0$  minus dem Skalarprodukt der raumartigen) jeder Seite mit sich selbst, ergibt sich mit den Lorentz-Invarianten  $p^\mu p_\mu = p'^\mu p'_\mu = m^2 c^2$ ,  $k^\mu k_\mu = k'^\mu k'_\mu = 0$ :

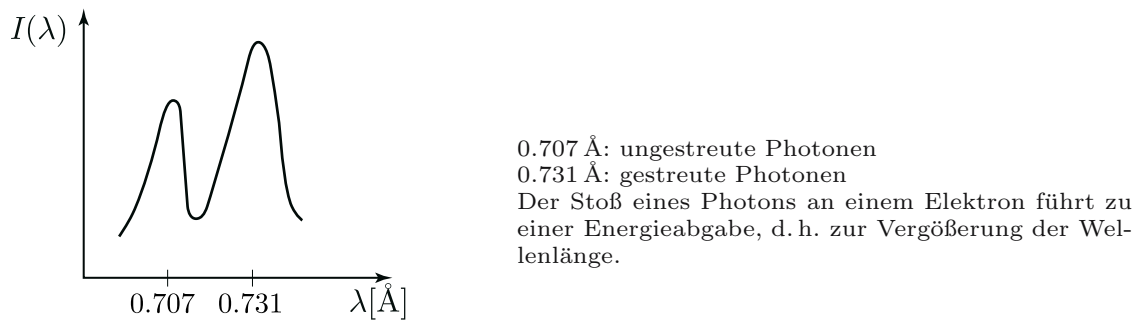
$$m^2 c^2 + 2\hbar(k - k')mc - 2\hbar^2(kk' - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') = m^2 c^2$$

$$k - k' = \frac{\hbar}{mc} k k' (1 - \cos \Theta) .$$

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

$$\lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{mc} \sin^2 \frac{\Theta}{2} = 4\pi\lambda_c \sin^2 \frac{\Theta}{2} , \quad (1.6)$$

wobei  $\lambda_c = \hbar/m_e c = 3.86 \times 10^{-11} \text{cm}$  die Compton-Wellenlänge des Elektrons ist ( $m_e = 0.91 \times 10^{-27} \text{g}$ ,  $c = 2.99 \times 10^{10} \text{cm sec}^{-1}$ ). Für die Streuung von Röntgen-Strahlen an Elektronen in Kohlenstoff findet man etwa die Intensitätsverteilung der Abb. 1.5.



**Abb. 1.5.** Intensitätsverteilung für Streuung von Röntgenstrahlen an Kohlenstoff

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

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

### 1.2.2 Welleneigenschaften von Teilchen, Beugung von Materiestrahlen

Entsprechende Versuche führten Davisson & Germer, Thomson und Rupp (1928) mit Elektronen durch, Stern machte ähnliche Experimente mit Helium. Durchsetzt ein Materiestrahl ein Gitter (für Elektronen wegen ihrer kleinen Wellenlänge ein Kristallgitter), so entstehen Interferenzerscheinungen, wie sie aus der Optik für sichtbares Licht wohlbekannt sind. Empirisch ergibt

sich auf diesem Weg für nichtrelativistische Elektronen (Kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = p^2/2m$ ):

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{2mc^2(p^2/2m)}} = \frac{12.2 \text{ \AA}}{\sqrt{E_{\text{kin}}(\text{eV})}}. \quad (1.7)$$

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

- Ionisationsspuren in der Wilson-Kammer: Die in die mit übersättigtem Wasserdampf gefüllte Kammer eindringenden Elektronen ionisieren die Gasatome entlang ihrer Flugbahn. Diese Ionen wirken als Kondensationskeime und führen bei Expansion und damit Abkühlung des Wasserdampfes zur Bildung kleiner Wassertröpfchen.
- Streu- und Stoßexperimente zwischen mikroskopischen Teilchen.
- Millikan-Versuch: Quantisierung der elektrischen Ladung in Einheiten der Elementarladung  $e_0 = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} = 4.803 \times 10^{-10} \text{ esu}$ .
- Die diskrete Struktur des Festkörpers.

### 1.2.3 Diskrete Zustände

#### 1.2.3.1 Diskrete Energie-Niveaus

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

Thomsons Atommodell ging von der Annahme aus, daß ein Atom aus einer über dessen Radius ausgedehnten, die Hauptmasse tragenden, kontinuierlichen und positiven Ladungsverteilung besteht, in die die Elektronen eingebettet sind.<sup>4</sup> Geiger und Geiger & Marsden (1908) fanden bei Streuexperimenten mit Alpha-Teilchen an Silber und Gold Rückwärtsstreuung und Ablenkung in senkrechter Richtung. Rutherford erkannte sofort, daß dies unvereinbar mit der Thomsonschen Vorstellung ist, und präsentierte 1911 sein

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

Atommodell, nach dem die Elektronen planetenartig einen positiv geladenen Kern mit sehr kleinem Radius umlaufen, der fast die gesamte Masse des Atoms trägt. Die Rutherfordsche Theorie für Streuung an einem Punkt-Kern wurde von Geiger und Marsden im Detail bestätigt. – Es war für den Fortschritt der Atomphysik ein besonders glücklicher Umstand (Abschn. 18.5, 18.10), daß die klassische Rutherfordsche Formel identisch ist mit der quantenmechanischen, doch sind die Schwierigkeiten des Rutherfordschen Atommodells unübersehbar. Der Elektronenumlauf auf gekrümmten Bahnen stellt eine beschleunigte Bewegung dar, so daß die Elektronen wie ein Hertzscher Dipol fortwährend Energie abstrahlen müßten und spiralförmig in den Kern fallen würden. Die Umlauffrequenz würde kontinuierlich variieren, ein kontinuierliches Emissionsspektrum von Licht wäre zu erwarten. Tatsächlich jedoch enthüllen Experimente diskrete Emissionslinien, deren Frequenzen etwa beim Wasserstoffatom der verallgemeinerten Balmer-Formel

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

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

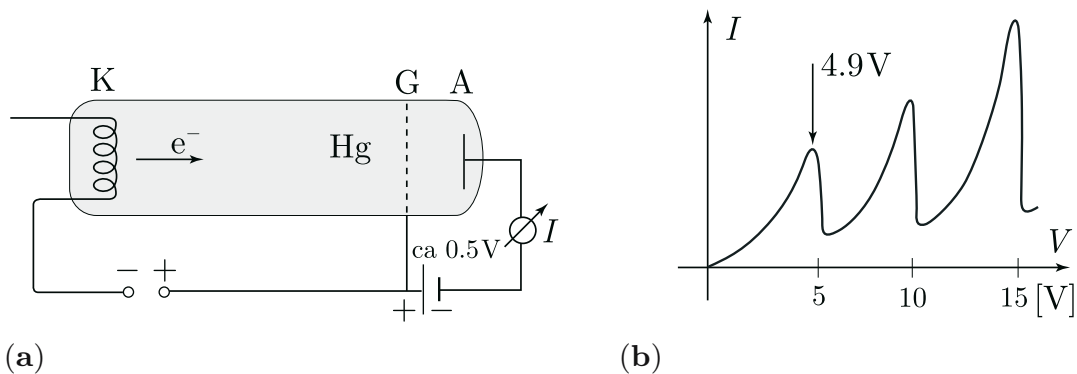
Bohr führte dann 1913 seine berühmte Quantisierungsbedingung ein. Er postulierte als stationäre Zustände jene der klassischen Bahnen, die die Bedingung  $\oint p dq = 2\pi\hbar n$  erfüllen.<sup>5</sup> Damit ließ sich bereits die Balmer-Formel für Kreisbahnen begründen. Beruhte die Atomphysik bis zu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

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

---

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





**Abb. 1.6a,b.** Franck-Hertz-Effekt. (a) Versuchsanordnung: K Kathode, G Gitter, A Anode. (b) Strom  $I$  als Funktion der Spannung  $V$ : Abfall, wenn Elektronen das Hg vor G, auf halber Strecke und vor G, etc. anregen können

In einer Versuchsanordnung, wie sie die Abb. 1.6 schematisch wiedergibt, werden die von der Kathode emittierten Elektronen im elektrischen Feld zwischen Kathode und Gitter beschleunigt und müssen dann eine kleine Gegenspannung durchlaufen, bevor sie die Anode erreichen. Die Röhre ist dabei mit Quecksilberdampf gefüllt. Bei Spannungserhöhung zwischen K und G steigt der Strom  $I$  zunächst an. Wenn jedoch schließlich die kinetische Energie der Elektronen am Gitter so groß ist, daß sie beim Stoß ein Quecksilberatom vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand überführen können, verlieren sie großenteils ihre kinetische Energie und erreichen wegen der negativen Gegenspannung die Anode nicht mehr. Dies geschieht bei etwa 5 V Spannung das erste Mal. Bei 10 V tritt der Anregungsprozeß beim halben Abstand zwischen Kathode und Gitter und ein zweites Mal am Gitter auf, etc. Nur ganz bestimmte Elektronenenergien können also von den Quecksilberatomen aufgenommen werden. Die Frequenz des abgestrahlten Lichtes entspricht ebenfalls dieser Energie.

### 1.2.3.2 Drehimpulsquantisierung (Raumquantisierung)

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

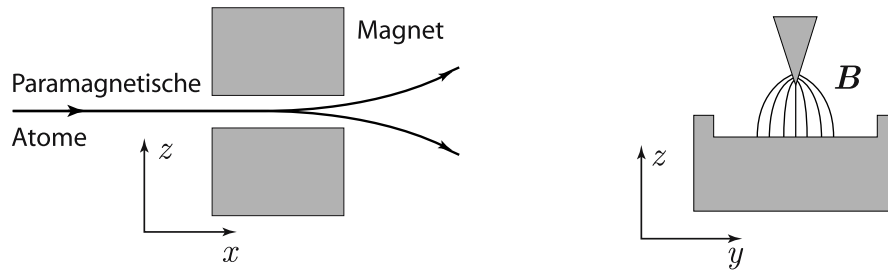
$$\mathbf{K} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) . \quad (1.8)$$

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

$$\mathbf{K} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \mathbf{e}_z \quad (1.9)$$

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





**Abb. 1.7.** Stern-Gerlach-Versuch

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

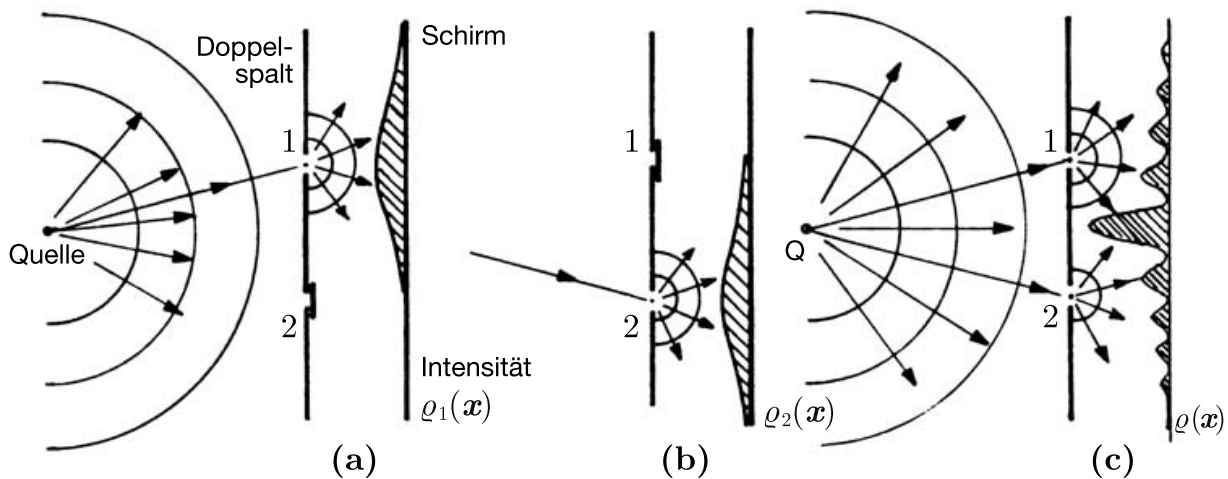
## 2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung

### 2.1 Die Wellenfunktion und ihre Wahrscheinlichkeitsinterpretation

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

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

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



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

Elektronen sollen auf eine Blende mit Doppelspalt fallen (Abb. 2.1). Eine Photoplatte (oder Zählrohre) in der Schirmebene hinter dem Doppelspalt gebe uns Informationen über das von den auftreffenden Elektronen erzeugte Bild. Zunächst bleibe jeweils einer der beiden Spalte geschlossen, man erhält

dabei die Verteilungen  $\varrho_1(\mathbf{x})$  bzw.  $\varrho_2(\mathbf{x})$  auf dem Schirm (Abb. 2.1a,b). Öffnet man beide Spalte, entsteht ein *Interferenzbild* (Abb. 2.1c) mit Verstärkung der Intensität dort, wo die Wegdifferenz  $\Delta l$  von beiden Spalten ein ganzzahliges Vielfaches der Elektronenwellenlänge  $\lambda$  ist:  $\Delta l = n \cdot \lambda$ . Wegen der Interferenz gilt für die Intensitäten:  $\varrho(\mathbf{x}) \neq \varrho_1(\mathbf{x}) + \varrho_2(\mathbf{x})$ . Derartige Interferenzerscheinungen mit ganz entsprechenden Schirmbildern kennen wir bereits aus der Optik für Licht und ebenso bei Wasserwellen. Geht von Spalt 1 eine elektromagnetische Zylinderwelle mit elektrischem Feldvektor  $\mathbf{E}_1(\mathbf{x}, t)$ , von Spalt 2 eine solche mit Feldvektor  $\mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t)$  aus, ergibt sich für die genannten Versuchsanordnungen:

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

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{x}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t) ,$$

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

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

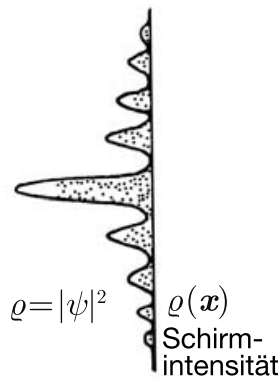
Der Vergleich mit unserem Elektronenexperiment läßt folgenden Schluß zu.

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

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

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

- i) Jedes Elektron macht einen lokalisierten Einschlag, die Schwärzung der Photoplatte durch ein einzelnes Elektron ist nicht ausgeschmiert.  $\varrho(\mathbf{x}, t)$  ist nicht die Ladungsverteilung des Elektrons, sondern gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür an, das Teilchen am Ort  $\mathbf{x}$  zur Zeit  $t$  zu messen.
- ii) Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung kommt nicht zustande durch Interferenz vieler gleichzeitig einfallender Elektronen, sondern man erhält das



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

gleiche Interferenzbild, wenn jedes Elektron einzeln auftritt, d. h. etwa bei sehr geringer Intensität der Quelle. Die Wellenfunktion kommt also jedem einzelnen Elektron gleichermaßen zu, sie beschreibt den Zustand des einzelnen Elektrons.

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

## 2.2 Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen

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

- i) Sie muß eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit sein, damit  $\psi(\mathbf{x}, t)$  durch die Anfangsverteilung  $\psi(\mathbf{x}, 0)$  bestimmt ist.
- ii) Sie muß linear in  $\psi$  sein, damit das Superpositionsprinzip gilt, d. h. Linearkombinationen von Lösungen stellen wieder Lösungen dar, und deshalb treten Interferenzeffekte wie in der Optik auf. (Diese folgen dort ebenfalls aus der Linearität der Maxwell-Gleichungen.) Aus dem gleichen Grund dürfen die Konstanten in der Gleichung keine Größen enthalten, die vom spezifischen Zustand des Teilchens abhängen, etwa dessen Energie oder Impuls.
- iii) Sie muß ferner homogen sein, damit

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

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

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

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

so hätte man

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

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

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

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

iv) Schließlich sollen die ebenen Wellen

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

Lösungen der Gleichung sein. Für ebene Wellen gilt:

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

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

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

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

## 2.3 Superposition von ebenen Wellen

Die ebenen Wellen

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

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

Lokalisierte Zustände, d. h. solche mit räumlich konzentrierter Ausdehnung, erhalten wir durch Superposition (Überlagerung) ebener Wellen<sup>1</sup>:

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

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

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

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

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

ein, mittels derer (2.5) und (2.6)

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

ergeben, wobei wir das bekannte Gauß-Integral

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

benützten. Im weiteren werden wir uns vornehmlich für die Wahrscheinlichkeitsdichte

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

interessieren. Der Exponent in (2.10) wird

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

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

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

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

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

Damit erhalten wir insgesamt

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

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

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

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

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

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

Hier benützten wir (2.9) und deren Ableitung nach  $\alpha$ :

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

Also:

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

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

Um diese Resultate zu veranschaulichen, betrachten wir zwei Beispiele:

(i) Sei das durch ein Gaußsches Wellenpaket beschriebene Teilchen ein makroskopischer Körper der Masse  $m = N m_p \cong 10^{23} \times 10^{-24} \text{ g} = 10^{-1} \text{ g}$ . In diesem Falle ist deshalb  $\Delta = t\hbar/2md^2 \approx 10^{-26}t/d^2$  ( $t$  und  $d$  in cgs-Einheiten,

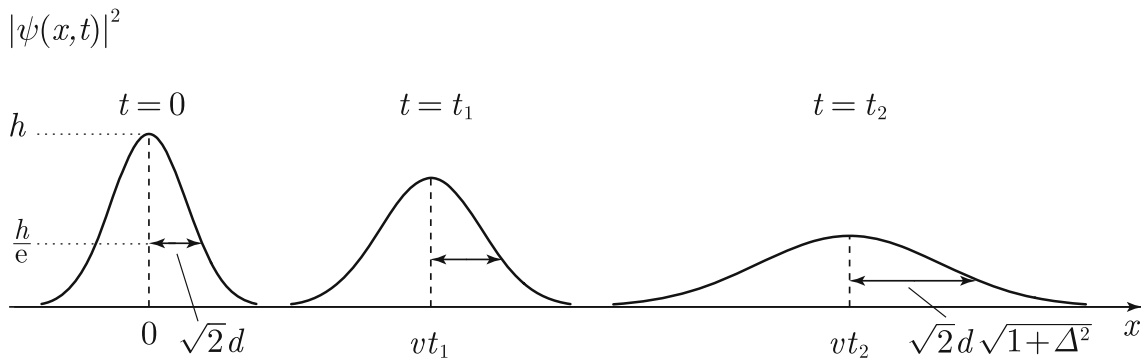
$\Delta$  dimensionslos). Ein solcher Körper mit anfänglicher Ortsunschärfe  $\Delta x = d = 10^{-8}$  cm zeigt erst nach  $10^{10}$  sec ein  $\Delta = 1$  und damit eine Breite  $\Delta x = \sqrt{2}d$ . Dieser Wert ist im Vergleich zur Ausdehnung eines makroskopischen Körpers aber immer noch irrelevant.

(ii) Für ein  $\alpha$ -Teilchen hingegen ergibt sich:

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

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

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



**Abb. 2.3.** Bewegung und Zerfließen eines Gaußschen Wellenpaketes. Die Breite der Wahrscheinlichkeitsdichte nimmt mit der Zeit zu

## 2.4 Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Impulsmessung

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

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



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

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

dann bekommt man damit

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

wegen

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

Folglich ergibt sich aus (2.18)

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

(Parsevalsches Theorem der Fourier-Transformation)

Das legt für die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum folgende Definition nahe:

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

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

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

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

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

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

berechnet werden, und das zugehörige Schwankungsquadrat lautet

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

Also:

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

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

Zusammen mit (2.16) führt dies zu

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

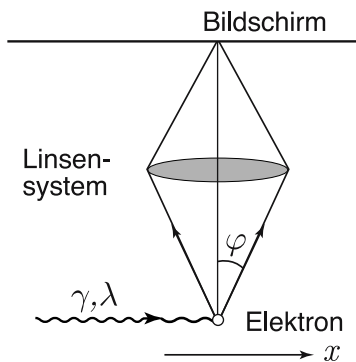
Gleichung (2.24) stellt einen Spezialfall der allgemeinen Unschärferelation

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

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

### 2.4.1 Veranschaulichung der Unschärferelation

Wir wollen folgendes Gedankenexperiment zur Ortsbestimmung eines Elektrons anstellen: Das Elektron werde mit Licht der Wellenlänge  $\lambda$  beleuchtet und sein Bild durch ein optisches System auf einen Schirm projiziert. Den vereinfachten prinzipiellen Versuchsaufbau zeigt die Abb. 2.4. Der kleinste Abstand, der mit einem Mikroskop festgestellt werden kann, ist durch sein Auflösungsvermögen  $d = \lambda/\sin \varphi$  gegeben. Die Ungenauigkeit der Lokalisation des Elektrons ist deshalb  $\Delta x \approx d = \lambda/\sin \varphi$ . Diese Unschärfe kann also mit kurzwelligerem Licht verkleinert werden. Nun erfährt das Elektron



**Abb. 2.4.** Ortsbestimmung mittels eines Mikroskops

durch den Zusammenstoß mit dem Photon aber einen Rückstoß. Nehmen wir die Extremfälle der möglichen Wege des Photons, so sehen wir, daß die Unsicherheit der  $x$ -Komponenten der Impulse von Elektron und Photon grob

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

ist. Deshalb erhalten wir

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

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

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

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

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

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

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

### 2.4.2 Impuls im Ortsraum

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

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

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

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{p} \rangle &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 x' e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}'/\hbar} \psi^*(\mathbf{x}', t) \mathbf{p} \int d^3 x e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} \psi(\mathbf{x}, t) \\
 &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 x' e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}'/\hbar} \psi^*(\mathbf{x}', t) \int d^3 x \left[ -\frac{\hbar}{i} \nabla e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} \right] \psi(\mathbf{x}, t) \\
 &= \int d^3 x \int d^3 x' \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \psi^*(\mathbf{x}', t) \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{x}, t) \right) \\
 &\quad \times \int d^3 p \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} \right\} .
 \end{aligned}$$

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

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

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

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

### 2.4.3 Operatoren und Skalarprodukt

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

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

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

Beispiele:

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

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

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

wobei  $c_1, c_2$  komplexe Zahlen sind.

Beispiele linearer Operatoren sind:

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

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

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

Zwei spezielle Operatoren sind der

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

Es gilt:

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

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

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

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

definiert.

Beispiele:

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

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

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

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

Die grundlegenden Kommutatoren der Orts- und Impulsoperatoren sind also

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

mit  $\partial_i = \partial/\partial x_i$ . Verschwindet der Kommutator zweier Operatoren, sagt man: „Die beiden Operatoren kommutieren (vertauschen)“. Gleichung (2.34) zeigt, daß gleiche Orts- und Impulskomponenten nicht vertauschen, verschiedene hingegen schon. Man nennt  $x_j$  und  $p_j = -i\hbar\partial_j$  kanonische Variable und (2.34) kanonische Vertauschungsrelationen, welche auch in der Form

$$[x_i, x_j] = 0; \quad [p_i, p_j] = 0; \quad [x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (2.34')$$

geschrieben werden können.

In  $L^2$  definiert man ein Skalarprodukt. Seien  $\varphi(\mathbf{x})$  und  $\psi(\mathbf{x})$  beliebige Funktionen aus  $L^2$ :

**Definition.** *Skalarprodukt*  $(\varphi, \psi)$ : Das Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen  $\psi$  und  $\varphi$  ist durch

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

definiert. Das Skalarprodukt besitzt folgende *Eigenschaften*:

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

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

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

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

Weiters gilt:

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

Operatoren im Skalarprodukt:

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

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

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

$$\int d^3x (A^\dagger\varphi)^*\psi = \int d^3x \varphi^*A\psi \quad (2.39b)$$

für beliebige  $\varphi$  und  $\psi$ .

**Definition.** Der Operator  $A$  heißt *hermitesch*, wenn

$$(A\varphi, \psi) = (\varphi, A\psi) ; \quad (2.40)$$

wir schreiben dann<sup>2</sup> auch  $A^\dagger = A$ .

Aus der Definition (2.39a) folgt

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

Für den späteren Gebrauch führen wir die folgenden Identitäten an:

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

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

und erwähnen auch die Baker-Hausdorff-Identität

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

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

durch die Potenzreihe definiert ist. Siehe Aufgabe 2.5(b).

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

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

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

## 2.5 Korrespondenzprinzip und Schrödinger-Gleichung

### 2.5.1 Korrespondenzprinzip

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

<sup>2</sup> In der Mathematik verwendet man die Operatoridentität  $A^\dagger = A$  nur, wenn neben (2.40) auch die Definitionsbereiche von  $A$  und  $A^\dagger$  gleich und dicht sind, und nennt  $A$  dann selbstadjungiert.

man auch mit der Energie  $E$  verfahren. Daraus ergeben sich die Zuordnungen oder Korrespondenzen:

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

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

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

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

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

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

Dies führt uns zum quantenmechanischen *Korrespondenzprinzip*: Den physikalischen Größen sind in der Quantenmechanik Operatoren zugeordnet. Den klassischen Relationen entsprechen quantenmechanische Relationen.<sup>3</sup> Damit kann auf Grund der klassischen Hamilton-Funktion die Schrödinger-Gleichung aufgestellt werden. Dies wollen wir sofort untersuchen und verwenden, um nun die quantenmechanische Bewegungsgleichung in einem Potential herzuleiten, indem wir von der Hamilton-Funktion  $\mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{x})$  ausgehen.

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

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

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

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

mit dem *Hamilton-Operator*

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

<sup>3</sup> In dieser Verwendung des Begriffes *Korrespondenzprinzip* weichen wir von der traditionell üblichen ab. Traditionell versteht man unter dem *Bohrschen Korrespondenzprinzip* die Aussage, daß für große Quantenzahlen quantenmechanische Gesetzmäßigkeiten in klassische übergehen müssen.



### 2.5.2 Postulate der Quantentheorie

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

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

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

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

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

#### Ergänzungen:

- i) Ist der klassischen Größe  $a$  der Operator  $A$  zugeordnet, dann gilt für die Potenzen:  $a^2 \longrightarrow A^2$ ,  $a^3 \longrightarrow A^3$ , etc.
- ii) Wie wir später sehen werden, müssen die den Observablen entsprechenden Operatoren hermitesch sein.
- iii) Daß  $|\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 / (2\pi\hbar)^3$  die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum (d. h. für Impulsmessungen) ist, folgt aus (2) und (3), wie wir in Abschnitt 2.9.3 sehen werden.

### 2.5.3 Mehrteilchensysteme

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

Aus der klassischen Energie

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

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

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t) \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \right] \psi. \end{aligned} \quad (2.51)$$

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

## 2.6 Das Ehrenfestsche Theorem

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

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

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

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

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

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

Dieser ändert sich mit der Zeit wie folgt:

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

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

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

### Bemerkungen:

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

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

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

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

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

wobei die Poisson-Klammer wie folgt definiert ist:

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

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

(iii) *Berechnung der wichtigsten Kommutatoren:*

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

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

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

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

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

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

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

$$m \frac{d^2}{dt^2}\langle \mathbf{x} \rangle = \langle \mathbf{K}(\mathbf{x}) \rangle. \quad (2.56c)$$

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

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

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

$$K_i(\mathbf{x}) = K_i(\langle \mathbf{x} \rangle) + (x_j - \langle x_j \rangle) K_{i,j}(\langle \mathbf{x} \rangle) + \frac{1}{2} (x_j - \langle x_j \rangle)(x_l - \langle x_l \rangle) K_{i,jl}(\langle \mathbf{x} \rangle) + \dots, \quad (2.57a)$$

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

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

Das Ersetzen von  $\langle \mathbf{K}(\mathbf{x}) \rangle$  durch  $\mathbf{K}(\langle \mathbf{x} \rangle)$  in (2.56c) ist also exakt, wenn die zweite und alle höheren Ableitungen der Kraft verschwinden (so z. B. bei freien Teilchen oder beim harmonischen Oszillator). Es ist näherungsweise gültig, wenn das Wellenpaket so lokalisiert ist, daß sich  $\mathbf{K}(\mathbf{x})$  im Bereich seiner Ausdehnung nur langsam verändert, wenn also

$$\frac{(\Delta x_j)^2 K_{i,jj}(\langle \mathbf{x} \rangle)}{K_i(\langle \mathbf{x} \rangle)} \ll 1, \quad (2.57b)$$

wobei wir der Kürze halber noch voraussetzten, daß die Wellenfunktion symmetrisch um den Mittelwert sei,  $\langle (x_j - \langle x_j \rangle)(x_l - \langle x_l \rangle) \rangle = \delta_{jl} (\Delta x_j)^2$ , Breite des Pakets in  $j$ -Richtung:  $\Delta x_j$ .

**Bemerkungen:** (i) Die Tatsache, dass  $\langle \mathbf{x} \rangle$  der klassischen Bewegungsgleichung genügt, bedeutet nicht, dass für harmonische Oszillatoren Quanteneffekte unwichtig wären (siehe Abschnitt 3.1). (ii) Man kann durch Umkehrung der Ungleichung (2.57b) folgern, dass Quantenphänomene wichtig werden, wenn die charakteristische Länge des Potentials kleiner als die des Wellenpakets ist. Oder anders ausgedrückt, für Wellenlängen größer als die typische Variationslänge des Potentials findet man Quantenphänomene.

## 2.7 Die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

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

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

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

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

Wir definieren die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

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

Damit folgt aus (2.58) die *Kontinuitätsgleichung*

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

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

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

**Anmerkung:** Nun können wir zeigen, daß die Norm der Wellenfunktion zeitlich konstant bleibt, indem wir in (2.61) das Volumen gegen unendlich gehen lassen. Eine normierbare Wellenfunktion muß im Unendlichen stärker als  $1/|\mathbf{x}|^{3/2}$  abfallen, damit das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte endlich ist. Mit (2.59) und der Voraussetzung, daß eventuelle periodische Abhängigkeiten für große Abstände nur von der Form  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$  sind, folgt

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

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

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

Es gilt also

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

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

## 2.8 Stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung, Eigenwertgleichungen

### 2.8.1 Stationäre Zustände

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

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

Die Schrödinger-Gleichung (2.49) ergibt dann

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

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

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

mit der Lösung

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

Für den ortsabhängigen Anteil erhalten wir entsprechend

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

Diese Gleichung nennt man *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung*.

### Bemerkungen:

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

### 2.8.2 Eigenwertgleichungen

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

$\psi$  ist Eigenfunktion zum Operator  $A$  mit Eigenwert  $a$ , wenn gilt:

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

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

**Theorem 1.** Eigenwerte von hermiteschen Operatoren sind reell.

*Beweis:*

Aus (2.66) folgt

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

Die komplex konjugierte Gleichung ist

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

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

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

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

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

*Beweis:*

Wir gehen von den beiden Eigenwertgleichungen

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

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

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

Daraus folgt

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

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

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

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

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

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

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

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

kann man sie auf 1 normieren.

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

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

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

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

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

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

also

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

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

Die Normierungsbedingung (2.3) und die Orthogonalitätsrelation (2.71) implizieren

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 . \quad (2.74')$$

**Anmerkung:** Schmidtsches Orthogonalisierungsverfahren zur Orthogonalisierung entarteter, linear unabhängiger Eigenfunktionen  $\psi_1, \psi_2, \dots$ . Anstatt die in (2.69) definierte Matrix  $C$  zu diagonalisieren und damit die unitäre Matrix  $U$  von (2.70) zu bestimmen, kann man ein System von entarteten Eigenfunktionen auch schrittweise orthogonalisieren. Ausgehend von  $\psi_1, \psi_2, \dots$  werden die Funktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  definiert, indem  $\varphi_j$  aus  $\psi_j$  durch Herausprojektion aller zu  $\varphi_1$ , bis  $\varphi_{j-1}$  proportionalen Anteile entsteht.

$$\begin{array}{ll} C_1 \varphi_1 = \psi_1 & C_1 = (\psi_1, \psi_1)^{1/2} \\ C_2 \varphi_2 = \psi_2 - \varphi_1 (\varphi_1, \psi_2) & C_2 = ((\psi_2, \psi_2) - |(\psi_2, \varphi_1)|^2)^{1/2} \\ C_3 \varphi_3 = \psi_3 - \varphi_1 (\varphi_1, \psi_3) - \varphi_2 (\varphi_2, \psi_3) & \\ \vdots & \vdots \end{array}$$



### 2.8.3 Entwicklung nach stationären Zuständen

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

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

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

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

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

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

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

Durch die Entwicklung nach stationären Zuständen (2.77) ist das Anfangswertproblem in der Quantenmechanik gelöst. Aus  $\psi(\mathbf{x}, t = 0)$ , der Wellenfunktion zur Anfangszeit  $t = 0$ , folgt  $\psi(\mathbf{x}, t)$ .

## 2.9 Physikalische Bedeutung der Eigenwerte eines Operators

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

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

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

### 2.9.1 Einige wahrscheinlichkeitstheoretische Begriffe

$X$  sei eine Zufallsvariable<sup>4</sup>, die Werte  $x$  annimmt, und  $w(x)dx$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zufallsvariable einen Wert im Intervall  $[x, x + dx]$  annimmt.

<sup>4</sup> Eine Größe  $X$  heißt *Zufallsvariable*, wenn sie von den Elementen  $e$  einer „Menge von Ereignissen“  $E$  abhängige Werte  $x$  annimmt. Für jede einzelne Beobachtung

**Definition 1**

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

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

**Definition 2**

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

heißt *charakteristische Funktion*.

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

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

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

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

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

Es sei  $F(X)$  eine Funktion der Zufallsvariablen  $X$ . Dann wird der Mittelwert von  $F(X)$  eingeführt durch

**Definition 3**

$$\langle F(X) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) w(x) dx . \quad (2.79')$$

---

ist das Ereignis und damit der Wert von  $X$  ungewiß, allein die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Ergebnisses (Ereignisses) aus  $E$  ist bekannt. Zum Beispiel ist beim Werfen eines Würfels das Ereignis das Erscheinen einer bestimmten Fläche des Würfels, und die Zufallsvariable ist die zugehörige Anzahl von „Augen“, die jeweils mit der Wahrscheinlichkeit  $1/6$  Werte von 1 bis 6 annehmen kann. Ist  $e \in E$  ein in  $E$  enthaltenes Ereignis und  $P_e$  die dazugehörige Wahrscheinlichkeit, dann hängt für eine große Anzahl von Versuchen  $N$  die Anzahl  $N_e$  der Versuche mit Ergebnis  $e$  mit  $P_e$  über  $\lim_{N \rightarrow \infty} N_e/N = P_e$  zusammen. Siehe dazu z. B. M. Fisz, *Wahrscheinlichkeitsrechnung und Mathematische Statistik*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988.

Das in (2.79) definierte  $n$ -te Moment ist der Mittelwert von  $X^n$ . Die charakteristische Funktion kann auch als

$$\chi(\tau) = \langle e^{-iX\tau} \rangle \quad (2.80')$$

geschrieben werden.

### 2.9.2 Anwendung auf Operatoren mit diskreten Eigenwerten

- i) Das System befinde sich in einem Eigenzustand  $\psi_m$  von  $A$ . Dann ist nach den Postulaten 2 und 3 der Mittelwert

$$\langle A^n \rangle = (\psi_m, A^n \psi_m) = (a_m)^n \quad (2.83)$$

und somit nach (2.82)

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \langle A^n \rangle &= (\psi, A^n \psi) = \left( \sum_m c_m \psi_m, A^n \sum_{m'} c_{m'} \psi_{m'} \right) \\ &= \sum_m \sum_{m'} c_m^* c_{m'} (\psi_m, A^n \psi_{m'}) \\ &= \sum_m \sum_{m'} c_m^* c_{m'} (a_{m'})^n \delta_{mm'} \\ \langle A^n \rangle &= \sum_m |c_m|^2 (a_m)^n \end{aligned} \quad (2.86)$$

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

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

Aus (2.88) erkennt man: Man mißt einen der Eigenwerte  $a_m$ . Die Wahrscheinlichkeit,  $a_m$  zu messen, ist  $|c_m|^2$ . (So sind zum Beispiel die möglichen

Meßwerte der Energie die Energieeigenwerte  $E_n$ , und die Entwicklungskoeffizienten in (2.77) bestimmen die Meßwahrscheinlichkeit  $|c_n|^2$ .)

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

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

### 2.9.3 Anwendung auf Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum

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

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

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

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

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

*Orthogonalitätsrelation*

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

*Vollständigkeitsrelation*

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

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

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

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

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

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

$$w(p) = \int dp' \left| \frac{\varphi(p')}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right|^2 \delta(p - p') \quad \text{oder} \\ w(p) = \frac{|\varphi(p)|^2}{2\pi\hbar}. \quad (2.95)$$

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

Nun betrachten wir noch die *Ortseigenfunktionen*

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

die offensichtlich

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

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

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

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

Nun gilt offensichtlich

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

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

**Anmerkung:** Man bezeichnet  $\psi(x)$  auch als Wellenfunktion in der Ortsdarstellung, während die Fourier-Transformation  $\varphi(p)$ , welche die gleiche Information enthält, als Wellenfunktion in der Impulsdarstellung bezeichnet wird.

In vielen Fällen besteht das Spektrum eines Operators aus einem diskreten (Eigenwerte  $a_n$ , Eigenfunktionen  $\psi_n$ ) und einem kontinuierlichen (Eigenwerte  $a$ , Eigenfunktionen  $\psi_a$ ) Teil. Dann lautet die Entwicklung einer Wellenfunktion

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) + \int da c(a) \psi_a(x) \equiv \mathbf{S}_n c_n \varphi_n. \quad (2.101)$$

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

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

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

#### 2.9.4 Axiome der Quantentheorie

- I) Der Zustand wird durch die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{x})$  beschrieben.
- II) Den Observablen entsprechen hermitesche Operatoren  $A \dots$ , wobei Funktionen von Observablen Funktionen von Operatoren entsprechen.
- III) Der Mittelwert der Observablen mit zugehörigem Operator  $A$  ist im Zustand  $\psi$  durch

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

gegeben.

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

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

bestimmt.

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

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

**Anmerkungen:**

i) Wir fügen hier eine Bemerkung zur *Terminologie* ein. Der Begriff *Observable* steht für eine physikalische Meßgröße (auch dynamische Variable). Wir unterscheiden die Observablen von den Operatoren, die ihnen im mathematischen Schema der Quantenmechanik zugeordnet sind. Der Ausdruck „observable“ wird in der englischsprachigen Literatur häufig anders verwendet, nämlich um hermitesche Operatoren mit einem vollständigen System von Eigenfunktionen zu bezeichnen. Der Übersichtlichkeit halber führen wir keine gesonderten Abkürzungen für die Observablen ein, sondern verwenden das gleiche Symbol wie für den Operator. Die Eins-zu-Eins-Abbildung zwischen Observablen und Operatoren erlaubt verkürzte Ausdrucksweisen wie „Observable  $A$ “ oder selbst „Mittelwert des Operators  $A$ “.

ii) Die *Messung des Mittelwertes einer Observablen* (z. B. Impuls) erfolgt in einem bestimmten Zustand folgendermaßen. Man präpariert eine große Zahl  $N$  von gleichen Systemen, alle im selben Zustand  $\psi(\mathbf{x})$ . Dann mißt man die Observable in jedem dieser Systeme. Im allgemeinen erhält man eine Vielzahl von Meßergebnissen (je nach Art der Wellenfunktion). Die Observable ist tatsächlich eine Zufallsvariable. Der experimentelle Mittelwert der Observablen ergibt sich, indem man die Summe der Meßergebnisse bildet und durch  $N$  dividiert.

Aus den Meßwerten kann auch jede Funktion (z. B. eine Potenz) von diesen berechnet werden. Durch Mittelwertbildung erhält man so auch den Mittelwert einer Funktion der Observablen. Die Axiome III und II geben an, wie diese Mittelwerte in der Quantenmechanik aus dem Operator und der Wellenfunktion berechnet werden. Der Meßprozeß wird in Kap. 20 im Detail und in größerer Allgemeinheit behandelt. Siehe Abschn. 20.3, insbes. 20.3.4.

## 2.10 Ergänzungen

### 2.10.1 Das allgemeine Wellenpaket

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

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

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

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

erfüllt ist. Daraus folgt die „Stationaritätsbedingung“:

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 + \mathbf{v}_0 t \quad \text{mit}$$

$$\mathbf{x}_0 = -\hbar \nabla_{\mathbf{p}} \alpha(\mathbf{p})|_{\mathbf{p}_0} \quad \text{und} \quad \mathbf{v}_0 = \nabla_{\mathbf{p}} E(\mathbf{p})|_{\mathbf{p}_0}. \quad (2.105)$$

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

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

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

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

In einer Dimension also

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

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

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

erfüllt. Andererseits gibt es destruktive Interferenz für:

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

Somit ist größenordnungsmäßig die Ausdehnung des Wellenpaketes, d. h. die Ortsunschärfe  $\Delta x$ , mit der Impulsunschärfe  $\Delta p$  durch

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



verknüpft; dieses Resultat hatten wir bereits bei der Diskussion des Gaußschen Wellenpakets erhalten. Der zweite Phasenfaktor  $\exp\{-it(p-p_0)^2/2m\hbar\}$  wirkt mit wachsendem  $t$  dem ersten zunehmend entgegen. Deshalb ergibt sich dann auch bei größeren Werten von  $|x - x(t)|$  noch ein endliches Resultat für die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ , d. h. das Wellenpaket dehnt sich aus, wie wir früher schon am Gaußschen Wellenpaket gezeigt hatten.<sup>5</sup> Unter der Bedingung

$$\frac{t(\Delta p)^2}{m\hbar} \ll 1 \quad (2.108)$$

kann die zeitliche Verbreiterung vernachlässigt werden.

### 2.10.2 Bemerkung zur Normierbarkeit der Kontinuumszustände

Die Eigenfunktionen des Impulsoperators erfüllen die Orthogonalitätsbedingung (2.91). Die  $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x})$  sind also offensichtlich nicht auf 1 normiert. Durch Superposition von solchen Zuständen kann man jedoch Wellenpakete aufbauen, die quadratintegabel und deshalb auf 1 normierbar sind. Analoges gilt für die Kontinuumszustände ( $E > 0$ ) des Hamilton-Operators. Für die gebundenen Zustände ( $E < 0$ ) kommen nur die auf 1 normierbaren Eigenfunktionen mit diskreten Eigenwerten in Betracht. Die anderen Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung mit  $E < 0$  sind im Unendlichen divergent, also auch durch Superposition nicht normierbar zu machen.

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

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

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

ein vollständiges Orthonormalsystem:

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

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

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

<sup>5</sup> Die Ortsunschärfe von (2.106) berechnet man am einfachsten in der Impulsdarstellung (siehe Kap. 8). Die Rechnung ist z. B. in W. Pauli: *Prinzipien der Quantentheorie I*, Handbuch der Physik, V/1, S. 19, Hrsg. S. Flügge (Springer, Berlin, Heidelberg 1958) vorgeführt.

## Aufgaben zu Kapitel 2

**2.1 (a)** Zeigen Sie, daß für komplexes  $\alpha$  mit  $\text{Re } \alpha > 0$

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

gilt.

**(b)** Berechnen Sie

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{-k^2\alpha^2} .$$

**2.2** Untersuchen Sie das eindimensionale Wellenpaket

$$\varphi(p) = A\Theta(\hbar/d - |p - p_0|) .$$

**(a)** Bestimmen Sie die Normierungskonstante und  $\psi(x)$ .

**(b)** Bestimmen Sie im Ortsraum die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  in der Grenze

$$\frac{\hbar/d}{p_0} \ll 1 .$$

**(c)** Berechnen Sie ebenfalls in dieser Näherung  $\langle p \rangle$ ,  $\langle x \rangle$ ,  $\Delta p$  und  $\Delta x$ .

**2.3** Bestimmen Sie mit Hilfe der Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsregeln die Energiezustände eines Teilchens der Masse  $m$ , das sich in einem unendlich hohen, eindimensionalen Potentialkasten bewegt:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{sonst} . \end{cases}$$

**2.4** Zeigen Sie

$$p^\dagger = p , \quad (p^2)^\dagger = p^2 , \quad V(\mathbf{x})^\dagger = V(\mathbf{x})$$

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

**2.5 (a)** Zeigen Sie

$$[A, B^n] = nB^{n-1}[A, B]$$

unter der Voraussetzung  $[[A, B], B] = 0$ .

**(b)** Zeigen Sie die Gültigkeit der Baker-Hausdorff-Relation (2.44).

Anleitung: Man betrachte die Taylor-Reihe der Funktion

$$f(\lambda) = e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} .$$

(c) Mit Hilfe von (a) zeige man (2.47) unter den dort genannten Voraussetzungen. Anleitung: Diskutieren Sie die Ableitung der Funktion  $e^{\lambda A} e^{\lambda B}$ .

(d) Unter der Voraussetzung, daß  $\lambda \ll 1$  ist, entwickle man den Operatorendruck  $(A - \lambda B)^{-1}$  in eine Potenzreihe in  $\lambda$ .

**2.6** Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeitsstromdichte für das eindimensionale Gaußsche Wellenpaket (2.8) und überprüfen Sie, daß die Kontinuitätsgleichung erfüllt ist.

**2.7**  $\psi_a(x)$  und  $\psi_b(x)$  seien zwei orthonormierte Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung zu einem vorgegebenen Potential mit Energieeigenwerten  $E_a$  und  $E_b$ . Zur Zeit  $t = 0$  möge sich das System im Zustand

$$\psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(x) + \psi_b(x) \}$$

befinden. Diskutieren Sie die Wahrscheinlichkeitsdichte zu einem späteren Zeitpunkt  $t$ .

**2.8** Berechnen Sie für die Operatoren

$$p_i = \frac{\hbar}{i} \partial_i \quad \text{und} \quad L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k$$

die Kommutatoren

$$[p_i^2, f(\mathbf{x})] \quad \text{und} \quad [L_i, L_j] .$$

### 3. Eindimensionale Probleme

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

#### 3.1 Der harmonische Oszillator

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

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

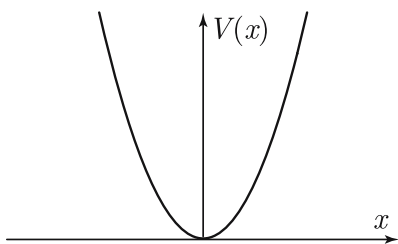
Mit Impulsoperator  $p$  stellt (3.1) den Hamilton-Operator dar. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist somit

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

und enthält offensichtlich als charakteristische Länge

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

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



**Abb. 3.1.** Potential des harmonischen Oszillators

**3.1.1 Algebraische Methode**

Dazu definieren wir den nicht-hermiteschen Operator  $a$  durch

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

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

und erhalten als Umkehrung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

und unter Benützung des Kommutators (3.6)

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

Somit ist das Problem auf die Auffindung der Eigenwerte des *Besetzungszahloperators*

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

reduziert. Es sei  $\psi_\nu$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $\nu$ :

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

**Berechnung der Eigenfunktion  $\psi_0$** 

Aus

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

folgt

$$\nu \geq 0 .$$

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

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

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

Die auf 1 normierte Lösung dieser Differentialgleichung lautet

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

**Berechnung der übrigen Eigenfunktionen**

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

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

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

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

*Beweis:*

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

Norm:

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

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

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

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

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

Ausgehend von  $\psi_0$  erhalten wir aus (3.19)

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

die in Tabelle 3.1 zusammen mit den Eigenwerten von  $\hat{n}$  und  $H$  angegebene unendliche Folge von Eigenzuständen. Man nennt  $\psi_0$  Grundzustands-Wellenfunktion und  $\psi_n$  für  $n = 1, 2, \dots$  Wellenfunktion des  $n$ -ten angeregten Zustands.

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

*Beweis:*

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

Norm:

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

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

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

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

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

*Beweis durch Widerspruch:*

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

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

Dann folgt aus (3.22)

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

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

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

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

**Anmerkungen:**

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

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

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

(ii) Der Grundzustand, Gl. (3.14), ist nicht entartet. Daraus kann man ableiten, daß auch alle übrigen Eigenwerte von  $\hat{n}$  nicht entartet sind. Denn gäbe es zu einem  $n$  neben  $\psi_n$  eine weitere orthonormierte Eigenfunktion  $\varphi_n$ , dann wäre  $a^n \varphi_n$  eine zu  $\psi_0$  orthogonale Grundzustandseigenfunktion, was einen Widerspruch darstellt.

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

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

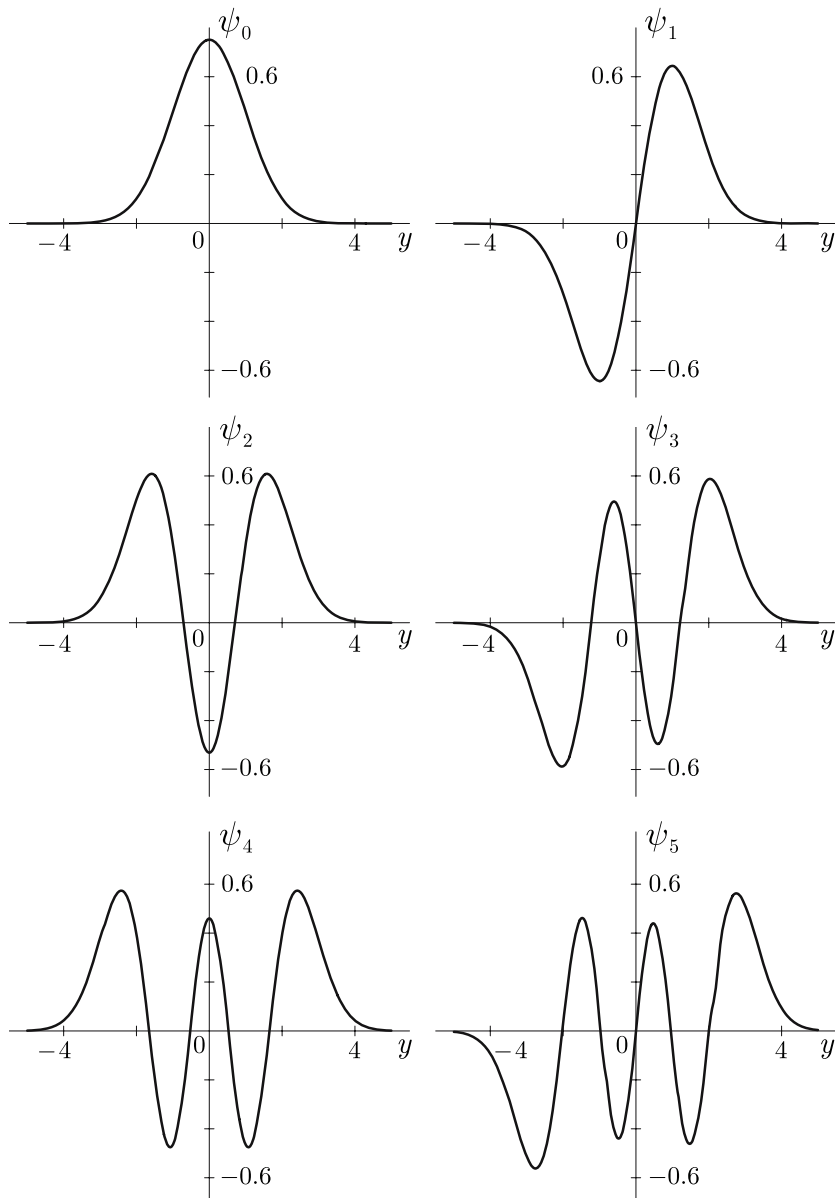
$$\psi_n = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{x}{x_0} \right)^2 \right\} H_n \left( \frac{x}{x_0} \right) \quad (3.23')$$

und die zugehörigen Energieeigenwerte lauten

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

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





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

### 3.1.2 Die Hermite-Polynome

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

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

definiert. Verwendet man noch die Operatoridentität

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

die aus

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

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

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

*Tabelle der ersten sechs Hermite-Polynome:*

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

*Orthogonalitätsrelation:*

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

*Erzeugende Funktion:*

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

*Differentialgleichung:*

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

*Vollständigkeit:*

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

$H_n$  und damit  $\psi_n$  hat  $n$  Knoten (einfache reelle Nullstellen).

### 3.1.3 Die Nullpunktsenergie

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

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

und desgleichen für den Impuls

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

Somit ergibt sich für das Unschärfeprodukt

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

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

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

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

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

und somit die folgende Ungleichung für die Energie:

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

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

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

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

Für die Energie gilt dann

$$E \geq \frac{m\hbar\omega}{2m2} + \frac{m\omega^2\hbar^2}{8} \frac{2}{m\hbar\omega} = \frac{\hbar\omega}{2} .$$

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

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

$$x = q_0 \sin \omega t \tag{3.33}$$

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 q_0^2 . \tag{3.34}$$

Wir definieren eine klassische „Aufenthaltswahrscheinlichkeit“

$$W_{\text{klass}}(x) dx = 2 \frac{dt}{T} ,$$

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

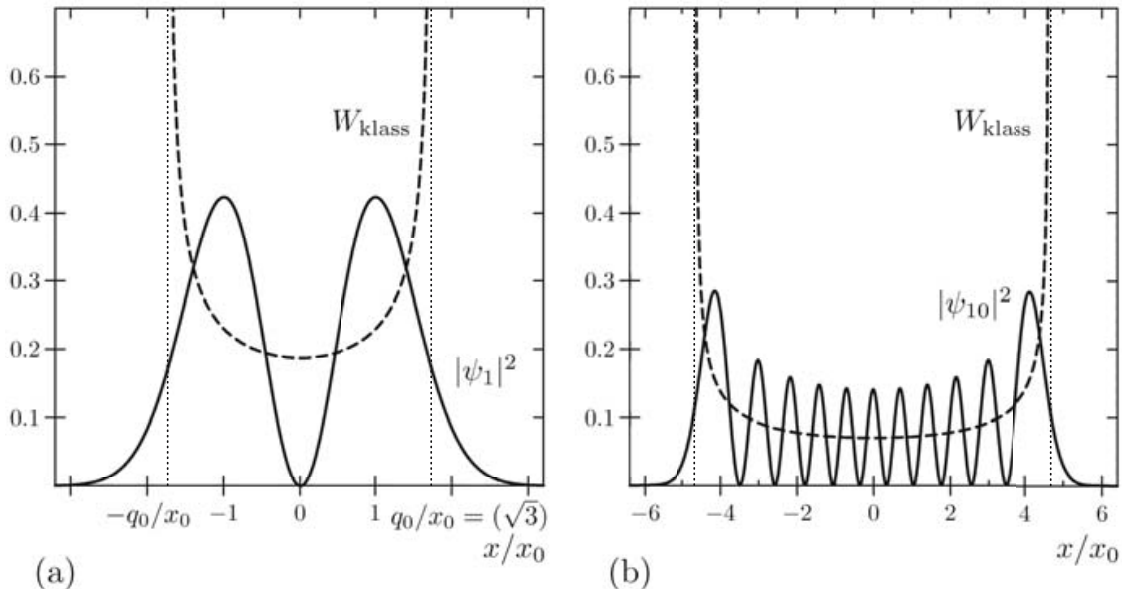
$$dx = q_0 \omega \cos \omega t dt = q_0 \omega \sqrt{1 - (x/q_0)^2} dt , \quad \text{und somit}$$

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

*Beispiel:*

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

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



**Abb. 3.3.** Vergleich der quantenmechanischen (—) mit der „klassischen“ (- - -) Aufenthaltswahrscheinlichkeit für (a) Energie  $E_1$  und (b)  $E_{10}$ ; klassische Umkehrpunkte  $\hat{=}$  quantenmechanische Wendepunkte ( $\cdot \cdot \cdot$ )

### 3.1.4 Kohärente Zustände

Für die stationären Zustände verschwindet der Ortsmittelwert,  $\langle x \rangle = 0$ ; diese haben also einzeln nichts mit der klassischen Oszillationsbewegung gemeinsam. Wir bestimmen nun Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, die eine periodische Bewegung darstellen. Zunächst bestimmen wir Wellenfunktionen, für die zum Ausgangszeitpunkt  $t = 0$  der Mittelwert von  $x$  verschieden von Null ist,  $\langle x \rangle \neq 0$ . Dies ist sicher für Zustände  $\varphi_\alpha$  der Fall, die

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

mit einer komplexen Zahl  $\alpha$  erfüllen, die also Eigenfunktionen des Vernichtungsoperators sind. Da

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

resultiert für die Entwicklung von  $\varphi_\alpha$  nach den  $\psi_n$

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

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

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

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

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

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

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

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

$\varphi_\alpha(x, t)$  ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Man nennt diese Zustände *kohärente Zustände*, da sie in der Optik für die Darstellung von kohärenten Lichtwellen von Bedeutung sind. Sie wurden übrigens von Schrödinger schon in einer seiner ersten Arbeiten 1926<sup>1</sup> hergeleitet und

<sup>1</sup> E. Schrödinger: Die Naturwissenschaften **28**, 664 (1926)

sind nach Erfindung des Lasers sehr populär geworden. Der Mittelwert des Ortes ist im Zustand  $\varphi_\alpha(x, t)$  zeitabhängig:

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

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

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

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

Aus (3.37) und (3.39) kann man mit Hilfe von (2.47) leicht die Darstellung

$$\begin{aligned} \varphi_\alpha(x, t) &= e^{-i\omega t/2} e^{\alpha(t)a^\dagger - \alpha^*(t)a} \psi_0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{x_0}} \exp \left\{ -i \left[ \frac{\omega t}{2} - \frac{|\alpha|^2}{2} \sin 2(\omega t - \delta) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\sqrt{2} |\alpha| x}{x_0} \sin(\omega t - \delta) \right] - \frac{1}{2x_0^2} [x - x_0 \sqrt{2} |\alpha| \cos(\omega t - \delta)]^2 \right\} \end{aligned} \quad (3.37'')$$

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

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

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

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

## 3.2 Potentialstufen

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

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

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

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

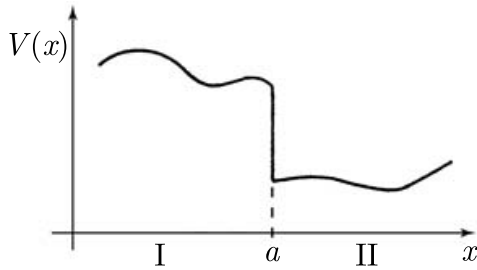


Abb. 3.4. Potential mit Unstetigkeitsstelle

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

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

$$\psi'_{\text{I}}(a) = \psi'_{\text{II}}(a). \quad (3.44b)$$

Oft ist es zweckmäßig, statt der zweiten Gleichung

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

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

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

### 3.2.2 Die Potentialstufe

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

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

mit der Konstanten  $V_0 \geq 0$ . Betrachten wir dazu die Schrödinger-Gleichung gesondert in den Gebieten I ( $x < 0$ ) und II ( $x > 0$ ):

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

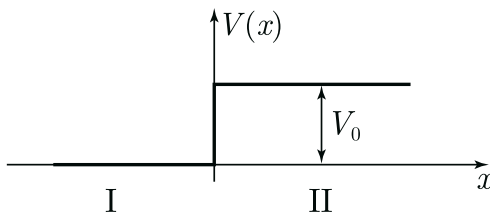
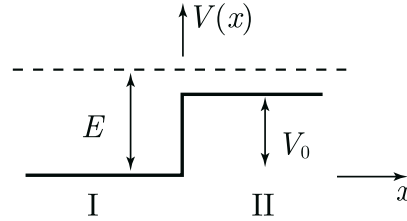


Abb. 3.5a. Potentialstufe

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

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

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

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

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

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

Dies sind Schwingungsgleichungen mit den Fundamentallösungen

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

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

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

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

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



Die Koeffizienten  $R$  und  $T$  werden aus den Stetigkeitsbedingungen für  $\psi$  und  $\psi'$  bei  $x = 0$  bestimmt<sup>2</sup>

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Bemerkungen:

1. Das Teilchen wird mit der Wahrscheinlichkeit  $r$  reflektiert. Klassisch gäbe es hingegen keine Reflexion, sondern das Teilchen würde sich rechts von der Schwelle lediglich mit kleinerer Geschwindigkeit weiterbewegen. Diese Reflexion ist ein Wellenphänomen analog der Reflexion von Licht an der Trennfläche von Medien mit verschiedenen Brechungsindizes.
2. Im Grenzfall  $E \rightarrow \infty$  ( $E \gg V_0$ ) erhält man:

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

d. h. die reflektierte Welle verschwindet. Weil hier eine unendlich scharfe Potentialschwelle vorliegt, wird das Ehrenfestsche Theorem und damit der Übergang in den klassischen Fall erst für  $E \rightarrow \infty$ , d. h.  $\lambda \rightarrow 0$ , erfüllt.

<sup>2</sup> Obwohl wir hier nur die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lösen, wird es gerechtfertigt, von einfallenden, reflektierten und durchgehenden Wellen zu sprechen, indem man sich die Zeitabhängigkeit  $\exp\{-i\hbar k^2 t/2m\}$  der stationären Lösungen hinzugefügt denkt. Darüber hinaus kann man aus diesen Zuständen ein Wellenpaket aufbauen, dessen Zeitverhalten (siehe Abschn. 3.7.2) folgendermaßen ist. Anfangs hat man ein von links einfallendes Wellenpaket, welches nach Erreichen der Schwelle in ein durchgehendes und ein reflektiertes Paket aufspaltet. Es sei auch bemerkt, daß es neben den Lösungen (3.48) auch solche, die von rechts einlaufen, gibt.

Würde der Übergang von 0 auf  $V_0$  kontinuierlich über eine Strecke  $d$  erfolgen, dann würden Teilchen mit  $k \gg 1/d$  vollständig durchlaufen. Man kann dies explizit am Potential  $V(x) = V_0(1 + \tanh(x/2d))/2$  nachprüfen, das auf hypergeometrische Funktionen führt.

3. Teilchenzahlerhaltung: Aus (3.49) folgt

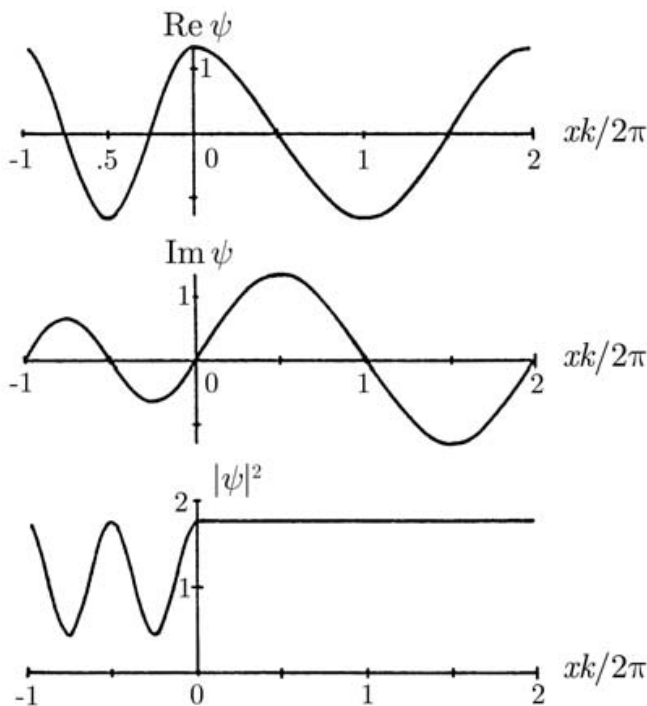
$$\frac{\hbar k}{m}(1 - |R|^2) = \frac{\hbar q}{m}|T|^2, \quad \text{und somit}$$

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

d. h. der einfallende Teilchenfluß ist gleich der Summe von transmittiertem und reflektiertem Teilchenfluß. Dieses Resultat folgt auch aus der Kontinuitätsgleichung (2.60) (Teilchenzahlerhaltung), die  $\partial j(x)/\partial x = 0$  liefert, weil  $\varrho(x)$  zeitunabhängig ist.

4. Nach (3.49) ist  $R > 0$ , d. h. reflektierte und einfallende Welle sind in Phase. Wenn andererseits die Potentialstufe nach rechts hin abfallend ist, d. h.  $V_0 < 0$ , dann ist in (3.48) und (3.49)  $q = \sqrt{2m(E + |V_0|)}/\hbar$  und folglich  $R < 0$ ; die reflektierte Welle erleidet einen „Phasensprung“ um  $\pi$ .

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



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

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

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

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

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

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

Dann lautet die zu einer endlichen Wahrscheinlichkeitsdichte führende Lösung in II

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

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

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

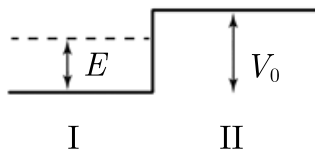


Abb. 3.5c. Potentialstufe,  $E < V_0$

#### Bemerkungen:

1. Nach (3.55) ist

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

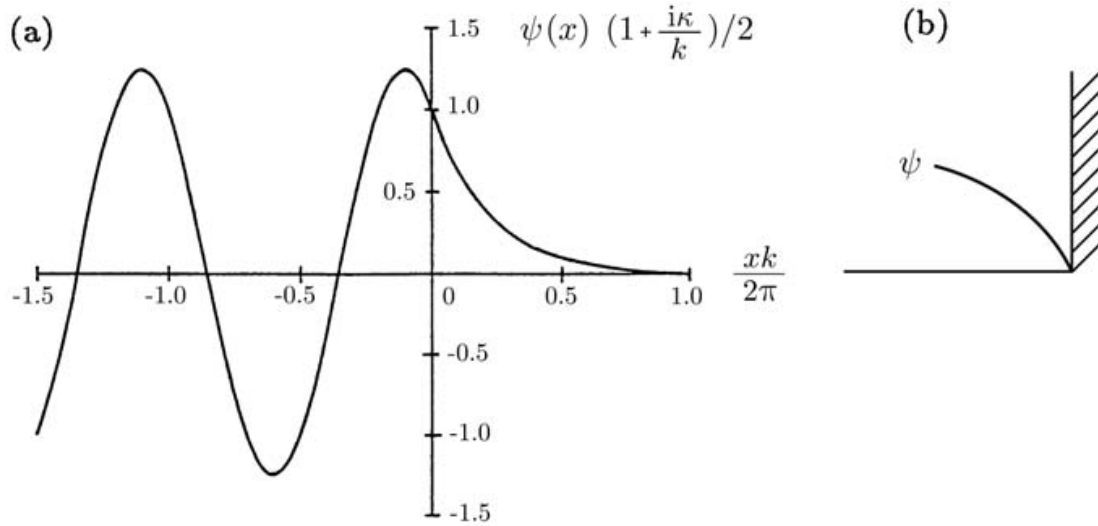
also tritt vollständige Reflexion auf.

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

Die Wellenfunktion

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

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



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

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

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

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

Somit wird

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

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

$$\psi|_{\text{Schwelle}} = 0. \tag{3.58}$$

## 3.3 Tunneleffekt, Potentialschwelle

### 3.3.1 Die Potentialschwelle

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

$$V(x) = V_0 \Theta(a - |x|). \tag{3.59}$$

Wir behandeln nur den Fall  $E < V_0$ . Ein klassisches Teilchen würde dann von der Barriere vollkommen reflektiert. Nachdem wir im vorhergehenden

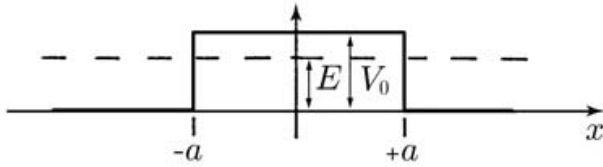


Abb. 3.8a. Potentialbarriere



Abb. 3.8b. Einfallende, reflektierte und durchgehende Welle

Abschnitt gesehen haben, daß in der Quantenmechanik Teilchen auch etwas in den klassisch verbotenen Bereich hineinschlüpfen können, müssen wir darauf gefaßt sein, daß nun auch Teilchen auf die andere Seite der Barriere dringen können. Unter der Voraussetzung  $E < V_0$  erhält man außerhalb der Potentialschwelle ( $|x| > a$ ) die Schrödinger-Gleichung (3.47a) und innerhalb der Schwelle ( $|x| < a$ ) (3.52). Die Lösung ergibt sich in allgemeinsten Form also zu

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}; & x < -a \\ Ce^{-\kappa x} + De^{+\kappa x}; & -a < x < a \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}; & x > a \end{cases} \quad (3.60)$$

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

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

*Anschlußbedingung bei  $x = -a$ :*

$$\begin{aligned} Ae^{-ika} + Be^{ika} &= Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} \\ ik(Ae^{-ika} - Be^{ika}) &= -\kappa(Ce^{\kappa a} - De^{-\kappa a}). \end{aligned}$$

In Matrixschreibweise:

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

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

Anschlußbedingung bei  $x = +a$ :

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

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

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

Mit

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

führt dies zur Gleichung

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

wobei  $\varepsilon$  und  $\eta$  definiert sind durch

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

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

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

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

Zur Charakterisierung der Transmission definiert man die *Transmissionsamplitude*

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

Somit ist der *Durchlässigkeitskoeffizient*

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

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

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

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

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

Zieht man den Vorfaktor in den Exponenten, also

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

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

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

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

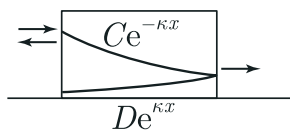
Zum Schluß wollen wir noch die Wellenfunktion im Inneren der Barriere diskutieren. Es gilt gemäß (3.63), (3.65):

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

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

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

nach (3.68) und  $A = 1$ . In Abb. 3.8c sind der exponentiell abfallende und ansteigende Teil der Wellenfunktion (ohne Phasenfaktoren) getrennt eingezeichnet.



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

### 3.3.2 Kontinuierliche Potentialberge

In realistischen Tunnelvorgängen hat das Potential einen kontinuierlichen Verlauf, etwa wie in Abb. 3.9a dargestellt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit durch diesen Potentialberg läßt sich mit Hilfe von (3.72) näherungsweise berechnen, indem man  $V(x)$  zwischen  $a$  und  $b$  durch  $N$  Teilschwellen der Breite  $dx$  approximiert. Die Stufenbreite  $2a$  ist jetzt durch  $dx$  zu ersetzen (Abb. 3.9b). Die Gesamttransmissionswahrscheinlichkeit ist dann das Produkt

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

welches im Limes  $N \rightarrow \infty$  in

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

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

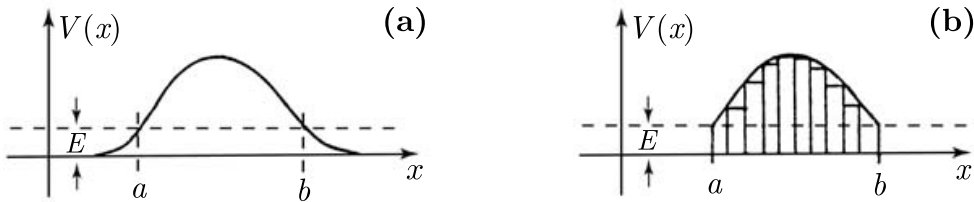
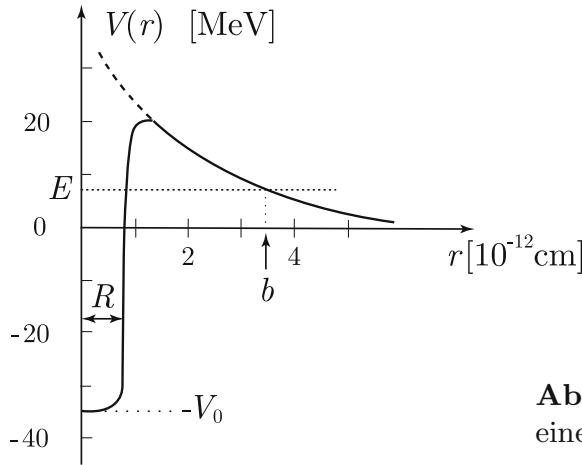


Abb. 3.9. (a) Kontinuierlicher Potentialberg und (b) seine Zerlegung in Stufen

### 3.3.3 Anwendungsbeispiel: Der $\alpha$ -Zerfall

Das Potential eines  $\alpha$ -Teilchens in einem Kern hat näherungsweise den in Abb. 3.10 dargestellten Verlauf. Dabei ist die Reichweite der Kernkräfte  $R \approx 10^{-12}$  cm, die Ladungszahl eines  $\alpha$ -Teilchens  $Z_2 = 2$ , und die Kernladungszahl des Tochterkerns  $Z_1$ . Im klassischen Fall müßte dem Teilchen erst Energie zugeführt werden, damit es die Coulomb-Barriere überwinden und den Kern verlassen kann. Quantenmechanisch erhält man eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit, die sich unter Verwendung von (3.73) berechnen läßt, wenn man zwischen den inneren und äußeren klassischen Umkehrpunkten  $V(x) \cong Z_1 Z_2 e^2 / x$  setzt. Die Integrationsgrenzen sind  $a = R$ ,  $b = Z_1 Z_2 e^2 / E$  und es folgt





**Abb. 3.10.** Potential eines  $\alpha$ -Teilchens in einem gegen  $\alpha$ -Zerfall instabilen Kern

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

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

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

so daß sich für die Transmissionswahrscheinlichkeit schließlich

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

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

$$dN = -N \times \text{Zerfallswahrscheinlichkeit pro Sek.} \times dt = -\frac{N}{\tau} dt. \quad (3.75a)$$

Die *mittlere Lebensdauer*  $\tau$  ergibt sich somit zu

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

und das Zerfallsgesetz wird

$$N(t) = N(0)e^{-t/\tau} .$$

Die *Halbwertszeit*  $T$ , nach der die Zahl der ursprünglich vorhandenen Atome auf die Hälfte abgefallen ist, hängt mit  $\tau$  über  $e^{-T/\tau} = \frac{1}{2}$  oder

$$T = (\log 2)\tau = 0.693\tau$$

zusammen.

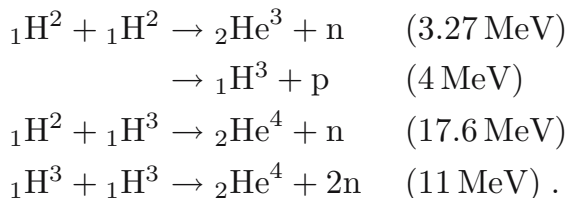
*Numerische Formel für  $T$ :*

Mit  $Z_2 = 2$ ,  $R = 1.5 \times 10^{-13} A^{1/3} \text{ cm} \cong 2 \times 10^{-13} Z_1^{1/3} \text{ cm}$  für  $T$  in Jahren,  $E$  in MeV folgt aus (3.74) und (3.75b) die numerische Formel von Taagepera und Nurmia<sup>3</sup>

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

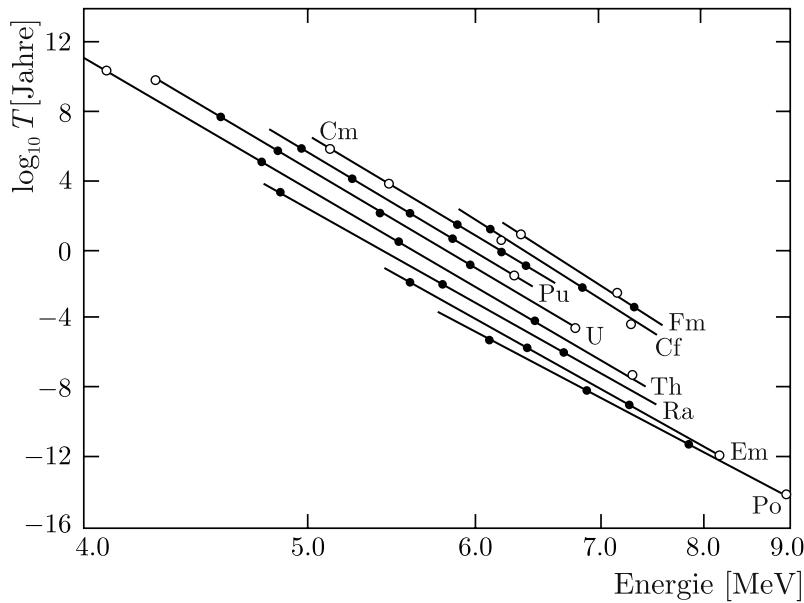
Genau diese hier gegebene Abhängigkeit des  $\log T$  von der Energie der emittierten  $\alpha$ -Teilchen war durch Geiger und Nutall experimentell gefunden worden. In drei Dimensionen ist der Faktor 2 in (3.75b) durch 1 zu ersetzen<sup>3</sup>. In schweren Kernen ist  $v_i \approx 10^9 \text{ cm s}^{-1}$  und  $R \approx 10^{-12} \text{ cm}$ , und deshalb ändert sich die Größe  $\log_{10}(0.69R/v_i)$  nur wenig von Kern zu Kern und kann durch die Konstante  $-28.9$  ersetzt werden. Die Abb. 3.11<sup>4</sup> zeigt experimentelle Kurven für verschiedene Kerne und zeigt die Bestätigung der  $\sqrt{E}$ -Abhängigkeit. Verschiedene Isotope eines radioaktiven Elements haben unterschiedliche Massenzahl  $A$  und deshalb unterschiedliche Energie  $E$  des  $\alpha$ -Teilchens im Grundzustand. Die Punkte, die den einzelnen Isotopen entsprechen, liegen in Abb. 3.11 auf einer Geraden.

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



<sup>3</sup> E. Segré: *Nuclei and Particles*, 2nd ed. (Benjamin, New York/Amsterdam 1977)

<sup>4</sup> E. K. Hyde, I. Perlman, G. T. Seaborg: *The Nuclear Properties of the Heavy Elements I* (Prentice Hall, Englewood Cliffs 1964)



**Abb. 3.11.** Logarithmus der Halbwertszeit  $T$  als Funktion der inversen Wurzel der Energie des emittierten  $\alpha$ -Teilchens plus der Rückstoßenergie (nach Hyde et al.<sup>4</sup>)

Die Zahlen in Klammern geben die Wärmetönung (den sog.  $Q$ -Wert) an. Für höhere Ladungszahlen steigt die Coulomb-Barriere und die für deren Überwindung erforderliche Temperatur. In der Entwicklung eines Sterns werden nacheinander die leichtesten Elemente verbraucht und auch die Experimente zur kontrollierten Kernfusion konzentrieren sich auf  $Z = 1$ . Weitere wichtige Beispiele für den Tunneleffekt sind die kalte Emission von Elektronen aus einem Metall in einem elektrischen Feld und das Tunneln zwischen zwei durch eine Isolatorschicht getrennten Metallen, wozu auch der Josephson-Effekt, nämlich das Tunneln von Cooper-Paaren in Supraleitern, gehört.

### 3.4 Potentialtopf

Wir wollen nun die *gebundenen Zustände* des Potentialtopfes

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

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

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

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

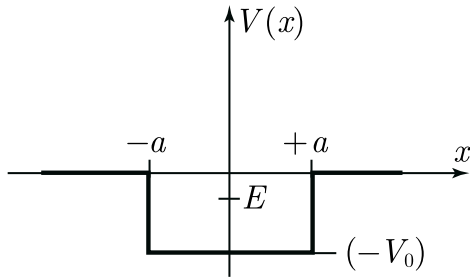


Abb. 3.12. Potentialtopf

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

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

liegen, haben wir

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

und

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

Um die Normierbarkeit der Wellenfunktion zu gewährleisten, ist für  $|x| > a$  aus den beiden Fundamentallösungen  $e^{\pm\kappa x}$  jeweils diejenige auszuwählen, die exponentiell abfällt. Innerhalb des Topfes sind die Lösungen oszillierend:  $\cos qx$ ,  $\sin qx$  – und eventuell auch Linearkombinationen dieser beiden Fundamentallösungen. Wegen der Spiegelungssymmetrie des Potentials (3.77) liegt es jedoch nahe, nach rein geraden

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

und ungeraden

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

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

### 3.4.1 Gerade Symmetrie

Hier lauten die Stetigkeitsbedingungen

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

die nach Division

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

ergeben oder ausgeschrieben

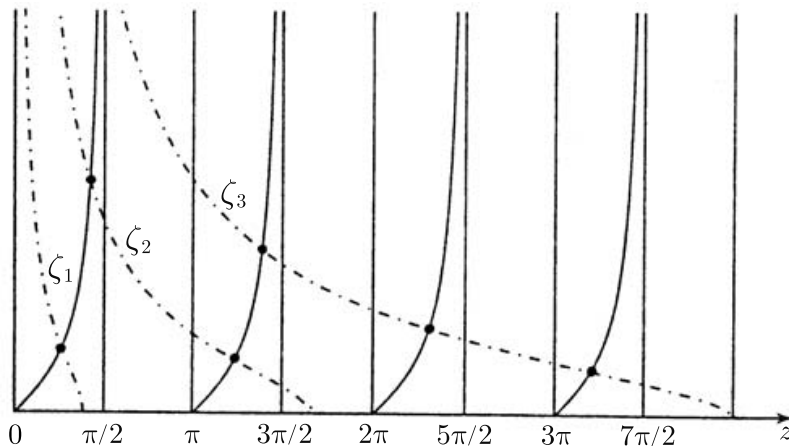
$$\operatorname{tg} qa = \frac{[\zeta^2 - (qa)^2]^{1/2}}{qa}, \quad (3.84')$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

### 3.4.2 Ungerade Symmetrie

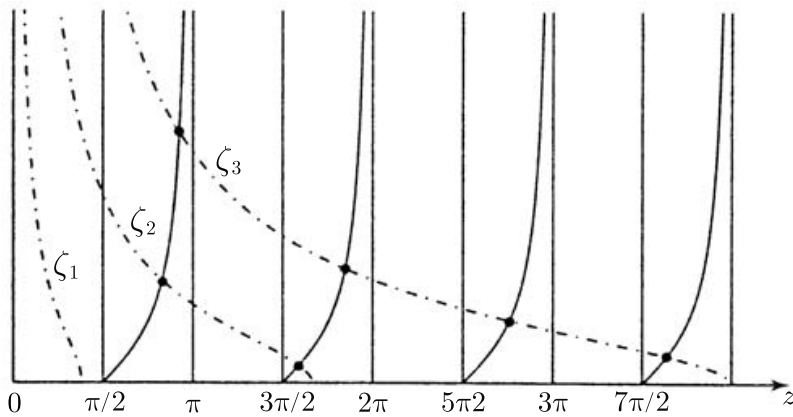
Die Stetigkeitsbedingungen lauten nun:

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

und nach Division

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

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



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

Wenn  $\zeta$  im Intervall

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

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

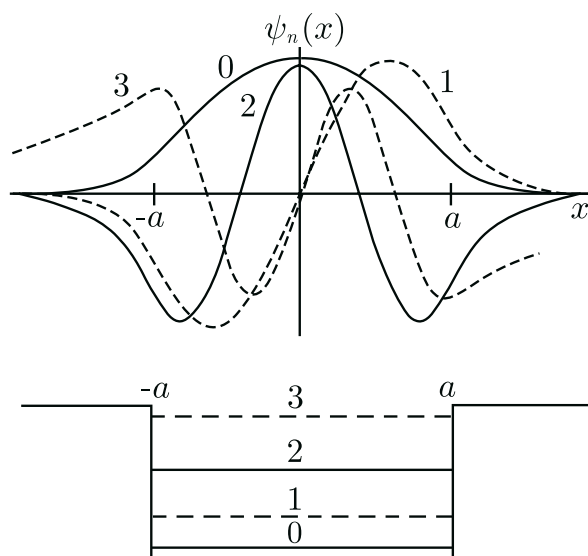
$$2mV_0a^2/\hbar^2 > \pi^2/4 \quad (3.91)$$

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

**Tabelle 3.2.** Zustände, Wellenzahl, Symmetrie und Anzahl der Knoten

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

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



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

Schließlich betrachten wir noch den Grenzübergang zum *unendlich tiefen Potentialtopf*,  $V_0 \rightarrow \infty$ . Es geht dann  $\zeta \rightarrow \infty$  und die Lösungen von (3.84') und (3.89) (Schnittpunkte in Abb. 3.13 und 3.14) verschieben sich zu den Asymptoten von  $\operatorname{tg} qa$  und  $\operatorname{ctg} qa$ . Dann sind die geraden Zustände

$$\varphi_q(x) = \Theta(a - |x|) \cos qx \quad \text{mit} \quad qa = (s + \frac{1}{2})\pi, \quad s = 0, 1, 2, \dots \quad (3.92)$$

und die ungeraden

$$\varphi_q(x) = \Theta(a - |x|) \sin qx \quad \text{mit} \quad qa = s\pi, \quad s = 1, 2, \dots \quad (3.93)$$

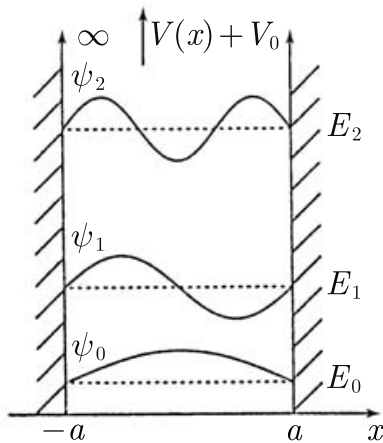
Die beiden Lösungen erfüllen die in (3.58) gefundene allgemeine Randbedingung  $\psi(\text{Schwelle}) = 0$ . Normiert können sie auch in der Form

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin(x + a)k_n \quad \text{mit} \quad k_n = \frac{(n + 1)\pi}{2a}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.94a)$$

und zugehöriger Energie

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{2a} \right)^2 (n + 1)^2 \quad (3.94b)$$

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



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

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



## 3.5 Symmetrieeigenschaften

### 3.5.1 Parität

Der Paritätsoperator (Spiegelungsoperator)  $P$  ist durch

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

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

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

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

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

d. h.  $P$  und  $H$  kommutieren, so daß

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

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

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

dann folgt nach Anwendung von  $P$

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

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

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

ebenfalls Eigenfunktionen von  $H$  mit Eigenwert  $E$  sind. Da

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

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

### 3.5.2 Konjugation

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

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

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

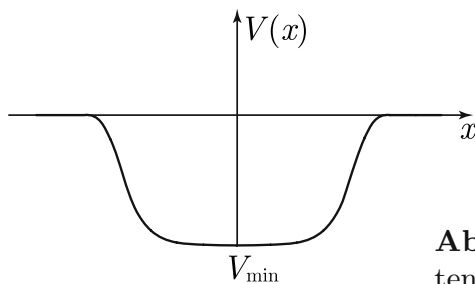
## 3.6 Allgemeine Diskussion der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

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

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

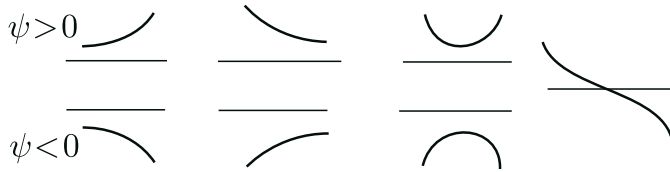
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi(x) . \quad (3.102)$$

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



**Abb. 3.17.** Symmetrisches kurzreichweitiges Potential

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



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

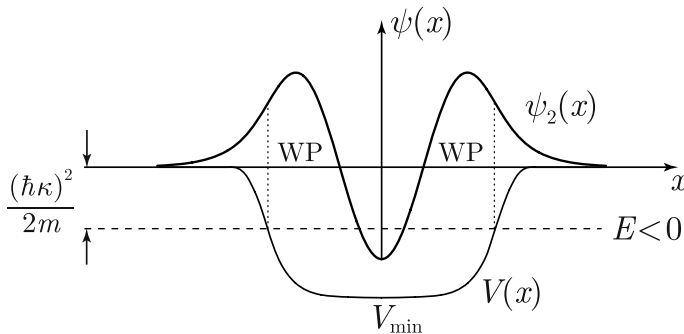
$V(x) - E < 0$ . Hier ist das Vorzeichen von  $\psi''$  zu  $\psi$  entgegengesetzt, und die Wellenfunktion  $\psi$  ist konkav zur  $x$ -Achse (Abb. 3.18b).



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

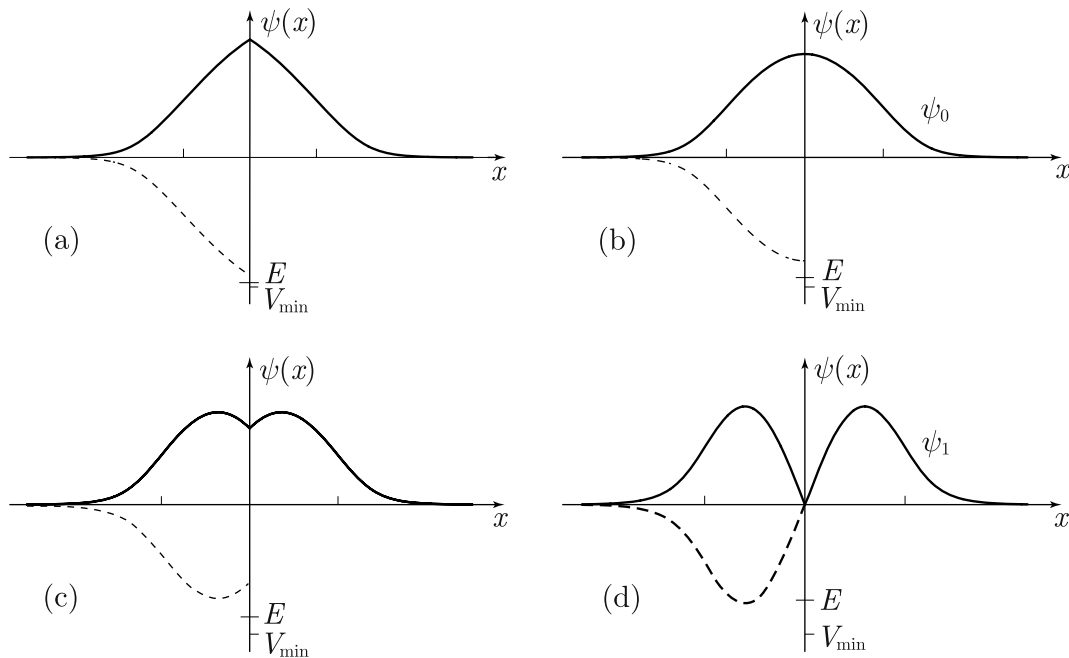
Aus den Elementen von Abb. 3.18a und 3.18b setzen sich die Lösungen der Schrödinger-Gleichung stetig und stetig differenzierbar zusammen. Betrachten wir nun das Potential aus Abb. 3.17 und die möglichen Lösungen der Schrödinger-Gleichung (3.102) für verschiedene Werte von  $E$ .

- I.  $E < V_{\min}$ . Dann wäre überall der Fall  $V(x) - E > 0$  realisiert und die Lösung würde im Unendlichen divergieren. Für  $E < V_{\min}$  gibt es deshalb keine akzeptable Lösung.
- II.  $V_{\min} < E < 0$ . Hier sind wir im Bereich der Bindungszustände. Einen typischen derartigen Bindungszustand haben wir in Abb. 3.19 gezeichnet. Die horizontale Gerade  $E$  schneidet das Potential an den Wendepunkten WP (punktierte Vertikale). Außerhalb der Wendepunkte ist die Lösung von der  $x$ -Achse weggekrümmt, innerhalb der Wendepunkte ist die Lösung zur  $x$ -Achse gekrümmt. Ganz grob betrachtet, hat die Lösung



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

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



**Abb. 3.20a–d.** Konstruktion der Bindungszustände für stetiges, symmetrisches Potential für zunehmende Energie  $E$ . Die Markierungen auf der  $x$ -Achse geben die Position der Wendepunkte an

einen gebundenen Zustand. Dieser ist symmetrisch. Erhöht man ausgehend vom Wert  $E$  aus Abb. 3.20b die Energie weiter, dann kommt man zu Abb. 3.20c. Die Wellenfunktion im Innenbereich wurde so stark nach unten gekrümmt, daß die Ableitungen der beiden durchgezogenen Zweige links und rechts verschieden sind. Dies ist keine zulässige Wellenfunktion. Wenn das Potential genügend stark ist, kann bei weiterer Vergrößerung von  $E$  schließlich die Situation Abb. 3.20d erreicht werden, wo  $\psi$  am Ursprung verschwindet und die gestrichelte Kurve mit der rechts zusammen eine stetig differenzierbare Lösung gibt. Dies ist der erste angeregte Zustand mit einem Knoten. Es ist klar, daß bei zu schwachem Potential ein derartiger Zustand nicht vorliegt. Bei starkem Potential kann es auch noch weitere Zustände geben, bei denen abwechselnd feste und gestrichelte Lösungsarme zusammenpassen.<sup>5</sup>

Wir können diese Überlegungen wie folgt zusammenfassen:

- i) Es gibt mindestens einen gebundenen Zustand  $\psi_0$ , dieser hat keine Nullstelle.
- ii) Das Spektrum der Bindungszustände ist diskret.
- iii) Die Bindungszustände sind nicht entartet.
- iv) Sofern das Potential mehrere Bindungszustände besitzt, sind diese mit zunehmender Energie abwechselnd symmetrisch und antisymmetrisch. Der Zustand  $\psi_n$ ,  $n = 0, 1, \dots$  hat  $n$  Knoten.

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

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

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

$$\psi_{\text{I}} = e^{ikx} + R e^{-ikx} \quad (3.103a)$$

und rechts als

$$\psi_{\text{II}} = T e^{ikx} \quad (3.103b)$$

schreiben. Im Potentialbereich ist die Lösung komplizierter, die effektive Wellenzahl ist dort größer als  $k$ . Da wir zwei Konstanten  $R$  und  $T$  zur Verfügung haben, ist es aber für jedes  $k$  möglich, zu erreichen, daß die

<sup>5</sup> Für das Potential aus Abb. 3.17 ist dies die Lösung in Abb. 3.19 und noch eine weitere mit 3 Knoten.

von  $\psi_{\text{I}}$  und  $\psi_{\text{II}}$  sich ergebenden Lösungen bei  $x = 0$  stetig differenzierbar ineinander übergehen.

Die Energie dieser Streulösung ist  $E = (\hbar k)^2/2m$ . Wenn wir schließlich beachten, daß die Spiegelung der durch (3.103a,b) dargestellten Lösung eine weitere Lösung ergibt, können wir zusammenfassen: Zu jedem  $E > 0$  gibt es zwei stationäre Zustände.

Im allgemeinen ist die Reflexionsamplitude  $R \neq 0$ . Nur für spezielle Potentiale ist  $R = 0$  für alle  $k$ . Diese reflexionslosen Potentiale haben einen engen Zusammenhang mit den Solitonen der klassischen Mechanik (siehe Aufgabe 3.6 und Abschn. 19.2.1). Im Fall von Resonanzen kann sich für spezielle  $k$ -Werte  $R \rightarrow 0$  ergeben. Ein Wellenpaket, das eine Überlagerung von vielen  $k$ -Werten darstellt, wird aber auch in diesem Bereich noch teilweise reflektiert.

### 3.7 Potentialtopf, Resonanzen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

und einer reflektierten Welle

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

Rechts vom Potentialtopf haben wir die durchgehende Welle

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

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

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

Deshalb ist der *Transmissionskoeffizient*

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

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

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

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

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

gilt.

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

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

Das ist gleichbedeutend mit Energiewerten

$$E_R = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - V_0 = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} - V_0 , \quad (3.111)$$

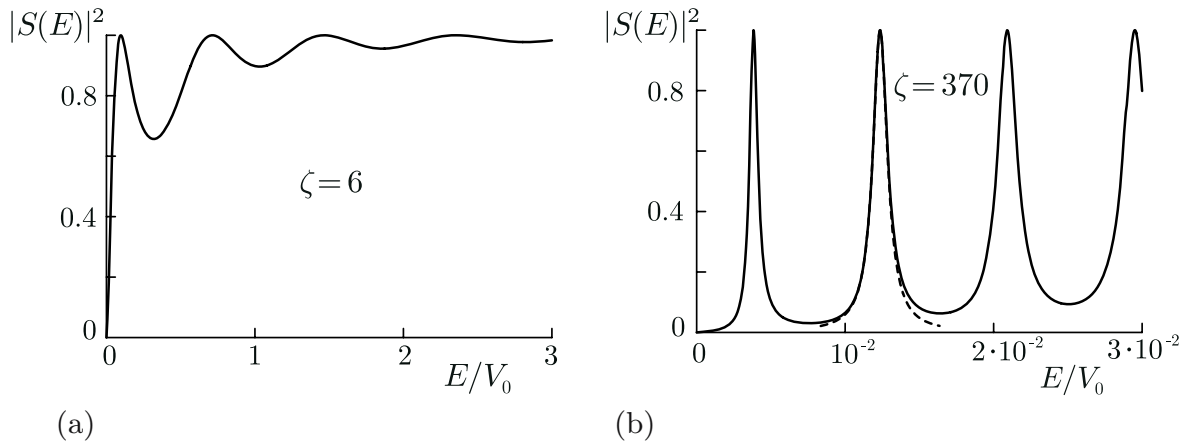
wobei  $n$  ganzzahlig und so groß ist, daß  $E_R > 0$  gilt. Für Teilchen mit dieser Einfallenergie ist das Potential vollkommen durchlässig. Minima des Transmissionskoeffizienten finden sich näherungsweise bei  $2qa = (2n+1)\pi/2$ , denn hier ist  $\sin^2(2qa) = 1$ . Sie liegen daher ungefähr auf der Kurve

$$\left[1 + \frac{1}{4(E/V_0)(1 + E/V_0)}\right]^{-1} = \frac{4(E/V_0)(1 + E/V_0)}{1 + 4(E/V_0)(1 + E/V_0)} .$$

Erinnern wir uns an den unendlich tiefen Potentialtopf aus Abschn. 3.4. Vergleich von (3.110) und (3.111) mit (3.94b) und (3.86) zeigt, daß die Energien

der Maxima des Transmissionskoeffizienten mit den Energieeigenwerten des unendlich tiefen Potentialtopfes zusammenfallen. Für einen tiefen Topf, d. h.  $\zeta \gg 1$ , und  $E \ll V_0$  sind die Maxima und Minima stark ausgeprägt. Die Maxima des Transmissionskoeffizienten bezeichnet man als *Resonanzen*. Anschaulich kann die Resonanzsituation mit unserer Kenntnis der Reflexion an einer Stufe folgendermaßen verstanden werden: Die von links einfallende Welle  $\psi_{\text{ein}}$  dringt unter Änderung ihres Wellenvektors und ihrer Amplitude in das Potential ein und wird bei  $x = +a$  reflektiert. Wegen  $4aq = 2\pi n$  sind einfallende und reflektierte Welle in Phase, während die bei  $-a$  reflektierte Welle einen Phasensprung  $\pi$  ( $R < 0$ , siehe Bemerkung 4 auf Seite 61) erfährt. Also sind die bei  $-a$  reflektierte Welle und die bei  $a$  immer wieder reflektierten Wellen außer Phase und interferieren destruktiv.

In Abb. 3.21 haben wir  $|S(E)|^2$  als Funktion von  $E$  für zwei Werte der Stärke  $\zeta$  dargestellt. Man sieht aus der Abbildung und (3.108), daß für große  $\zeta$  die Resonanzen schmaler oder „schärfer“ werden. Die  $n$ -Werte der Resonanzen nach (3.110) und (3.111) sind für  $\zeta = 6$ ,  $n = 4, 5, \dots$  und für das stärkere Potential  $\zeta = 370$ ,  $n = 236, 237, \dots$ . Wir merken schon an dieser Stelle an, daß für Potentiale der Art Abb. 3.26 die Resonanzen noch ausgeprägter sind. Diese werden uns bei der Streuung in Kap. 18 wiederbegegnen.



**Abb. 3.21.** Transmissionskoeffizient  $|S(E)|^2$  für Potentialtopf für (a) Potentialstärke  $\zeta = 6$  und (b)  $\zeta = 370$ . Volle Kurve  $|S(E)|^2$  aus (3.108), punktiert Lorentz-Kurve (3.120)

### 3.7.1 Analytische Eigenschaften des Transmissionskoeffizienten

Wenden wir uns nun den Eigenschaften von  $S(E)$  in der komplexen  $E$ -Ebene zu. Um die Pole von  $S(E)$  zu finden, müssen wir den Nenner Null setzen, was zu der Bedingung  $\cos 2qa = (i/2)(q/k + k/q) \sin 2qa$  führt. Mit der Identität  $\text{ctg}(2qa) = (\text{ctg } qa - \text{tg } qa)/2$  ergibt sich die Polbedingung

$$\text{ctg } qa - \text{tg } qa = \frac{ik}{q} + \frac{iq}{k}. \quad (3.112)$$



Diese Gleichung ist von der Gestalt  $f - f^{-1} = g - g^{-1}$ , und ist genau dann erfüllt, wenn entweder

$$\operatorname{tg} qa = -\frac{ik}{q} \quad \text{oder} \quad \operatorname{ctg} qa = \frac{ik}{q} \quad (3.113)$$

ist.

Für  $E > 0$ , d. h. für reelle  $k$  und  $q$ , gibt es keine Lösungen von (3.113). Ist  $E < -V_0$ , und sind somit  $k$  und  $q$  beide rein imaginär, gibt es ebenfalls keine Lösungen. Es bleibt die Region  $-V_0 < E < 0$ , in der  $k$  imaginär und  $q$  reell ist. Mit  $E = |E|e^{i\varphi}$ ,  $\sqrt{E} = |E|^{1/2}e^{i\varphi/2}$ , ergibt sich für  $E < 0$ , d. h.  $\varphi = \pi$ ,

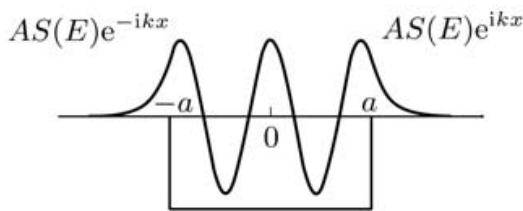
$$k = i \frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar} .$$

Deshalb nehmen die Gleichungen (3.113) die Form

$$\operatorname{tg} qa = \frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar q} \quad \text{und} \quad \operatorname{ctg} qa = -\frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar q}$$

an, die wir bereits vom Potentialtopf (3.84) und (3.89) als Bedingungen für die Energieeigenwerte der geraden und ungeraden Bindungszustände kennen.

$S(E)$  hat also Pole an den Stellen der Bindungszustände  $E_b$  des Potentialtopfes, wird dort also unendlich. Auch für diese Eigenschaft von  $S(E)$  gibt es eine anschauliche Deutung: Wegen der rein imaginären Wellenzahl  $k$  muß für negative Energie die Amplitude  $A$  der einlaufenden Welle 0 werden, sonst wäre  $\psi_{\text{ein}}$  divergent für  $x \rightarrow -\infty$ . Weil aber  $S(E_b) = \infty$  ist, hat man für die Energie  $E_b$  dennoch eine „reflektierte“ Welle für  $x < -a$  und eine „durchgehende“ Welle für  $x > a$ , welche nun wegen des imaginären  $k$  exponentiell abfallen. Im Bereich des Potentials ist dann auch ohne einlaufende Welle  $\psi_{\text{ein}}$  eine endliche Wellenfunktion vorhanden, die den betreffenden Bindungszustand darstellt (siehe Abb. 3.22).



**Abb. 3.22.** Wellenfunktion eines Bindungszustandes: Für  $E \rightarrow E_b$  derart, daß für  $A \rightarrow 0$ ,  $AS(E)$  endlich bleibt, erhält man die Bindungszustände an den Polstellen von  $S(E)$  längs der negativen reellen Achse

Betrachten wir nun  $S(E)$  in der Nähe der Resonanzen  $E_R$ :

$$S(E)e^{2ika} = \frac{1}{\cos 2qa} \frac{1}{1 - (i/2)((q/k) + (k/q)) \operatorname{tg} 2qa} . \quad (3.114)$$

An den Resonanzen  $E_R$  ist  $2qa = n\pi$  und deshalb

$$\cos 2qa|_{E_R} = (-1)^n; \quad \operatorname{tg} 2qa|_{E_R} = 0 .$$

Die Taylor-Entwicklung des Nenners nach  $E - E_R$  führt auf

$$\frac{1}{2} \left( \frac{q}{k} + \frac{k}{q} \right) \operatorname{tg} 2qa = \frac{2}{\Gamma} (E - E_R) + \dots , \quad (3.115)$$

wobei  $\Gamma$  durch

$$\frac{2}{\Gamma} = \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{q}{k} + \frac{k}{q} \right) \frac{d(2qa)}{dE} \right]_{E_R} \quad (3.116)$$

bestimmt ist. Einsetzen von  $q$  und  $k$  gibt

$$\frac{2}{\Gamma} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m} a}{\hbar} \frac{2E_R + V_0}{\sqrt{E_R}(E_R + V_0)} . \quad (3.117)$$

Für einen sehr tiefen Topf ( $V_0 \gg E_R$ ) folgt schließlich

$$\frac{2}{\Gamma} \approx \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2mV_0} a}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{V_0 E_R}} = \frac{a}{v_R \hbar} , \quad (3.118)$$

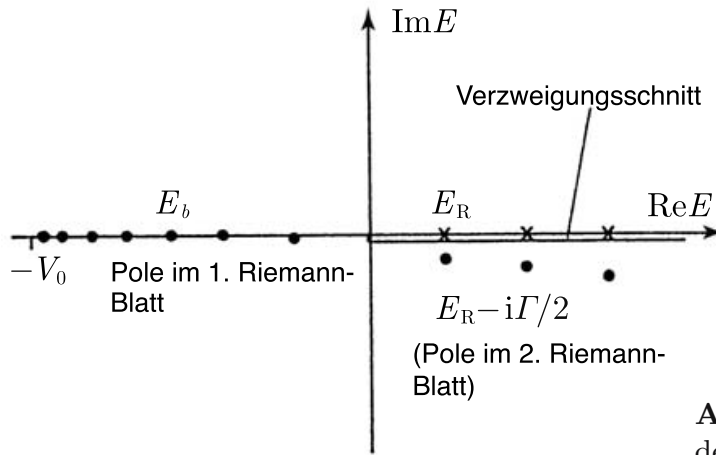
wobei  $v_R = \sqrt{2E_R/m}$  die Einfallsgeschwindigkeit bei der Resonanzenergie ist. Man erkennt, daß  $\Gamma$  sehr klein werden kann, falls  $|E_R| \ll V_0$  und  $\zeta \gg 1$  (Gl. (3.78)) ist. Wir haben somit folgende Darstellung von  $S(E)$  in der Umgebung der Resonanzen gewonnen:

$$S(E)e^{2ika} = (-1)^n \frac{i\Gamma/2}{E - E_R + i\Gamma/2} . \quad (3.119)$$

Die Durchgangsamplitude  $S(E)$  hat Pole bei den komplexen Energiewerten

$$E = E_R - i\frac{\Gamma}{2} .$$

Weil auf Grund unserer Festlegung von  $\sqrt{E}$  die komplexe Ebene längs der positiven reellen Achse einen Verzweigungsschnitt besitzt, d. h.  $\sqrt{E}$  beim Übergang von oberhalb der positiven reellen Achse nach unterhalb unstetig ist ( $\sqrt{E} = |E|^{1/2}$  für  $E = |E|$ , aber  $\sqrt{E} = -|E|^{1/2}$  für  $E = |E|e^{2\pi i}$ ), besitzt auch  $S(E)$  als Funktion von  $\sqrt{E}$  diesen Verzweigungsschnitt längs der positiven reellen Achse. Die mit den Resonanzen zusammenhängenden Pole gehören zur analytischen Fortsetzung von  $S(E)$  in das zweite Riemannsche Blatt.



**Abb. 3.23.** Pole von  $S(E)$  in der komplexen Energieebene

Die analytischen Eigenschaften von  $S(E)$  sind in Abb. 3.23 zusammengefaßt.  $S(E)$  besitzt im 1. Riemannschen Blatt Pole bei den Bindungsenergien des Potentialtopfes und im 2. Riemannschen Blatt Pole bei den Energiewerten  $E_R - i\Gamma/2$ , die zu den Resonanzen auf der positiven reellen Achse führen. Die präzise Bestimmung der Pole von  $S(E)$ , durch Fortführung der Taylor-Entwicklung (3.115) in der komplexen Ebene zu höherer Ordnung, zeigt, daß der Realteil der Pole gegenüber  $E_R$  etwas nach links verschoben ist.

Nun kehren wir wieder zu reellen  $E$  zurück. In Resonanznähe ist mit (3.119) der Transmissionskoeffizient

$$|S(E)|^2 = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma/2)^2} . \tag{3.120}$$

Diese Funktion heißt *Lorentz-Kurve* oder *Breit-Wigner-Funktion*. Sie ist in Abb. 3.24 dargestellt. Der Vergleich mit der exakten Form in Abb. 3.21 zeigt, daß die Streuamplitude im Bereich der Resonanz sehr genau durch (3.120) dargestellt wird. Die Breite der Resonanz wird durch  $\Gamma$  bestimmt.  $S(E)$  läßt sich auch durch eine reelle Amplitude und Phase beschreiben:

$$S(E) = |S(E)| \exp\{i\delta(E) - 2ika\} . \tag{3.120'}$$

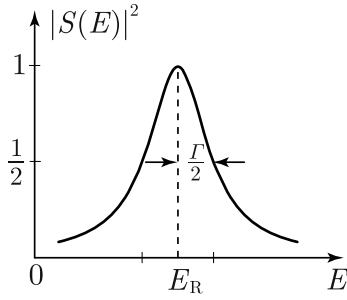
Dabei ist

$$\text{tg } \delta(E) = \frac{\text{Im}(S(E)e^{2ika})}{\text{Re}(S(E)e^{2ika})} = \frac{1}{2} \left( \frac{q}{k} + \frac{k}{q} \right) \text{tg}(2qa) , \tag{3.121}$$

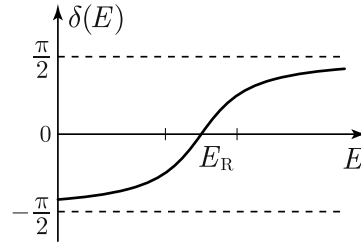
also nach (3.119) in Resonanznähe  $\text{tg } \delta(E) = \frac{2}{\Gamma}(E - E_R)$  und deshalb

$$\delta(E) = \text{arctg} \left[ \frac{2}{\Gamma}(E - E_R) \right] . \tag{3.122}$$

Die Größe  $\delta(E)$ , dargestellt in Abb. 3.25, gibt die Phasenverschiebung der durchgehenden gegenüber der einlaufenden Welle an



**Abb. 3.24.** Breit-Wigner-Funktion (3.120)



**Abb. 3.25.** Phasenverschiebung (3.122)

$$\psi_d(x = a) = |S(E)| \times e^{i\delta(E)} \times \psi_{\text{ein}}(x = -a) .$$

Amplitude und Phase zeigen also auch hier den in der Resonanznähe typischen Verlauf, wie er aus Phänomenen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik bekannt ist.

Aufgrund unserer früheren physikalischen Überlegungen ist klar, daß auch bei allgemeineren Potentialen Resonanzen auftreten, für die man dann in analoger Weise (3.119) und (3.122) herleiten kann. Wir wollen nun untersuchen, wie sich ein Teilchen, dessen Energie in der Nähe einer Resonanz liegt, unter dem Einfluß eines solchen Potentials verhält.

### 3.7.2 Bewegung eines Wellenpaketes in der Nähe einer Resonanz

Das auf das Potential einfallende Wellenpaket sei als Superposition ebener Wellen durch

$$\psi_{\text{ein}}(x, t) = \int_0^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} g(p) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (px - E(p)t) \right\} ; E(p) = p^2/2m \quad (3.123)$$

gegeben; (die Integration erfolgt lediglich von 0 bis  $\infty$ , da für  $x < -a$  nur nach rechts laufende ebene Wellen ( $p > 0$ ) überlagert werden sollen). Vorausgesetzt,  $g(p)$  hat ein Maximum an der Stelle  $p_0$  mit  $E(p_0) \approx E_R$ , folgt für die Geschwindigkeit und den Ort des Maximums von  $\psi_{\text{ein}}(x, t)$

$$v_0 = p_0/m , \quad x(t) = v_0 t . \quad (3.124)$$

Das durchgehende Wellenpaket hat dann nach (3.106d) und (3.120') die Gestalt ( $p = \hbar k$ )

$$\begin{aligned} \psi_d(x, t) = & \int_0^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} g(p) \\ & \times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (px - E(p)t - 2pa + \delta(E)\hbar) \right\} |S(E)| , \quad x > a . \end{aligned} \quad (3.125)$$

Den Schwerpunkt des Wellenpaketes erhalten wir nach Abschn. 2.10.1 aus der Stationarität der Phase:

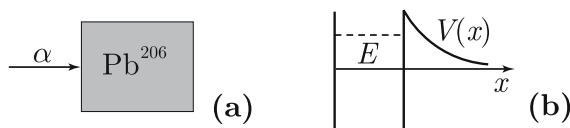
$$\begin{aligned} x(t) &= v_0 t + 2a - \frac{d}{dp} \delta(E) \hbar |_{p_0} \\ &= v_0 t + 2a - \hbar \frac{dE}{dp} \frac{d}{dE} \delta(E) |_{p_0} . \end{aligned} \quad (3.126)$$

Setzen wir ( $dE/dp|_{p_0} = v_0$ ) und (3.122) ein, folgt

$$x(t) = v_0 t + 2a - \frac{\hbar 2/\Gamma}{1 + \left[ \frac{2}{\Gamma} (E(p_0) - E_R) \right]^2} v_0 . \quad (3.127)$$

Aus den Beiträgen zu (3.127) können wir die Verweilzeit des Teilchens im Potentialtopf ablesen. Der erste Term entspricht der freien Bewegung ohne Potential. Der zweite Term entspricht dem unendlich raschen Durchgang durch das Potential, wie es für ein klassisches Teilchen in einem sehr tiefen Potential zutreffend wäre. Der letzte Term schließlich, dividiert durch  $v_0$ , gibt die Aufenthaltsdauer im Topf. Genau bei der Resonanz  $E(p_0) = E(p_R)$  ist sie  $2\hbar/\Gamma$ . Für scharfe Resonanzen, wie sie etwa für das Potential Abb. 3.26b auftreten, ist die Verweilzeit sehr groß, die Resonanz einem gebundenen Zustand ähnlich. Man bezeichnet deshalb  $2\hbar/\Gamma$  auch als Lebensdauer der Resonanz. Für den vorhin betrachteten Potentialtopf, für den die Resonanzen gar nicht so scharf sind, folgt aus (3.118) mit der „Geschwindigkeit im Inneren“  $v_i = \sqrt{2/m} (E_R + V_0)^{1/2}$ , daß das Teilchen etwa  $(v_i 2\hbar/\Gamma)/4a \approx (1/4) \sqrt{1 + V_0/E_R}$ -mal im Potentialbereich hin und her oszilliert, bevor es diesen wegen seiner positiven Energie schließlich wieder verläßt.

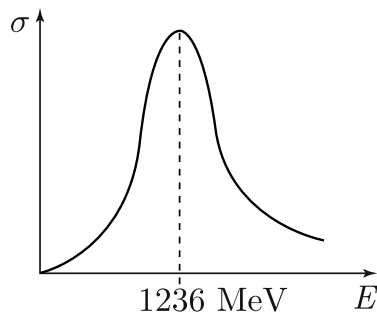
Gleichung (3.127) beschreibt das Maximum des Wellenpakets, wenn die Phase  $\delta(E)$  über die Ausdehnung des Pakets nicht zu stark variiert, also dann, wenn die Ausdehnung des Pakets klein im Vergleich zur Resonanz ist. Im interessanteren Fall, bei dem die Resonanz viel schärfer als das einfallende Wellenpaket  $g(p)$  ist, gibt (3.126) nur die mittlere Position rechts des Potentials an. Wegen der scharfen Resonanz wird das Paket sehr stark deformiert. Darauf gehen wir am Ende dieses Abschnitts ein. Vorher wollen wir, basierend auf den bisherigen Ergebnissen, einige physikalische Anwendungen diskutieren. Für derartige quantenmechanische Resonanzphänomene gibt es eine große Anzahl von Beispielen.



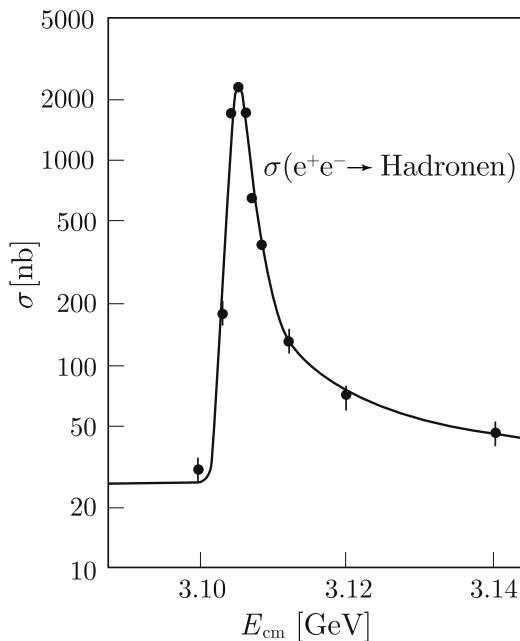
**Abb. 3.26.** (a) Einfang eines  $\alpha$ -Teilchens in  $\text{Pb}^{206}$ . (b) Potentialtopf + Coulomb-Barriere

In der *Kernphysik* entsteht z. B. beim Beschuß von  $\text{Pb}^{206}$ -Kernen mit  $\alpha$ -Teilchen der Energie  $E_\alpha = 5.4 \text{ MeV}$  das Element  $\text{Po}^{210}$ , das mit einer Halbwertszeit von 138 Tagen, entsprechend einer Breite  $\Gamma$  von  $3.8 \times 10^{-23} \text{ eV}$ , wieder durch  $\alpha$ -Emission zerfällt (Abb. 3.26).

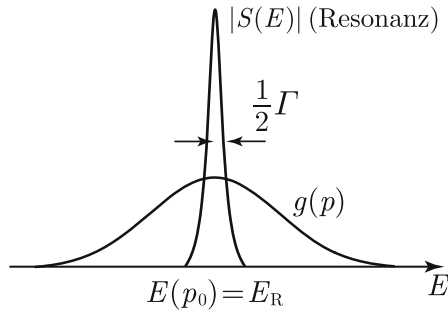
Resonanzen spielen auch in der *Elementarteilchenphysik* eine wichtige Rolle. Bei der Streuung von Pionen an Nukleonen  $\pi + N \rightarrow N^* \rightarrow \pi + N$  entspricht dem Maximum des Streuquerschnitts ein vorübergehender Bindungszustand der Breite  $\Gamma \approx 120 \text{ MeV}$  bzw. der Lebensdauer  $\tau \approx 0.5 \times 10^{-23} \text{ sec}$  (Abb. 3.27). Die Resonanz kann mit einem Elementarteilchen endlicher Lebensdauer identifiziert werden. Das  $J/\psi$ -Teilchen wurde als sehr scharfe Resonanz mit Masse  $3.1 \text{ GeV}$  bei den Elementarteilchenreaktionen  $p + p \rightarrow e^+ + e^- + X$  von Ting und  $e^+ + e^- \rightarrow \text{Hadronen}$  von Richter erstmals im Jahr 1974 entdeckt (Abb. 3.28). Hier handelt es sich um Orthocharmonium  $c\bar{c}$ , dem gebundenen Zustand von einem Quark und Antiquark mit der Quantenzahl „charm“.



**Abb. 3.27.** Resonanz im  $\pi$ -Meson-Nukleon-Streuquerschnitt (qualitativ)



**Abb. 3.28.** Der Streuquerschnitt für Hadronen-Produktion in der Elektron-Positron-Streuung als Funktion der Schwerpunktsenergie  $E_{\text{cm}}$  von  $e^-$  und  $e^+$ . Die Resonanz  $J/\psi$  stellt einen gebundenen Zustand von Quarks mit der Quantenzahl „charm“ dar



**Abb. 3.29.** Wellenpaket  $g(p)$  und scharfe Resonanz

Wir kehren nun nochmals zu (3.125) zurück und wollen nun die genaue Form des durchgehenden Wellenpakets bestimmen. Dabei setzen wir voraus, daß das Wellenpaket nur mit einer der auftretenden Resonanzen überlappt, daß die Breite dieser Resonanz  $\Gamma$  aber sehr viel schmaler als die Ausdehnung des Wellenpakets ist. Dann ist  $g(p)$  über dem Bereich der Ausdehnung der Resonanz faktisch konstant und wir können  $g(p)$  durch  $g(p_R)$  ersetzen (Abb. 3.29), wobei  $p_R = \sqrt{2mE_R}$ . Weiter setzen wir für  $S(E)$  die Breit-Wigner-Formel (3.119) ein:

$$\begin{aligned} \psi_d(x, t) &\approx \pm ig(p_R) \\ &\times \int_0^\infty \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (px - E(p)t - 2pa) \right\} \frac{\Gamma/2}{E - E_R + i\Gamma/2}. \end{aligned} \quad (3.128)$$

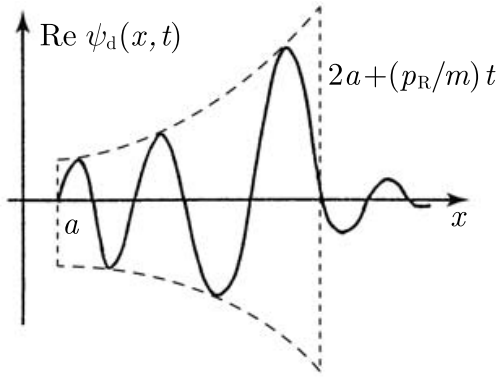
Wegen der Resonanzstruktur des zweiten Faktors im Integranden führen wir im übrigen Teil folgende Näherungen ein:

$$\begin{aligned} dp &= \frac{dp}{dE} dE = \frac{m}{p} dE \approx \frac{m}{p_R} dE \quad \text{und} \\ p &\cong p_R + \left. \frac{dp}{dE} \right|_{E_R} (E - E_R) = p_R + \frac{m}{p_R} (E - E_R), \end{aligned}$$

wobei  $v_R = p_R/m$ . Die Integration über die neue Variable  $E$  erstreckt sich dabei über ein Intervall um die Resonanzenergie, das ein Vielfaches von  $\Gamma$  beträgt. Weil der Nenner im Integranden aber mit  $|E - E_R|$  wächst und die Exponentialfunktion in großer Entfernung von  $E_R$  mit  $E$  stark oszilliert, dehnen wir aus mathematischer Bequemlichkeit, ohne einen zu großen Fehler zu machen, die Integration von  $-\infty$  bis  $+\infty$  aus. So bekommen wir schließlich:

$$\begin{aligned} \psi_d(x, t) &\approx \pm ig(p_R) \frac{\Gamma m}{4\pi\hbar p_R} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [p_R(x - 2a) - E_R t] \right\} \\ &\times \int_{-\infty}^\infty dE \frac{\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [(x - 2a)/v_R - t](E - E_R) \right\}}{E - E_R + i\Gamma/2}. \end{aligned}$$

Dieses Integral kann nun mit Hilfe des Residuensatzes ausgewertet werden mit dem Resultat



**Abb. 3.30.** Wellenpaket an einer Resonanz nach Durchgang durch das Potential; (---): exponentielle Einhüllende

$$\psi_d(x, t) \cong \begin{cases} 0 & \text{für } x > 2a + \frac{p_R}{m}t \\ \pm g(p_R) \frac{\Gamma m}{2\hbar p_R} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [p_R(x - 2a) - E_R t] \right\} \\ \quad \times \exp \left\{ -\frac{\Gamma}{2\hbar} \left[ t - \frac{m}{p_R}(x - 2a) \right] \right\} & \\ 0 & \text{für } x < 2a + \frac{p_R}{m}t \end{cases} . \quad (3.129)$$

Daß  $\psi_d$  nach (3.129) an der Stelle  $x = 2a + (p_R/m)t$  abrupt auf 0 abfällt, rührt von der Ausdehnung der Integration auf  $-\infty$  bis  $+\infty$  her. Der Realteil der Wellenfunktion ist in Abb. 3.30 dargestellt, sie ist gegenüber dem einfallenden Paket in charakteristischer Weise deformiert. Wir erinnern daran, daß  $\psi_d(x, t)$  – die durchgehende Wellenfunktion – auf  $x > a$  beschränkt ist. Nach (3.124) trifft das Maximum des einfallenden Wellenpakets zur Zeit  $t_{-a} = -a/v_R$  auf der linken Seite des Potentialbereichs ein. Der nichtoszillatorische Teil von  $\psi_d$  ist

$$\begin{aligned} \psi_d(x, t) \propto g(p_R) \frac{\Gamma}{2\hbar v_R} \exp \left\{ \frac{-\Gamma}{2\hbar} \left( t - t_{-a} - \frac{x - a}{v_R} \right) \right\} \\ \times \Theta((t - t_{-a})v_R - (x - a)) . \end{aligned} \quad (3.130)$$

Die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit rechts des Potentialtopfes ist durch

$$\begin{aligned} P_d(t) &= \int_a^\infty dx |\psi_d(x, t)|^2 \\ &= |g(p_R)|^2 \frac{\Gamma/\hbar}{4v_R} \left( 1 - \exp \left\{ \frac{-\Gamma}{\hbar} (t - t_{-a}) \right\} \right) . \end{aligned} \quad (3.131)$$

gegeben. Die Höhe der Wellenfront ist  $g(p_R)\Gamma/2\hbar v_R$ . Sie pflanzt sich zwar mit der Geschwindigkeit  $v_R$  fort, aber dennoch ist der Zuwachs der Aufenthaltswahrscheinlichkeit rechts nur proportional zu  $(1 - \exp\{-\Gamma(t - t_{-a})/\hbar\})$ , d. h. die Zerfallsrate des resonant gebundenen Teilchens ist  $\Gamma/\hbar$ . Eine Resonanz ist also ein „Fast-Bindungszustand“ des Potentials mit einer endlichen Lebensdauer  $\hbar/\Gamma$ ; seine Energieunschärfe ist  $\Delta E \approx \Gamma/2$ . Der Zusammenhang



zwischen Energie- und Zeitunschärfe eines Zustandes wird uns im folgenden Kapitel noch in einem allgemeineren Kontext begegnen.

### Literatur:

Die in diesem und späteren Kapiteln auftretenden speziellen Funktionen der mathematischen Physik sind unter anderem in folgenden Büchern behandelt:

Abramowitz M. and Stegun I. A., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications Inc., New York

Dennerly P. and Krzywicki A., *Mathematics for Physicists*, A Harper International Edition, New York, 1969

Madelung E., *Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers*, 7. Auflage, Springer, Berlin 1964

Smirnov W. I., *Lehrgang der höheren Mathematik*, I–V, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973

Sommerfeld A., *Vorlesungen über theoretische Physik, VI, Partielle Differentialgleichungen der Physik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966

Whittaker E. T. and Watson G. N., *A Course of Modern Analysis*, 4th ed., Cambridge at the University Press, 1963

### Aufgaben zu Kapitel 3

**3.1** Die Hermite-Polynome  $H_n(x)$  sind in (3.25) definiert.

(a) Zeigen Sie, daß  $e^{-t^2+2tx}$  erzeugende Funktion der Hermite-Polynome ist, d. h.

$$e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(x). \quad (*)$$

(b) Zeigen Sie durch Ableiten von (\*) die Gültigkeit der Rekursionsrelationen

$$H'_n(x) = 2n H_{n-1}(x)$$

und

$$H_{n+1}(x) = 2x H_n(x) - 2n H_{n-1}(x).$$

(c) Beweisen Sie die Vollständigkeitsrelation (3.30).

Anleitung: Drücken Sie  $H_n(x)$  und  $H_n(x')$  durch (3.25) aus und stellen Sie die Gauß-Funktionen durch ihre Fourier-Transformierte dar.

(d) Zeigen Sie, daß die Hermite-Polynome und damit die  $\psi_n$   $n$  Knoten (einfache reelle Nullstellen) im Endlichen besitzen.

Anleitung: Induktionsschluß, Satz von Rolle.

**3.2 (a)** Zeigen Sie, daß die kohärenten Zustände in der Form (3.37'') geschrieben werden können.

Anleitung: Verwenden Sie (2.47).

(b) Weisen Sie nach, daß

$$(\varphi_\alpha, \varphi_\beta) = e^{-\frac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\beta|^2) + \alpha^* \beta}$$

gilt.

(c) Beweisen Sie die Relation

$$\int \frac{d^2\alpha}{\pi} \varphi_\alpha(x) \varphi_\alpha^*(x') = \delta(x - x'),$$

wobei  $d^2\alpha \equiv d(\operatorname{Re}\alpha) d(\operatorname{Im}\alpha)$  ist.

**3.3** Der klassische Grenzfall des harmonischen Oszillators (s. Ende von Abschn. 3.1). Betrachten Sie den kohärenten Zustand  $\varphi_\alpha(x)$  für  $|\alpha| \gg 1$ .

(a) Zeigen Sie unter Benutzung der Stirling-Formel,

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad \text{für } n \gg 1,$$

daß der Betrag der Amplitude  $\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}$  für

$$n_0 = |\alpha|^2$$

maximal ist.

(b) Zeigen Sie, daß der Mittelwert  $\langle \hat{n} \rangle$  des Operators  $\hat{n}$  im Zustand  $\varphi_\alpha$  gleich  $n_0$  ist.

(c) Berechnen Sie  $\frac{\Delta n}{\langle \hat{n} \rangle}$ .

(d) Zeigen Sie, daß der Mittelwert der Energie in diesem Grenzfall

$$(\varphi_\alpha, H\varphi_\alpha) = \hbar\omega|\alpha|^2$$

ist. Vergleichen Sie dieses Ergebnis mit dem klassischen Resultat. Siehe E. Schrödinger, Zitat in Fußnote 4.

**3.4** In diesem Beispiel werden nichtnormierte und deshalb unphysikalische Lösungen des harmonischen Oszillators diskutiert.

(a) Ist  $e^{x^2/2x_0^2}$  Eigenfunktion des Operators  $\hat{n} = a^\dagger a$ ?

(b) Können Sie eine divergente Eigenfunktion von  $\hat{n}$  zum Eigenwert 0 angeben?

(c) Wieso treten diese unphysikalischen Lösungen bei der algebraischen Methode nicht auf?

**3.5** Der heutige Stand der Halbleitertechnik gestattet die Herstellung von Bauelementen, in denen sich die Elektronen in zwei Dimensionen (der  $(y, z)$ -Ebene etwa) frei bewegen können, während in der dritten Dimension ( $x$ -Achse) durch geeignete Materialschichtungen (man beherrscht sogar einatomige Monolagen) sehr schmale, hohe Potentialtöpfe erreicht werden können, die zu einer scharfen Quantisierung der Bewegung in dieser Richtung führen.

In dieser Aufgabe ist ein einzelner, unendlich hoher Potentialtopf (das gibt es fast) zu behandeln. Denken Sie sich die freie Bewegung in der  $(y, z)$ -Ebene absepariert und lösen Sie folgende Teilfragen:

(a) Bestimmen Sie die Eigenfunktionen und Energieeigenwerte für die Bewegung im unendlich hohen Potentialkasten

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

- (b) Zeigen Sie, daß das System der Eigenfunktionen vollständig ist.
- (c) Bestimmen Sie die Impulsverteilung für ein Teilchen, das sich im  $n$ -ten Energieeigenzustand befindet.

**3.6** Lösen Sie die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für das Potential

$$V(x) = -\hbar^2 / \left( ma^2 \cosh^2 \frac{x}{a} \right) .$$

Anleitung: Führen Sie  $y = \frac{x}{a}$  ein, machen Sie den Ansatz

$$\psi(y) = e^{iky} \varphi(y)$$

und substituieren Sie  $z = \tanh y$ . Die resultierende Gleichung kann durch einen Potenzreihenansatz in Verbindung mit einer Abbruchbedingung elementar gelöst werden. Diskutieren Sie die auftretenden Lösungen.

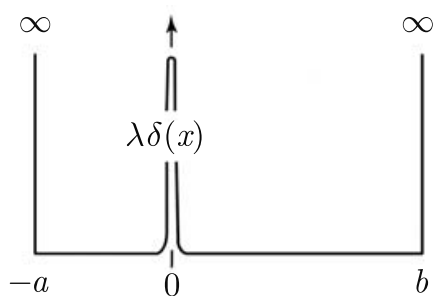
**3.7 (a)** Berechnen Sie den Bindungszustand und die Streuzustände für das eindimensionale Potential

$$V(x) = -\lambda \delta(x)$$

mit  $\lambda > 0$ .

(b) Beweisen Sie die Vollständigkeitsrelation für diese Zustände.

**3.8** Im Sinne der Einleitung zur Aufgabe 3.5 lassen sich auch sogenannte „Doppelheterostrukturen“ herstellen. Betrachten Sie als einfachste Realisierung einen unendlich hohen Potentialtopf, in dem sich eine  $\delta$ -Barriere befindet. (Siehe schematische Abbildung.)



- (a) Bestimmen Sie die normierten Eigenfunktionen und geben Sie eine Formel für die Energieeigenwerte an.
- (b) Diskutieren Sie die Grenzfälle  $\lambda \rightarrow 0$  und  $\lambda \rightarrow \infty$ .
- (c) Diskutieren Sie den Spezialfall  $a = b$ .

**3.9** Ein eindimensionales, schmales Gaußsches Wellenpaket wird an einer hohen Potentialbarriere  $V_0$  der Breite  $2a$  gestreut:

$$\frac{p_0^2}{2m} \ll V_0, \quad \frac{\Delta p}{p_0} \ll 1.$$

Berechnen Sie die Zeit  $t_D$ , die das Paket für das Durchdringen der Potentialbarriere benötigt.

Anleitung: Entwickeln Sie den Transmissionskoeffizienten in der Grenze

$$a\sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar \gg 1.$$

Ergebnis:  $t_D = \frac{\hbar}{\sqrt{V_0 E}}.$

**3.10** Berechnen Sie für ein allgemeines, eindimensionales Wellenpaket

$$\psi(x, t) = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} g(p) e^{i[p x - E(p)t + \hbar\alpha(p)]/\hbar},$$

dessen reelle Gewichtsfunktion  $g(p)$  symmetrisch um sein Maximum bei  $p_0$  sei und nur in einem Bereich  $|p - p_0| \lesssim \Delta p$  merklich von Null verschieden sei, die Mittelwerte  $\langle p \rangle$ ,  $\langle p^2 \rangle$ ,  $\langle x \rangle$  und  $\langle x^2 \rangle$ . Es ist günstig, die Berechnung der Ortsunschärfe in der Impulsdarstellung durchzuführen.

**3.11 (a)** Berechnen Sie  $(\psi_m, x\psi_n)$  und  $(\psi_m, p\psi_n)$  für den linearen harmonischen Oszillator.

(b) Berechnen Sie  $(\psi_m, p^2\psi_n)$  und  $\Delta p$  für den linearen harmonischen Oszillator.

**3.12** Wie lauten die Energieniveaus und die Eigenfunktionen für ein Potential der Form

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x \leq 0 \\ \frac{m\omega^2 x^2}{2} & x > 0 \end{cases} ?$$

**3.13** Berechnen Sie den Transmissionskoeffizienten für die Potentialbarriere

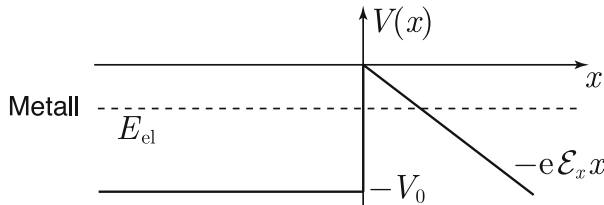
$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{für } |x| \leq a \\ 0 & \text{für } |x| > a, \end{cases}$$

wenn die Energie  $E$  die Höhe der Barriere  $V_0$  übersteigt. Zeichnen Sie den Transmissionskoeffizienten als Funktion von  $E/V_0$  (bis  $E/V_0 = 3$ ) für  $\sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2} = 0.75$ .

**3.14** Führen Sie die auf (3.74) führende Integration und Entwicklung durch.

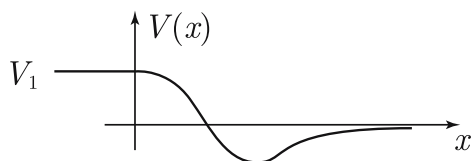
**3.15** Finden Sie mit Hilfe der Unschärferelation eine Abschätzung für die Grundzustandsenergie eines Teilchens (Masse  $m$ ), das sich im Potential  $V(x) = cx^4$  befindet.

**3.16** Berechnen Sie mit der in (3.73) angegebenen Näherungsformel den Transmissionskoeffizienten für Elektronen aus einem Metall unter der Wirkung eines großen elektrischen Feldes  $\mathcal{E}_x$  („Kalte Emission“ bzw. „Feldemission“). Verwenden Sie das in der Abbildung dargestellte Potential  $V(x) = -e\mathcal{E}_x x = e_0\mathcal{E}_x x$ .



Berechnen Sie den Wert des Transmissionskoeffizienten für  $E_{el} = -4.5 \text{ eV}$  und für Felder  $\mathcal{E}_x = -5 \times 10^6 \text{ V/cm}$  bzw.  $-10^7 \text{ V/cm}$  bzw.  $-5 \times 10^7 \text{ V/cm}$ . (Anmerkung: Diese Rechnung spielt auch eine Rolle bei der Herleitung der Strom-Spannungs-Charakteristik einer Schottky-Diode in der Halbleiterphysik.)

**3.17** Gegeben sei ein Potential  $V(x)$  der in der Abbildung dargestellten Form. Erklären Sie qualitativ, warum jeder Energieeigenwert  $E$  mit  $0 < E < V_1$  zulässig ist.



**3.18** Ein Teilchen der Masse  $m$  bewegt sich im Potential

$$V(x) = -\lambda\delta(x - a) - \lambda\delta(x + a), \quad \lambda > 0. \tag{*}$$

(a) Geben Sie die (transzendenten) Gleichungen für die beiden Bindungszustände des Systems an und schätzen Sie die Differenz der beiden Energieniveaus für großes  $a$  ab.

(b) Berechnen Sie den Transmissionskoeffizienten für das Potential (\*) für  $\lambda < 0$ .

**3.19** Bestimmen Sie die Durchgangsamplitude  $S(E)$  für das eindimensionale anziehende  $\delta$ -Potential:  $V(x) = -\lambda\delta(x)$ . Bestimmen Sie die Pole von  $S(E)$  und diskutieren Sie ihre physikalische Bedeutung.

**3.20** Berechnen Sie den Transmissionskoeffizienten  $S(E)$  für die Streuung am Potential

$$V(x) = -V_0\Theta(a - |x|) + \lambda(\delta(x - a) + \delta(x + a)),$$

mit  $\lambda \geq 0$  und der Stufenfunktion  $\Theta(x)$ . (Die  $\delta$ -Zacken simulieren Coulombbarrieren in realistischen Problemen.) Untersuchen Sie die Änderung der Form der Resonanzen im Vergleich mit dem Fall  $\lambda = 0$  und diskutieren Sie  $|\lambda/V_0| \rightarrow \infty$ .

## 4. Unschärferelation

### 4.1 Heisenbergsche Unschärferelation

#### 4.1.1 Schwarzsche Ungleichung

**Satz 1.** Für das Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen gilt die *Schwarzsche Ungleichung*

$$|(\varphi, \psi)|^2 \leq (\varphi, \varphi)(\psi, \psi) . \quad (4.1)$$

*Beweis:*

- i) Für  $\varphi = 0$  ist die Ungleichung offensichtlich erfüllt.
- ii) Für  $\varphi \neq 0$  zerlegen wir  $\psi$  in einen Anteil parallel zu  $\varphi$  und einen Anteil senkrecht zu  $\varphi$ :  $\psi = z\varphi + \chi$  mit  $(\varphi, \chi) = 0$ . Dann folgt  $(\varphi, \psi) = z(\varphi, \varphi)$  und somit für den Proportionalitätsfaktor  $z = (\varphi, \psi)/(\varphi, \varphi)$ . Weiter ist

$$(\psi, \psi) = (z\varphi + \chi, z\varphi + \chi) = z^*z(\varphi, \varphi) + (\chi, \chi) \geq z^*z(\varphi, \varphi) .$$

Einsetzen von  $z$  ergibt

$$(\psi, \psi) \geq \frac{|(\varphi, \psi)|^2}{(\varphi, \varphi)} . \quad \text{q.e.d.}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur für  $\chi = 0$ , d. h. für  $\psi = z\varphi$ .

#### 4.1.2 Allgemeine Unschärferelationen

Gegeben seien zwei hermitesche Operatoren  $H_1$  und  $H_2$  und ein beliebiger Zustand  $\psi$ . Wir definieren die Operatoren  $\hat{H}_i$ , indem wir von  $H_i$  den Mittelwert im Zustand  $\psi$  abziehen

$$\hat{H}_i = H_i - \langle H_i \rangle = H_i - (\psi, H_i \psi) , \quad (4.2)$$

und setzen  $\hat{H}_1\psi$  und  $\hat{H}_2\psi$  in die Schwarzsche Ungleichung (4.1) ein:

$$(\hat{H}_1\psi, \hat{H}_1\psi)(\hat{H}_2\psi, \hat{H}_2\psi) \geq |(\hat{H}_1\psi, \hat{H}_2\psi)|^2 . \quad (4.1')$$

Unter Verwendung der Hermitezität erhalten wir

$$(\psi, \hat{H}_1^2 \psi)(\psi, \hat{H}_2^2 \psi) \geq |(\psi, \hat{H}_1 \hat{H}_2 \psi)|^2 . \quad (4.3)$$

Mittels des Antikommutators

$$\{A, B\} = AB + BA \quad (4.4)$$

zerlegen wir das Produkt  $\hat{H}_1 \hat{H}_2$  in einen hermiteschen und einen antihermiteschen Anteil

$$\hat{H}_1 \hat{H}_2 = \frac{1}{2} \{\hat{H}_1, \hat{H}_2\} + \frac{1}{2} [\hat{H}_1, \hat{H}_2] , \quad \text{wobei}$$

$$\{\hat{H}_1, \hat{H}_2\}^\dagger = \{\hat{H}_1, \hat{H}_2\}$$

hermitesch und

$$[\hat{H}_1, \hat{H}_2]^\dagger = -[\hat{H}_1, \hat{H}_2]$$

antihermitesch ist. Der Mittelwert eines hermiteschen Operators ist reell, der eines antihermiteschen Operators rein imaginär. Die Zerlegung eines Operators in einen hermiteschen und einen antihermiteschen bedeutet für den Mittelwert eine Zerlegung in Real- und Imaginärteil:

$$|(\psi, \hat{H}_1 \hat{H}_2 \psi)|^2 = \frac{1}{4} (\psi, \{\hat{H}_1, \hat{H}_2\} \psi)^2 + \frac{1}{4} |(\psi, [\hat{H}_1, \hat{H}_2] \psi)|^2 . \quad (4.5)$$

Da die Mittelwerte  $\langle H_i \rangle$  gewöhnliche Zahlen sind, gilt

$$[\hat{H}_1, \hat{H}_2] = [H_1, H_2] ,$$

und somit folgt aus (4.5)

$$|(\psi, \hat{H}_1 \hat{H}_2 \psi)|^2 \geq \frac{1}{4} |(\psi, [H_1, H_2] \psi)|^2 . \quad (4.6)$$

Die Unschärfe  $\Delta A$  ist als positive Quadratwurzel des Schwankungsquadrates

$$(\Delta A)^2 = (\psi, (A - \langle A \rangle)^2 \psi) \quad (4.7)$$

definiert. Somit erhalten wir aus (4.3) und (4.6) für das Produkt der Unschärfen

$$\Delta H_1 \Delta H_2 \geq \frac{1}{2} | \langle [H_1, H_2] \rangle | . \quad (4.8)$$

Diese Ungleichung stellt die allgemeine Formulierung der *Heisenbergschen Unschärferelation* für nicht-kommutierende Operatoren dar. Ein wichtiger Spezialfall von (4.8) ist die Orts-Impuls-Unschärferelation

$$H_1 = x_i, \quad H_2 = p_j$$

$$\Delta x_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij} . \quad (4.9)$$



**Anmerkung:** Unter welcher Bedingung erreicht das Produkt der Schwankungsquadrate das Minimum?

In der Schwarzischen Ungleichung (4.1') gilt das Gleichheitszeichen, wenn

$$\hat{H}_2\psi = z\hat{H}_1\psi. \quad (4.10)$$

Das Gleichheitszeichen in der Abschätzung für  $\langle \hat{H}_1\hat{H}_2 \rangle$  in (4.6) gilt, wenn der Mittelwert des Antikommutators verschwindet:

$$(\psi, \hat{H}_1\hat{H}_2\psi) + (\psi, \hat{H}_2\hat{H}_1\psi) = 0.$$

Durch Einsetzen von (4.10) folgt hieraus

$$0 = (\psi, \hat{H}_1 z \hat{H}_1 \psi) + (z \hat{H}_1 \psi, \hat{H}_1 \psi) = (z + z^*)(\hat{H}_1 \psi, \hat{H}_1 \psi),$$

daß  $z$  imaginär sein muß. Eingesetzt in (4.10) ergibt sich als Bedingung dafür, daß der Zustand  $\psi$  das Unschärfeprodukt  $\Delta H_1 \Delta H_2$  minimalisiert:

$$\hat{H}_2\psi = i\lambda\hat{H}_1\psi, \quad \lambda \text{ reell.} \quad (4.11)$$

Für die Operatoren  $H_1 = x$  und  $H_2 = p$  ergibt sich daraus die Differentialgleichung

$$\left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle p \rangle \right) \psi = i\lambda(x - \langle x \rangle)\psi. \quad (4.12)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist ein Gaußsches Wellenpaket. Zum Ausgangszeitpunkt hat dieses ein minimales Unschärfeprodukt. Je nach Potential wird es mehr oder weniger rasch zerfließen, sich dabei deformieren und  $\Delta x \Delta p$  nicht mehr minimal sein. Einzig für den harmonischen Oszillator stimmen diese minimalen Wellenpakete mit den kohärenten Zuständen überein, die auch im Laufe der Zeitentwicklung immer minimale Wellenpakete bleiben.

## 4.2 Energie-Zeit-Unschärfe

Die bisher betrachteten Unschärferelationen betreffen Schwankungen von Observablen zu einer bestimmten Zeit und ergeben sich aus deren Kommutatoren. Darüber hinaus gibt es auch Unschärferelationen betreffend Energie und Zeit, deren Herleitung nicht in dieser einfachen, formalen Weise erfolgt. Hier bedeutet  $\Delta t$  meist eine Zeitdauer und  $\Delta E$  die Differenz der Energien zu Zeiten, die um  $\Delta t$  auseinanderliegen. Jedenfalls hat man genau zu spezifizieren, in welchem Sinne diese Größen definiert sind. Da  $t$  in der Quantentheorie nur ein Parameter ist, und die Energie zu einer festen Zeit beliebig scharf gemessen werden kann, ist klar, daß Energie-Zeit-Unschärferelationen nur in diesem abgeänderten Sinn gelten können. Einige Varianten der Energie-Zeit-Unschärferelation wollen wir hier darstellen.

### 4.2.1 Durchgangsdauer und Energieunschärfe

Die Energieunschärfe eines freien Wellenpakets ist  $\Delta E = p_0 \Delta p / m$ . Wir definieren die Zeitunschärfe  $\Delta t$  als die Zeit, während der das Teilchen an der

Stelle  $x$  gefunden werden kann, d. h. als die Zeit, die ein Wellenpaket mit der linearen Ausdehnung  $\Delta x$  für den Durchgang durch den Ort  $x$  benötigt:

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v_0} = \frac{m\Delta x}{p_0} .$$

Somit ergibt sich für das Produkt

$$\Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p \gtrsim \hbar . \quad (4.13)$$

Die physikalische Bedeutung der Energie-Zeit-Unschärfe ist eine andere als z. B. die der Orts-Impuls-Unschärfe. Ort und Impuls sind Observable, denen hermitesche Operatoren zugeordnet sind, und die zu einer bestimmten Zeit  $t$  gemessen werden. Die Zeit dagegen spielt die Rolle eines Parameters. Die Unschärfe  $\Delta E$  der dynamischen Variable  $E$  ist in der Ungleichung (4.13) mit einem für die Veränderung des Systems charakteristischen Zeitintervall  $\Delta t$  verknüpft.

Die Energie-Zeit-Unschärferelation (4.13) kann man auch durch die Analyse eines Wellenpakets an einem festen Ort finden:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \varphi(p) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (px - Et) \right\} \\ &= \int \frac{dE}{2\pi\hbar} \tilde{\varphi}(E, x) \exp \left( -\frac{i}{\hbar} Et \right) . \end{aligned}$$

$\psi(x, t)$  ist die Fourier-Transformierte von

$$\tilde{\varphi}(E, x) = \Theta(E) \sum_{\pm} \exp(\pm i\sqrt{2mE} x/\hbar) \varphi(\pm\sqrt{2mE}) \sqrt{m/2E}$$

und umgekehrt, d. h. die Energieunschärfe  $\Delta E$  und die Aufenthaltsdauer  $\Delta t$  am Ort  $x$  sind durch (4.13) verknüpft. Falls  $\varphi(p)$  auf positive Impulse konzentriert ist, dann trägt nur der „+“-Teil in  $\tilde{\varphi}(E, x)$  bei.

#### 4.2.2 Dauer einer Energiemessung und Energieunschärfe

Eine Energiemessung mit der Genauigkeit  $\Delta E$  benötigt mindestens die Zeit  $\Delta t = \hbar/\Delta E$ .

Begründung:

Die Meßzeit, um die Eigenschaften eines Wellenpaketes experimentell zu erfassen und z. B. dessen Energieverteilung zu bestimmen, ist mindestens so lang wie die Durchgangszeit durch das Meßinstrument:

$$\Delta t \gtrsim \frac{\Delta x}{v_0} \geq \frac{\hbar}{\Delta p v_0} = \frac{\hbar}{\Delta E} .$$

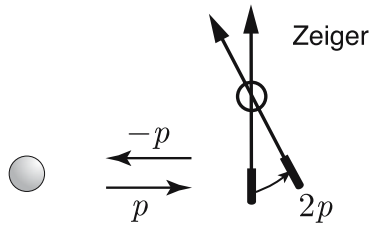


Abb. 4.1. Impulsübertrag auf einen Zeiger

Eine idealisierte Impuls- bzw. Energiemessung zeigt Abb. 4.1. Der Meßapparat hat vor der Messung den Impuls Null; der Impulsübertrag an den Apparat (Masse  $M$ ) bei der Messung ist  $2p$ . Der Apparat legt während der Zeit  $T$  die Strecke  $2pT/M$  zurück. Um diesen „Zeigerausschlag“ messen zu können, muß er größer sein als die Ortsunschärfe:

$$\frac{2p}{M}T > \Delta x > \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{\hbar(p/M)}{\Delta E_{\text{mess}}}.$$

Da die Energieunschärfe des Meßapparats  $\Delta E_{\text{mess}}$  proportional zur Energieunschärfe  $\Delta E$  der Teilchen ist, ( $\Delta E_{\text{mess}} \approx \Delta E$ ), folgt aus dieser Ungleichung:

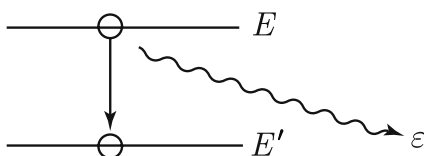
$$\Delta ET = \Delta E \Delta t \gtrsim \hbar.$$

### 4.2.3 Lebensdauer und Energieunschärfe

Auch zwischen der mittleren Lebensdauer  $\tau$  eines angeregten Zustands (z. B. angeregtes Atom, radioaktiver Kern, instabiles Elementarteilchen) und der Energiebreite des beim Übergang emittierten Teilchens  $\Delta E$  besteht ein Zusammenhang

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau}. \quad (4.14)$$

Wir können dies schon intuitiv aus dem vorhergehenden erschließen, wenn wir das emittierte Teilchen als Meßapparat ansehen, der während der Zeit  $\tau$  mit dem instabilen Objekt in Wechselwirkung steht und deshalb die Energiedifferenz der „nackten“ (nicht wechselwirkenden) Niveaus nur mit der Genauigkeit  $\hbar/\tau$  übernimmt. Quantitativ folgt diese Relation aus der zeitabhängigen Störungstheorie. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang nach der Zeit  $t$  vom Energieniveau  $E$  in  $E'$  unter Emission eines Quants der Energie  $\varepsilon$  (vgl. Abb. 4.2) ist proportional zu (siehe Abschn. 16.3)

Abb. 4.2. Übergang eines angeregten Zustandes  $E$  in den Zustand  $E'$  und Emission eines Quants mit Energie  $\varepsilon$

$$\sin^2 \left[ (E - (E' + \varepsilon)) \frac{t}{\hbar} \right] / (E - (E' + \varepsilon))^2 ;$$

nach der Zeit  $t$  ist die typische Energiedifferenz

$$|E - E' - \varepsilon| \sim \frac{\hbar}{t} .$$

Nehmen wir für die Zeit die charakteristische mittlere Lebensdauer, so finden wir wieder (4.14).

### 4.3 Gemeinsame Eigenfunktionen von kommutierenden Operatoren

Gegeben seien zwei hermitesche Operatoren  $A$  und  $B$ . Die  $\psi_n(x)$  seien Eigenfunktionen zu  $A$  mit Eigenwerten  $a_n$ . Der Zustand des physikalischen Systems sei durch die Wellenfunktion  $\psi(x)$  beschrieben, welche sich durch Eigenfunktionen von  $A$  darstellen läßt:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) .$$

Gemäß Abschn. 2.9 beträgt dann die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der durch  $A$  dargestellten Observablen den Eigenwert  $a_n$  zu messen, gerade  $|c_n|^2$ . Für  $c_n = \delta_{nn_0}$  mißt man mit Sicherheit  $a_{n_0}$ .

Unter welcher Bedingung sind die  $\psi_n(x)$  auch Eigenfunktionen zu  $B$ , und unter welcher Bedingung haben die Meßwerte zu  $A$  und  $B$  beide einen wohldefinierten Wert?

**Satz 2.** Ist  $[A, B] = 0$ , dann haben  $A$  und  $B$  ein gemeinsames System von Eigenfunktionen.

*Beweis:*

(i)  $\psi$  sei eine nicht-entartete Eigenfunktion von  $A$ :

$$A\psi = a\psi . \tag{4.15}$$

Da  $A$  und  $B$  kommutieren, gilt

$$AB\psi = BA\psi \quad \text{und mit (4.15)} \quad A(B\psi) = a(B\psi) .$$

Da  $\psi$  die einzige Eigenfunktion von  $A$  mit Eigenwert  $a$  ist, muß  $B\psi$  proportional zu  $\psi$  sein. Nennen wir den Proportionalitätsfaktor  $b$ , ergibt sich

$$B\psi = b\psi , \tag{4.16}$$

gerade die Eigenwertgleichung des Operators  $B$ .

(ii) Der Eigenwert  $a$  sei  $m$ -fach entartet:

$$A\psi_j = a\psi_j, \quad j = 1, \dots, m, \quad \text{wobei} \quad (\psi_j, \psi_k) = \delta_{jk}. \quad (4.17)$$

Dann folgt aus dem Verschwinden des Kommutators

$$AB\psi_j = BA\psi_j$$

und der Eigenwertgleichung (4.17)

$$A(B\psi_j) = a(B\psi_j).$$

Also ist  $B\psi_j$  ebenfalls eine Eigenfunktion von  $A$  zum Eigenwert  $a$  und deshalb eine Linearkombination der Funktionen  $\psi_j$ ; d. h.

$$B\psi_j = \sum_k C_{jk} \psi_k \quad \text{mit Koeffizienten} \quad C_{jk} = (\psi_k, B\psi_j) = C_{kj}^*. \quad (4.18)$$

Die Matrix  $(C_{jk})$  ist hermitesch und kann durch eine unitäre Transformation  $U$  auf Diagonalform gebracht werden:

$$U^\dagger C U = C_D \quad \text{mit} \quad U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbb{1}. \quad (4.19)$$

Daraus folgt  $C U = U C_D$  beziehungsweise in Komponenten

$$\sum_j C_{ij} U_{jk} = U_{ik} C_{Dk} \quad \text{und} \quad \sum_i U_{ir}^* C_{ik} = C_{Dr} U_{kr}^*. \quad (4.20a,b)$$

Das bedeutet, daß der  $k$ -te Spaltenvektor der Matrix  $U$ , nämlich

$$\begin{pmatrix} U_{1k} \\ \vdots \\ U_{mk} \end{pmatrix}, \quad (4.21)$$

Eigenvektor der Matrix  $C$  mit dem Eigenwert  $C_{Dk}$  ist.

Multipliziert man (4.18) mit  $U_{jr}^*$ , so folgt zusammen mit (4.20b)

$$\sum_j B U_{jr}^* \psi_j = \sum_{j,k} U_{jr}^* C_{jk} \psi_k = \sum_k C_{Dr} U_{kr}^* \psi_k. \quad (4.22)$$

Die Linearkombinationen

$$\varphi_r = \sum_k U_{kr}^* \psi_k \quad (4.23)$$

der entarteten Eigenfunktionen  $\psi_k$  stellen deshalb sowohl Eigenfunktionen von  $A$  als auch von  $B$  dar. Die Eigenwerte von  $B$  sind durch die Diagonalelemente  $C_{Dr}$  der Diagonalmatrix  $C_D$  gegeben.

**Satz 3.** Gegeben sei ein vollständiges System von Eigenfunktionen  $\psi_n(\mathbf{x})$ ,  $n = 1, 2, \dots$  zu Operatoren  $A$  und  $B$  mit Eigenwerten  $a_n$  bzw.  $b_n$ . Dann kommutieren  $A$  und  $B$ .

*Beweis:*

Da  $[A, B]\psi_n = (AB - BA)\psi_n = (a_n b_n - b_n a_n)\psi_n = 0$ , folgt für ein beliebiges  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$

$$[A, B]\psi = 0 \quad \text{und somit} \quad [A, B] = 0.$$

Aus Satz 2 und 3 folgt, daß durch kommutierende Operatoren dargestellte Observable gleichzeitig scharfe Meßwerte haben können, z. B.  $x_1, x_2, x_3$  oder  $p_1, p_2, p_3$  oder  $x_1, p_2, p_3$ , aber nicht  $x_1, p_1$ .

**Definition 1.** Ein vollständiges System von Eigenfunktionen des Operators  $A$  heißt *Basis* von  $A$ .

**Definition 2.** ( Vollständiger Satz von Operatoren (Observablen).) Die Menge der hermiteschen Operatoren  $A, B, \dots, M$  heißt *vollständiger Satz* von Operatoren, wenn diese Operatoren alle untereinander kommutieren und das gemeinsame System von Eigenfunktionen nicht mehr entartet ist. Diese Eigenfunktionen können dann durch die zugehörigen Eigenwerte  $a, b, \dots, m$  charakterisiert werden:  $\psi_{a,b,\dots,m}$ .

**Anmerkung:** Falls bei einer gegebenen Menge von Operatoren die Eigenzustände noch entartet sind, gibt es noch eine Symmetrie dieser Operatoren und die Erzeugende (Generator) dieser Symmetrieoperation kommutiert ebenfalls mit dieser Menge von Operatoren.

Beispiele für vollständige Sätze von Operatoren sind

- für eindimensionale Potentiale:  $x$  oder  $p$ ,
- für dreidimensionale Potentiale:  $x, y, z$  oder  $p_x, p_y, p_z$ ,
- für dreidimensionale sphärisch-symmetrische Potentiale:  $x, y, z$  oder  $p_x, p_y, p_z$  oder  $H, \mathbf{L}^2, L_z$ ,
- für eindimensional spiegelsymmetrische Potentiale ( $V(x) = V(-x)$ ):  $x$  oder  $p$  oder  $H, P$ .

Aus den vorhergehenden Sätzen folgt:

**Satz 4.** Ist  $O$  eine Funktion der Operatoren  $A, B, \dots$  eines vollständigen Satzes, so hat  $O$  die Basis des vollständigen Satzes ebenfalls als Basis.

**Satz 5.** Ein Operator  $O$ , der mit einem vollständigen Satz von Operatoren kommutiert, ist Funktion dieser Operatoren.

Da  $O$  mit dem vollständigen Satz von Operatoren kommutiert, hat er ebenfalls deren Basis:

$$O\psi_{a,b,\dots} = o(a,b,\dots)\psi_{a,b,\dots} .$$

Da die Operatorfunktion  $o(A,B,\dots)$  ebenfalls die Eigenwerte  $o(a,b,\dots)$  besitzt, folgt, daß  $O = o(A,B,\dots)$  und somit eine Funktion der Operatoren  $A, B \dots$  ist.

Wir kehren nochmals zur Tatsache zurück, daß kommutierende Operatoren gemeinsame Eigenfunktionen haben. In einem solchen Eigenzustand haben sie gleichzeitig scharfe, eindeutige Meßwerte, nämlich die zugehörigen Eigenwerte. Man sagt auch: „ $A$  und  $B$  sind gleichzeitig (simultan) meßbar“. Bei einer Messung wird das System beeinflusst, und der Zustand wird im allgemeinen verändert. Wenn wir eine Observable  $A$  mit Eigenfunktionen  $\psi_n$  und Eigenwerten  $a_n$  betrachten, und der Zustand  $\psi = \sum c_n \psi_n$  ist, dann mißt man mit der Wahrscheinlichkeit  $|c_n|^2$  den Wert  $a_n$ . Nach dieser Messung muß sich der Zustand in  $\psi_n$  verändert haben, denn nur dann gibt jede weitere Messung wieder  $a_n$ . Man nennt dies die „Reduktion der Wellenfunktion“. Wir werden diesen Sachverhalt bei der Diskussion des Stern-Gerlach-Versuches als Beispiel einer Messung genauer analysieren (Kap. 20).

Wenn  $A$  und  $B$  nicht kommutieren, und das System in einem Eigenzustand  $\psi_n$  von  $A$  ist, so ergibt eine Messung von  $A$  den Wert  $a_n$ . Eine anschließende Messung von  $B$  wird den Zustand des Systems ändern, denn nach einer idealen Messung, deren Genauigkeit die eindeutige Bestimmung eines Eigenwertes von  $B$  zuläßt, wird das System in den entsprechenden Eigenzustand von  $B$  übergehen. Für die Resultate einer weiteren Messung von  $A$  sind dann nur mehr Wahrscheinlichkeitsaussagen möglich, bestimmt durch die Entwicklung des erhaltenen Eigenzustandes von  $B$  nach den Eigenfunktionen von  $A$ . Dies erklärt den obigen Ausdruck „gleichzeitig meßbar“ für kommutierende Operatoren. Nur wenn  $A$  und  $B$  kommutieren, können beide gleichzeitig scharfe Meßwerte haben und die Messungen stören einander in diesem Fall nicht; man sagt auch, die beiden Observablen sind kompatibel.

## Aufgaben zu Kapitel 4

**4.1 (a)** Lösen Sie die Differentialgleichung (4.12), die Bedingung des minimalen Unschärfe-Produkts für die Operatoren  $x$  und  $p$ .

**(b)** Weshalb ist das Gaußsche Wellenpaket eines freien Teilchens für endliche Zeiten kein minimales Wellenpaket?

**4.2** Berechnen Sie für ein Gaußsches Wellenpaket die Energieunschärfe  $\Delta E$  und  $\Delta E \cdot \Delta t$ , wobei  $\Delta t$  die charakteristische Durchgangsdauer des Wellenpakets an der Stelle  $x$  ist.

## 5. Der Drehimpuls

Im Hinblick auf zentralsymmetrische Potentiale wollen wir nun Eigenschaften des Drehimpulses untersuchen, der auch in der klassischen Mechanik bei derartigen Problemen entscheidend ist.

### 5.1 Vertauschungsrelationen, Drehungen

Der *Bahndrehimpulsoperator* ist definiert in Vektor- und Komponentenform durch

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{x} \times \nabla \quad \text{bzw.} \quad L_i = \varepsilon_{ijk} x_j p_k . \quad (5.1)$$

Für den zweiten Ausdruck gilt die Einsteinsche Summenkonvention: über doppelt auftretende Indizes wird summiert.  $\varepsilon_{ijk}$  ist der vollständig antisymmetrische Tensor dritter Stufe

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{für gerade Permutationen von (1 2 3)} \\ -1 & \text{für ungerade Permutationen von (1 2 3)} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Es gelten folgende Vertauschungsrelationen:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k \quad (5.2a)$$

$$[L_i, x_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} x_k \quad (5.2b)$$

$$[L_i, p_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} p_k . \quad (5.2c)$$

Dies kann man durch direktes Nachrechnen zeigen. Die Ähnlichkeit der Kommutatoren (5.2a)–(5.2c) läßt einen allgemeinen Grund für diese Struktur vermuten, den wir nun auffinden wollen. Dazu zeigen wir zunächst:

**Satz.** Der Drehimpuls  $\mathbf{L}$  ist die Erzeugende von Drehungen.

Damit ist gemeint, daß der unitäre Operator

$$U_{\delta\varphi} = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \mathbf{L} \right\} \approx 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \mathbf{L} , \quad (5.3)$$

(für kleine  $\delta\varphi$ ) infinitesimale Rotationen bewirkt.



*Beweis:*

(i) Die Unitarität des Operators  $U_{\delta\varphi}$  sieht man sofort, da wegen der Hermitizität von  $\mathbf{L}$

$$U_{\delta\varphi}^\dagger = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \mathbf{L} \right\} = U_{\delta\varphi}^{-1} \quad (5.4)$$

gilt und deshalb die Relation  $U_{\delta\varphi}^\dagger U_{\delta\varphi} = U_{\delta\varphi} U_{\delta\varphi}^\dagger = 1$  erfüllt ist.

(ii) Daß der Operator  $U_{\delta\varphi}$  eine Drehung bewirkt (Abb. 5.1), sieht man durch Anwendung auf einen beliebigen Zustand  $\psi(\mathbf{x})$ :

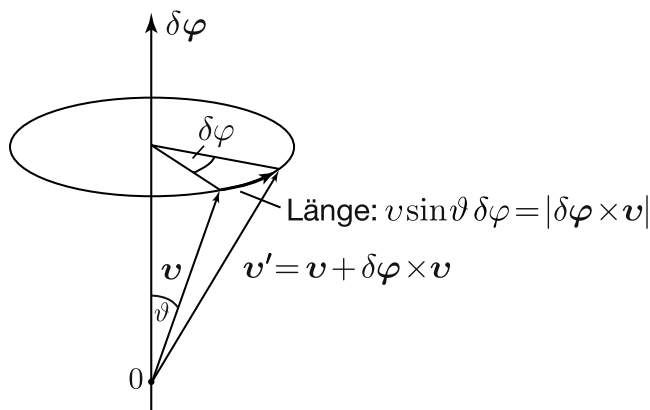
$$\begin{aligned} U_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{x}) &= \left( 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \left( \mathbf{x} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \right) \psi(\mathbf{x}) = (1 + (\delta\varphi \times \mathbf{x}) \cdot \nabla) \psi(\mathbf{x}) \\ &= \psi(\mathbf{x} + \delta\varphi \times \mathbf{x}) \end{aligned}$$

in erster Ordnung in  $\delta\varphi$  (Taylor-Entwicklung). Die Transformation von  $\psi(\mathbf{x})$  lautet also

$$U_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}') \quad \text{mit} \quad (5.5)$$

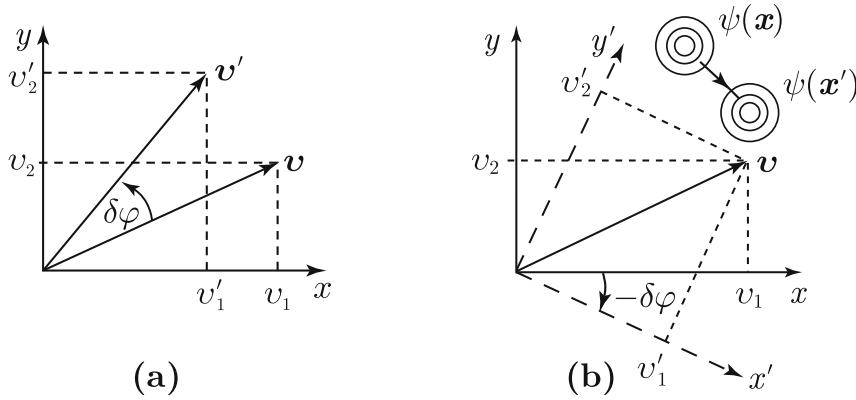
$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \delta\varphi \times \mathbf{x} \quad \text{bzw.} \quad x'_i = x_i + \varepsilon_{ijk} \delta\varphi_j x_k . \quad (5.6)$$

Dies stellt tatsächlich eine Drehung dar, womit die Behauptung bewiesen ist. Wir wollen dies noch geometrisch veranschaulichen. Für einen beliebigen Vektor  $\mathbf{v}$  ist der gedrehte Vektor  $\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \delta\varphi \times \mathbf{v}$ . Man kann die Drehung aktiv sehen: Der Vektor  $\mathbf{v}$  wird durch Drehung um  $\delta\varphi$  in den Vektor  $\mathbf{v}'$  überführt (Abb. 5.2a), oder passiv: Das Koordinatensystem  $S'$  entsteht aus der Drehung von  $S$  um  $-\delta\varphi$  (Abb. 5.2b).



**Abb. 5.1.** Drehung um  $\delta\varphi$

Wir verstehen die Drehung als passive Transformation. Die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{x})$  wird dabei in die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{x}')$  transformiert, die bezüglich des Koordinatensystems  $S'$  genauso liegt wie  $\psi(\mathbf{x})$  bezüglich  $S$ , wie durch die Schichtlinien in Abb. 5.2b illustriert ist.



**Abb. 5.2.**  $v'_1 = v_1 - \delta\varphi v_2$ ,  $v'_2 = v_2 + \delta\varphi v_1$  (a) Aktive Drehung; (b) Passive Drehung

Wie sehen nun die Operatoren im gedrehten System aus? Wir gehen aus von  $A\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x})$ . Durch „Einschieben“ von  $U^\dagger U = 1$  und Multiplikation der Gleichung mit  $U \equiv U_{\delta\varphi}$  von links erhalten wir:

$$U A U^\dagger (U\psi(\mathbf{x})) = U\varphi(\mathbf{x}) \quad U A U^\dagger \psi(\mathbf{x}') = \varphi(\mathbf{x}') .$$

Somit ist

$$A' = U A U^\dagger \tag{5.7a}$$

der Operator im gedrehten Koordinatensystem, da er auf den transformierten Zustand  $\psi(\mathbf{x}')$  dieselbe Wirkung wie  $A$  auf  $\psi(\mathbf{x})$  hat. Durch Entwickeln von (5.7a) bis zur ersten Ordnung in  $\delta\varphi$  folgt sofort

$$A' = A + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi_l [L_l, A] . \tag{5.7b}$$

Einige Spezialfälle sind von allgemeinem Interesse:

- i)  $A$  sei ein skalarer (drehinvarianter) Operator. Dann ist  $A' = A$  und es folgt aus (5.7b)

$$[L_i, A] = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, 3 . \tag{5.8}$$

Beispiele: drehinvarianter Hamilton-Operator  $H = \mathbf{p}^2/2m + V(r)$ ,  $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{p}^2$ , etc.

- ii)  $\mathbf{v}$  sei ein Vektoroperator. Als Vektor transformiert sich  $\mathbf{v}$  bei Rotationen gemäß  $\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \delta\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{v}$ . Komponentenweises Gleichsetzen mit (5.7b)

$$v_j + \varepsilon_{jlk} \delta\varphi_l v_k = v_j + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi_l [L_l, v_j] \quad \text{zeigt}$$

$$[L_i, v_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} v_k . \tag{5.9}$$

Beispiele:  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{p}$ .

Damit ist (5.2) allgemein bewiesen.

**Bemerkungen:**

- i) Der unitäre Operator  $U_{\varphi\mathbf{e}} = e^{i\varphi\mathbf{e}\cdot\mathbf{L}/\hbar}$  bewirkt eine endliche Drehung um die Achse  $\mathbf{e}$  ( $|\mathbf{e}| = 1$ ) um den Winkel  $\varphi$ . Dies folgt aus dem Vorhergehenden, durch Zerlegung in eine Folge von infinitesimalen Teildrehungen um  $\mathbf{e}$ .
- ii) Impuls und Translation: Der Impulsoperator  $\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$  ist die Erzeugende von Translationen

$$e^{i\mathbf{a}\cdot\mathbf{p}/\hbar}\psi(\mathbf{x}) = e^{\mathbf{a}\cdot\nabla}\psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) . \quad (5.10)$$

Der mittlere Teil dieser Gleichungskette stellt die Taylor-Entwicklung von  $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a})$  um die Stelle  $\mathbf{x}$  in kompakter Weise dar. Die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{x})$  wird um die Strecke  $-\mathbf{a}$  verschoben. In dem Koordinatensystem  $S'$ , welches gegenüber  $S$  um  $-\mathbf{a}$  verschoben ist, d. h.  $x'_i = x_i + a_i$ , hat  $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a})$  die gleiche Lage wie  $\psi(\mathbf{x})$  in  $S$ . Die Erzeugenden von Symmetrioperationen sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

**5.2 Eigenwerte von Drehimpulsoperatoren**

Die in diesem Abschnitt herzuleitenden Eigenschaften beruhen nur auf den algebraischen Eigenschaften des Drehimpulses (den Vertauschungsrelationen (5.2a)) und gelten deshalb nicht nur für den Bahndrehimpuls, sondern für jeden Drehimpuls (Spin, Gesamtdrehimpuls). Weil verschiedene Drehimpuls-komponenten nicht kommutieren, können sie nicht gleichzeitig diagonalisiert werden; es gibt also kein gemeinsames Basissystem zu allen drei Komponenten zugleich. Da jedoch  $\mathbf{L}^2$  skalar ist, gilt nach (5.8)

$$[\mathbf{L}^2, L_i] = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, 3 , \quad (5.11)$$

und deshalb können wir  $\mathbf{L}^2$  und eine Komponente von  $\mathbf{L}$  diagonalisieren. Wir wollen nun die Eigenwerte der gemeinsamen Eigenfunktionen von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  bestimmen.

Zunächst definieren wir zwei neue Operatoren

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad (5.12)$$

mit folgenden Eigenschaften:

$$(L_{\pm})^{\dagger} = L_{\mp} \quad (5.13a)$$

$$[L_z, L_{\pm}] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm\hbar L_{\pm} \quad (5.13b)$$

$$[L_+, L_-] = -2i[L_x, L_y] = 2\hbar L_z \quad (5.13c)$$

$$[\mathbf{L}^2, L_{\pm}] = 0 \quad \text{wegen (5.11)} \quad (5.13d)$$

$$L_+L_- = L_x^2 + L_y^2 - i[L_x, L_y] = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z \quad \text{und deshalb}$$

$$\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L_+L_- - \hbar L_z + L_z^2 = L_-L_+ + \hbar L_z + L_z^2 . \quad (5.13e)$$

Es sei nun  $\psi_{l_z}$  eine Eigenfunktion von  $L_z$ :

$$L_z\psi_{l_z} = l_z\psi_{l_z} .$$

Mit (5.13b) finden wir

$$L_zL_{\pm}\psi_{l_z} = L_{\pm}L_z\psi_{l_z} \pm \hbar L_{\pm}\psi_{l_z} , \quad \text{also} \quad L_z(L_{\pm}\psi_{l_z}) = (l_z \pm \hbar)L_{\pm}\psi_{l_z} .$$

Das bedeutet, wenn  $\psi_{l_z}$  Eigenfunktion zu  $L_z$  mit Eigenwert  $l_z$  ist, dann ist  $L_{\pm}\psi_{l_z}$  Eigenfunktion zu  $L_z$  mit Eigenwert  $l_z \pm \hbar$  oder kurz  $L_{\pm}$  erhöht (erniedrigt) den Eigenwert  $l_z$  um  $\hbar$ .

Von nun an bezeichnen wir die Eigenfunktionen von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  mit  $\psi_{lm}$ , wobei

$$\mathbf{L}^2\psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1)\psi_{lm} , \quad l \geq 0, \quad (5.14)$$

$$L_z\psi_{lm} = \hbar m\psi_{lm} .$$

Offensichtlich können wir jeden der Eigenwerte des positiv semidefiniten Operators  $\mathbf{L}^2$  und des Operators  $L_z$  in dieser Form darstellen. Wir wissen bereits:  $L_{\pm}$  erhöht (erniedrigt)  $m$  um 1. Aus (5.13d) folgt ferner:

$$\mathbf{L}^2(L_{\pm}\psi_{lm}) = L_{\pm}\mathbf{L}^2\psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1)(L_{\pm}\psi_{lm}) .$$

$L_{\pm}\psi_{lm}$  ist also Eigenfunktion zu  $\mathbf{L}^2$  zum *gleichen* Eigenwert wie  $\psi_{lm}$ .

Weitere Informationen lassen sich unter Verwendung von (5.13a), (5.13e) und (5.14) aus der Norm gewinnen:

$$\begin{aligned} (L_{\pm}\psi_{lm}, L_{\pm}\psi_{lm}) &= (\psi_{lm}, L_{\mp}L_{\pm}\psi_{lm}) = (\psi_{lm}, (\mathbf{L}^2 - L_z^2 \mp \hbar L_z)\psi_{lm}) \\ &= \hbar^2(l(l+1) - m^2 \mp m) , \end{aligned}$$

wobei wir voraussetzen, daß  $\psi_{lm}$  normiert ist. Daraus folgt

$$L_{\pm}\psi_{lm} = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}\psi_{l,m \pm 1} , \quad (5.15)$$

mit Fixierung des Phasenfaktors auf eins. Da die Norm nicht negativ ist, gilt:

$$(L_{\pm}\psi_{lm}, L_{\pm}\psi_{lm}) = \hbar^2(l(l+1) - m(m \pm 1)) \geq 0 .$$

Deshalb folgen als einschränkende Bedingungen

$$\text{für } m > 0: \quad l(l+1) \geq m(m+1) ,$$

$$\text{für } m < 0: \quad l(l+1) \geq m(m-1) = (-m)(-m+1) = |m|(|m|+1) ,$$

also  $l(l+1) \geq |m|(|m|+1)$  und damit  $|m| \leq l$ .

Nun sei  $l$  ein fester Wert und  $M$  das maximale zugehörige  $m$ . Damit  $L_+\psi_{lM}$  nicht Eigenfunktion mit dem größeren Eigenwert  $M+1$  ist, muß  $L_+\psi_{lM} = 0$  sein. Aus der Normierungsgleichung von oben folgt sofort  $l(l+1) = M(M+1)$  und deshalb:  $M = l$ . Analog verfährt man für  $\mu$  als

minimalem  $m$ . Damit  $L_- \psi_{l\mu}$  nicht Eigenfunktion mit kleinerem Eigenwert  $\mu - 1$  ist, muß  $L_- \psi_{l\mu} = 0$  sein und folglich  $\mu = -l$ . Nun kann man rekursiv alle Werte von  $m$  gewinnen:

$$L_- \psi_{ll} \sim \psi_{l,l-1}, \quad (L_-)^2 \psi_{ll} \sim \psi_{l,l-2}, \dots \quad \text{etc.}$$

mit Eigenwerten  $m = l, l-1$  etc. Damit dies schließlich auf  $-l$  führt, muß  $l - k = -l$  gelten, wobei  $k$  eine natürliche Zahl ist. Somit folgt:  $l = k/2$ . Allein aus der algebraischen Struktur der Vertauschungsrelationen für den Drehimpuls haben wir insgesamt folgendes Resultat für das Eigenwertspektrum erhalten:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{oder} \quad l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (5.16)$$

mit den zugehörigen Werten für  $m$ :

$$m = l, l-1, \dots, -l+1, -l.$$

Die Drehimpulseigenwerte  $l$  sind entweder ganzzahlig oder halbzahlig, und die Eigenwerte  $m$  liegen in ganzzahligen Schritten zwischen  $l$  und  $-l$ .

### 5.3 Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten

Wir verlassen nunmehr diese allgemeinen Überlegungen, und bestimmen speziell die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses. Wegen des engen Zusammenhangs mit Rotationen ist es vorteilhaft, zu sphärischen Polarkoordinaten (Abb. 5.3) überzugehen.

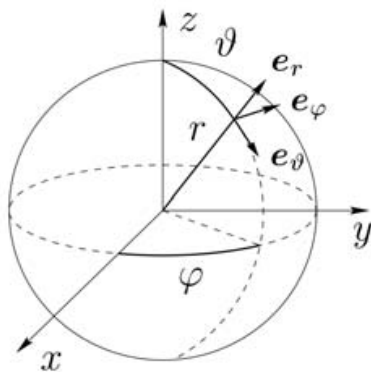


Abb. 5.3. Polarkoordinaten

Mit  $\mathbf{x} = r\mathbf{e}_r$  und

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.17)$$

ergibt sich nach einfacher Rechnung:

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.18a)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.18b)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.18c)$$

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.18d)$$

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (5.18e)$$

Dann lauten die Eigenwertgleichungen (5.14) folgendermaßen:

$$\left[ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right] \psi_{lm} = -l(l+1) \psi_{lm} \quad (5.19a)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{lm} = im \psi_{lm}. \quad (5.19b)$$

Für  $\psi_{lm}$  verwenden wir den Separationsansatz

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = \Phi(\varphi) \Theta(\vartheta). \quad (5.20a)$$

Aus (5.19b) folgt sofort

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}. \quad (5.20b)$$

Die Stetigkeit der Wellenfunktion verlangt:  $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$ ; deshalb muß  $m$  ganzzahlig sein und folglich auch  $l$ , also:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots; \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l. \quad (5.21)$$

Durch Einsetzen von  $\psi_{lm} = \exp\{im\varphi\} \Theta(\vartheta)$  in (5.19a) gewinnen wir die Differentialgleichung

$$\left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} + l(l+1) \right] \Theta(\vartheta) = 0, \quad (5.20c)$$

deren Lösungen bekannte Funktionen der mathematischen Physik sind, so daß sich schließlich als Eigenfunktionen für die gemeinsam diagonalisierbaren Operatoren  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  des Bahndrehimpulses in polarer Darstellung die *Kugelfunktionen* ergeben, deren Definition und wichtigste Eigenschaften wir hier zusammenstellen:

$$\begin{aligned} \psi_{lm}(\vartheta, \varphi) &= Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} P_{l|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \\ &\times \left[ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Dabei treten die *assozierten Legendre-Funktionen* auf:

$$P_{lm}(\xi) = (1 - \xi^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sin^m \vartheta \frac{d^{l+m}(\sin^{2l} \vartheta)}{d \cos^{l+m} \vartheta} \quad (5.23)$$

mit  $m \geq 0$ ,  $\xi = \cos \vartheta$  und den *Legendre-Polynomen*

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l \sin^{2l} \vartheta}{d \cos^l \vartheta} . \quad (5.24)$$

Die  $P_l(\xi)$  sind Polynome  $l$ -ten Grades in  $\xi$  und  $P_{lm}(\xi)$  daher Polynome  $(l-m)$ -ten Grades in  $\xi$ , multipliziert mit  $(\sin \vartheta)^m$ . Sie besitzen  $l - m$  Nullstellen im Intervall  $-1 < \xi < 1$ .

Die Legendre-Polynome erfüllen folgende Rekursionsrelationen:

$$(l + 1)P_{l+1} = (2l + 1)\xi P_l - lP_{l-1} \quad (5.25a)$$

$$(1 - \xi^2) \frac{dP_l}{d\xi} = l(P_{l-1} - \xi P_l) . \quad (5.25b)$$

Die niedrigsten Legendre-Polynome sind:

$$P_0 = 1 , \quad P_1 = \xi , \quad P_2 = \frac{1}{2}(3\xi^2 - 1) , \quad P_3 = \frac{1}{2}(5\xi^3 - 3\xi), \dots .$$

Die assoziierten Legendre-Funktionen genügen der Differentialgleichung

$$\left[ (1 - \xi^2) \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + l(l + 1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right] P_{lm}(\xi) = 0 \quad (5.26)$$

und besitzen die Eigenschaften

$$P_{lm}(-\xi) = (-1)^{l+m} P_{lm}(\xi) \quad (5.27)$$

$$\int_{-1}^1 d\xi P_{lm}(\xi) P_{l'm}(\xi) = \frac{2}{2l + 1} \frac{(l + m)!}{(l - m)!} \delta_{ll'} \quad (m \geq 0) ; \quad (5.28)$$

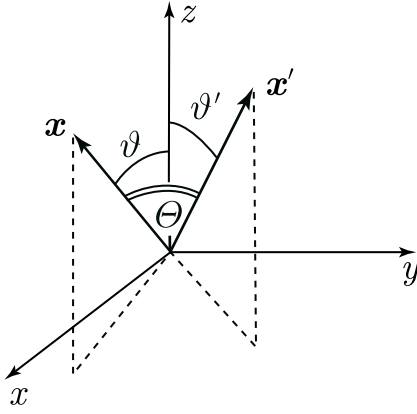
speziell gilt:

$$P_{l0}(\xi) = P_l(\xi) , \quad P_{ll}(\xi) = (2l - 1)!! (1 - \xi^2)^{l/2} . \quad (5.29)$$

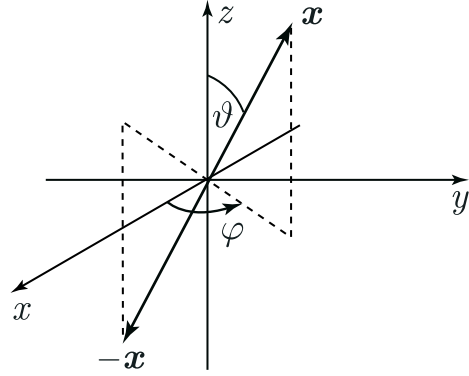
(Die Doppelfakultät ist durch  $(2l - 1)!! = (2l - 1)(2l - 3) \dots 1$  definiert.)  
Daraus resultieren für die Kugelfunktionen u. a. die folgenden Eigenschaften:

*Orthogonalität:*

$$\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}(\vartheta, \varphi)^* Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} . \quad (5.30)$$



**Abb. 5.4.** Illustration zum Additionstheorem der Kugelfunktionen



**Abb. 5.5.** Spiegelung

*Vollständigkeit:*

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta', \varphi')^* = (\sin \vartheta)^{-1} \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (5.31)$$

*Additionstheorem:*

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta', \varphi')^* = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \Theta) \quad (\text{siehe Abb. 5.4}), \quad (5.32)$$

wo  $\cos \Theta = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi')$ .

$$Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}(\vartheta, \varphi)^*. \quad (5.33)$$

*Einige Kugelfunktionen explizit:*

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; & Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, & Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi}; \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \\ Y_{21} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}, & Y_{22} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Die zugehörigen  $Y_{l,-m}$  ergeben sich aus den  $Y_{lm}$  mit Hilfe von (5.33).<sup>1</sup>

Wie verhalten sich die  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  bei Raumspeglung (Abb. 5.5)? Der Paritätsoperator  $P$  führt den Ortsvektor  $\mathbf{x}$  in  $-\mathbf{x}$  über, also bei Anwendung auf einen Zustand  $\psi$ :  $P\psi(\mathbf{x}) = \psi(-\mathbf{x})$ . Der Vektor  $-\mathbf{x}$  hat die Polarkoordinaten  $\pi - \vartheta, \varphi + \pi$ .

<sup>1</sup> Die Bahndrehimpulseigenfunktionen  $Y_{lm}$  können auch algebraisch bestimmt werden, wie in Anhang C dargestellt ist.



Wegen  $\cos(\pi - \vartheta) = -\cos \vartheta$  können wir schreiben:

$$PY_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) = e^{im\pi}(-1)^{l+|m|}Y_{lm}(\vartheta, \varphi),$$

also

$$PY_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (5.35)$$

$Y_{lm}$  sind Eigenfunktionen des Paritätsoperators mit den Eigenwerten  $(-1)^l$ , d. h.  $Y_{lm}$  ist gerade für geradzahliges  $l$ , ungerade für ungeradzahliges  $l$ . Wegen (5.30) und (5.31) bilden die  $Y_{lm}$  ein vollständiges, orthonormales System von Eigenfunktionen der Operatoren  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  des Bahndrehimpulses. Die Eigenwerte von  $\mathbf{L}^2$  sind  $\hbar^2 l(l+1)$  mit  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Zu jedem festen Wert von  $l$  gibt es die  $(2l+1)$  Werte  $m = -l, -l+1, \dots, l$  für den Eigenwert der  $z$ -Komponente  $L_z$  des Bahndrehimpulses. Die Komponenten  $L_x$  und  $L_y$  sind in den Zuständen  $Y_{lm}$  nicht diagonal. Sie haben Mittelwert Null und die Unschärfen  $\Delta L_x$  bzw.  $\Delta L_y$ ; für die Zustände  $Y_{ll}$  etwa gilt

$$\Delta L_x = \Delta L_y = \hbar\sqrt{l/2}. \quad (5.36)$$

Die Zustände  $Y_{ll}$  sind vornehmlich in der  $xy$ -Ebene konzentriert. Wir sehen aus (5.36), daß die relative Schwankung  $\Delta L_x/l$  wie  $1/\sqrt{l}$  mit wachsendem  $l$  abnimmt.

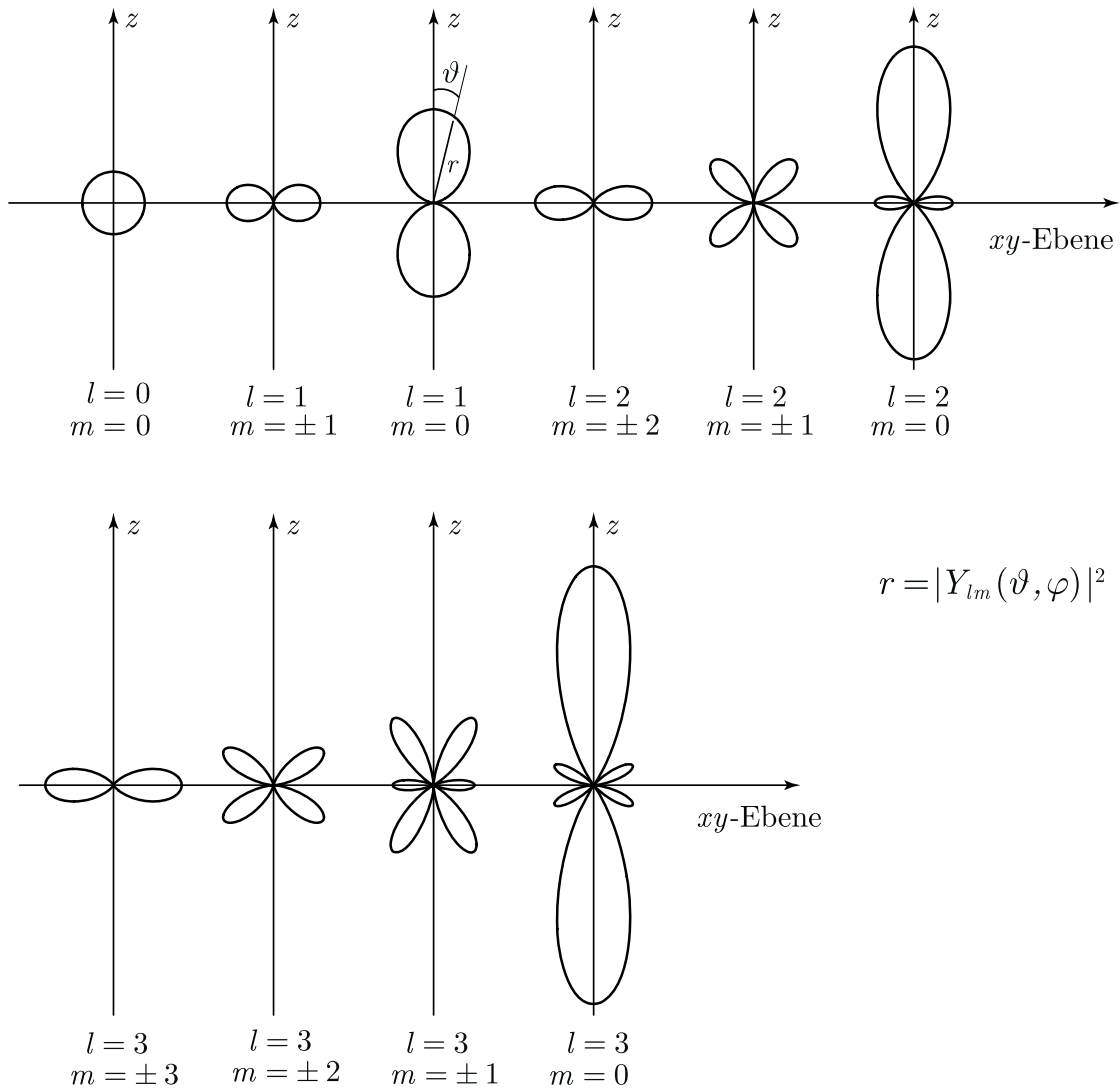
Zustände mit Bahndrehimpulsquantenzahl  $l = 0$  bezeichnet man als „ $s$ -Orbitale“, solche mit  $l = 1$  als „ $p$ -Orbitale“, mit  $l = 2$  als „ $d$ -Orbitale“ und mit  $l = 3$  als „ $f$ -Orbitale“.

Häufig benutzt werden sogenannte Polardiagramme, in denen man in Abhängigkeit vom Winkel  $\vartheta$  den Wert für  $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 = (\Theta(\vartheta))^2$  aufträgt (Abb. 5.6), ablesbar am Abstand der eingetragenen Kurve vom Ursprung des Diagramms. Wegen der Unabhängigkeit von  $\varphi$  besitzen solche Darstellungen Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse. Außerdem sind die Diagramme zu  $m$  und  $-m$  identisch (vgl. (5.33)). Die Funktionen  $|Y_{ll}|^2$  (d. h. für maximale Werte von  $m$ !) sind stark um die  $xy$ -Ebene herum konzentriert.

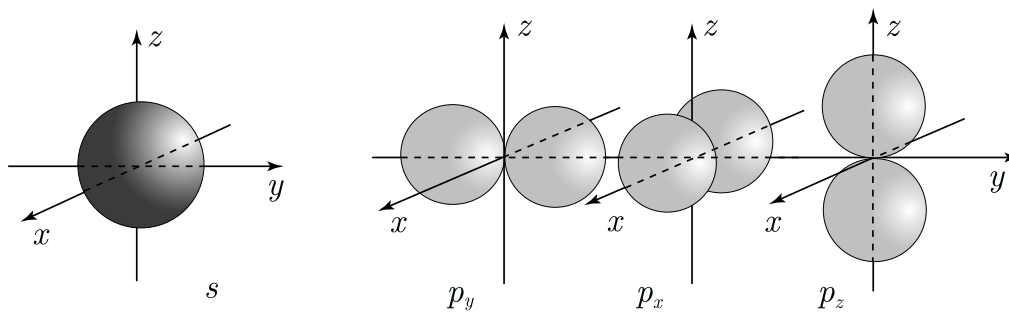
Von Bedeutung sind auch Linearkombinationen der Zustände  $Y_{lm}$ . So bezeichnet man (Abb. 5.7)

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{-1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \quad \text{als „} p_x\text{-Orbital“ ,} \\ p_y &= \frac{-1}{\sqrt{2}i}(Y_{11} + Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \quad \text{als „} p_y\text{-Orbital“ .} \end{aligned} \quad (5.37)$$

Das „ $p_z$ -Orbital“ ist identisch mit  $Y_{10}$ .



**Abb. 5.6.** Polardiagramme der Bahndrehimpulseigenfunktionen  $Y_{lm}$  mit  $l = 0, 1, 2, 3$



**Abb. 5.7.** Dreidimensionale Polardarstellung der Absolutbeträge der Winkelfunktionen für das  $s$ - und die drei  $p$ -Orbitale

### Aufgaben zu Kapitel 5

**5.1 (a)** Zeigen Sie, daß für die Eigenzustände von  $L_z$  die Erwartungswerte von  $L_+$ ,  $L_-$ ,  $L_x$  und  $L_y$  verschwinden.

(b) Bestimmen Sie die mittleren Schwankungsquadrate  $(\Delta L_i)^2$  für die Komponenten des Drehimpulsoperators in den Zuständen  $Y_{ll}$  und überprüfen Sie die Unschärferelation.

(c) Zeigen Sie, daß für die Eigenzustände von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  der Ausdruck  $(\Delta L_x)^2 + (\Delta L_y)^2$  minimal ist, wenn  $m = \pm l$ .

**5.2** Zeigen Sie, daß die Kugelflächenfunktionen die Vollständigkeitsrelation (5.31) erfüllen. Verwenden Sie hierzu das Additionstheorem und die erzeugende Funktion für die Legendre-Polynome

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2u \cos \vartheta + u^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} u^l P_l(\cos \vartheta),$$

und weisen Sie nach, daß Ihr Ergebnis die Eigenschaften der  $\delta^{(2)}$ -Funktion besitzt und somit (5.31) folgt.

**5.3** Zeigen Sie, daß aus  $(\psi, \mathbf{L}^2 \psi) = 0$  auch  $(\psi, L_k \psi) = 0$  folgt.

**5.4** Zeigen Sie, daß die Relation  $[\mathbf{a} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{b} \cdot \mathbf{L}] = i\hbar(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{L}$  gilt, unter der Voraussetzung, daß  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  untereinander und mit  $\mathbf{L}$  kommutieren.

**5.5** Zeigen Sie:

(a) Für einen Vektoroperator  $\mathbf{V}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$  gilt:  $[\mathbf{L}^2, \mathbf{V}] = 2i\hbar(\mathbf{V} \times \mathbf{L} - i\hbar\mathbf{V})$ .

(b)  $[L_i, p_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}p_k$

**5.6 (a)** Gesucht ist die Eigenfunktion  $\psi$  von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_x$  mit Eigenwerten  $2\hbar^2$  und  $\hbar$ .

(b) Drücken Sie  $\psi$  als Linearkombination der Eigenfunktionen von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  aus. (Anleitung zu (a): Stellen Sie die in Frage kommenden Eigenfunktionen von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  in kartesischen Koordinaten dar und bestimmen Sie  $\psi$  durch eine Drehung um  $\pi/2$ .)

**5.7** Zeigen Sie die Ganzzahligkeit der Eigenwerte  $l$  des Bahndrehimpulses, indem Sie die Ganzzahligkeit der Eigenwerte von  $L_z$  zeigen.

Anleitung: Drücken Sie durch die Transformation

$$x_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a_i + a_i^\dagger)$$

$$p_i = -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a_i - a_i^\dagger)$$

(mit beliebigem  $m$  und  $\omega$ ) den Operator  $L_z$  durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren aus. Bringen Sie  $L_z$  durch eine lineare Transformation zu neuen Vernichtungsoperatoren  $b_1$  und  $b_2$  in die Gestalt

$$L_z = \hbar\{b_2^\dagger b_2 - b_1^\dagger b_1\}.$$

(Siehe auch Anhang C)

## 6. Zentralpotential I

In diesem Kapitel werden wir die Bewegung in Zentralpotentialen behandeln. Zunächst reduzieren wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung auf ein eindimensionales (radiales) Problem. Dann bestimmen wir die Bindungszustände für den wichtigen Fall des anziehenden Coulomb-Potentials. Schließlich werden wir das Zweikörperproblem auf ein Einkörperproblem in einem Potential zurückführen, so daß mit der Bewegung im Coulomb-Potential auch das nicht-relativistische Wasserstoffatom behandelt ist.

### 6.1 Kugelkoordinaten

Wir studieren nun die dreidimensionale Bewegung in einem Zentralfeld, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die potentielle Energie  $V(r)$  nur vom Abstand  $r = |\mathbf{x}|$  vom Ursprung abhängt. Der Hamilton-Operator lautet

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(r) . \quad (6.1)$$

In der *klassischen Mechanik* gilt

$$\mathbf{L}^2 = (\mathbf{x} \times \mathbf{p})^2 = \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 , \quad \text{also} \quad \mathbf{p}^2 = \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} + p_r^2 ,$$

wenn man mit  $p_r \equiv (\mathbf{x}/r) \cdot \mathbf{p}$  die Radialkomponente des Impulses bezeichnet.

Dagegen muß man in der *Quantenmechanik* die Nichtvertauschbarkeit von Orts- und Impulsoperator beachten:

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 + i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} . \quad (6.2)$$

**Anmerkung:** Dies folgt aus:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= \sum_{i=1}^3 L_i^2 = \varepsilon_{ijk} x_j p_k \varepsilon_{irs} x_r p_s = x_j p_k x_j p_k - x_j p_k x_k p_j \\ &= \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} - x_j x_k p_k p_j + 3i\hbar x_j p_j \\ &= \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} - x_j p_j x_k p_k - i\hbar x_j p_j + 3i\hbar x_j p_j . \end{aligned}$$

In den Zwischenschritten haben wir  $\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{irs} = \delta_{jr} \delta_{ks} - \delta_{js} \delta_{kr}$ ,  $p_k x_j = x_j p_k - i\hbar \delta_{jk}$ , und  $p_k x_k = x_k p_k - 3i\hbar$  benützt.

Wegen der Drehsymmetrie des Potentials geht man zu Kugelkoordinaten über. Da aufgrund von (5.17) die Projektion des Impulsoperators auf den Ortsoperator durch

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{x} \cdot \nabla = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} \quad (6.3)$$

gegeben ist, folgt aus (6.2)

$$\mathbf{p}^2 = \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2 - \frac{\hbar^2}{r^2} \left( \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + r \frac{\partial}{\partial r} \right). \quad (6.4)$$

Durch Anwendung auf eine Funktion  $f(r)$  sieht man leicht, daß folgende Ausdrücke für den Differentialoperator im zweiten Summanden äquivalent sind:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} r. \quad (6.5)$$

Damit läßt sich (6.4) in die Gestalt

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2 \quad (6.4')$$

bringen, wobei hier allerdings im Gegensatz zu dem vielleicht naiv erwarteten Ergebnis  $(\hbar/i)\partial/\partial r$  die Radialkomponente des Impulsoperators durch

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (6.6)$$

gegeben ist. Die Operatoren  $p_r$  und  $r$  genügen der Vertauschungsrelation

$$[r, p_r] = \left[ r, \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \right] = i\hbar. \quad (6.6')$$

$p_r$  ist hermitesch.

#### Beweis der Hermitezität:

$$(i) \quad \int_0^\infty dr r^2 \varphi^* \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \psi = - \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \varphi \right)^* \psi$$

$$(ii) \quad \int_0^\infty dr r^2 \varphi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \psi = \frac{\hbar}{i} r^2 \varphi^* \psi \Big|_0^\infty - \frac{\hbar}{i} \int_0^\infty dr \left( \frac{\partial}{\partial r} r^2 \varphi^* \right) \psi \\ = \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \varphi \right)^* \psi + 2 \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \varphi \right)^* \psi.$$

Die Summe (i) + (ii) ergibt die Hermitezität von  $p_r$ ;  $(\hbar/i)\partial/\partial r$  allein wäre nicht hermitesch. In (ii) wurden die Randbedingungen von Seite 124 benützt.

Setzen wir (6.4') in den Hamilton-Operator (6.1) ein, erhalten wir für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E\psi(r, \vartheta, \varphi). \quad (6.7)$$

Da wir die Eigenfunktionen von  $\mathbf{L}^2$  kennen, machen wir den Separationsansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (6.8)$$

Eingesetzt in die Differentialgleichung (6.7), folgt mit (5.14) und (5.21) sofort eine Differentialgleichung für den radialen Anteil  $R(r)$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r). \quad (6.9)$$

Im Separationsansatz für die Wellenfunktion begegnen wir hier einem allgemeinen Prinzip. Da  $H$  als Skalar invariant unter Drehungen ist, d. h. Rotationssymmetrie besitzt, gilt gemäß (5.8)  $[H, \mathbf{L}] = [H, \mathbf{L}^2] = 0$ , was bedeutet, daß  $H$ ,  $L_z$  und  $\mathbf{L}^2$  gemeinsam diagonalisierbar sind. Ähnlich wie hier aufgrund der Drehsymmetrie des Hamilton-Operators die Erhaltung des Drehimpulses  $\mathbf{L}$  folgt, gibt es stets zu einer kontinuierlichen Symmetrie einen zugehörigen Erhaltungssatz.

Nun jedoch wollen wir die Untersuchung der Gleichung (6.9) fortsetzen, die zwar nur von einer Koordinate abhängt, aber noch nicht die Form einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung hat. Um sie auf diese Form zu bringen, substituieren wir

$$R(r) = u(r)/r, \quad (6.10)$$

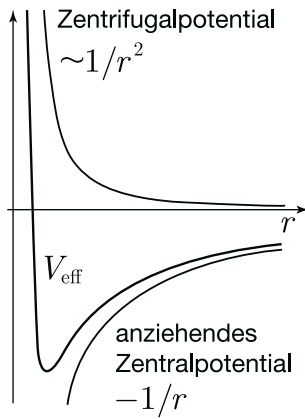
und beachten, daß nach (6.5) gilt

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) = \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 \frac{u}{r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} u;$$

deshalb:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r). \quad (6.11)$$

Damit ist das Problem des Zentralpotentials auf ein eindimensionales Problem zurückgeführt; Gleichung (6.11) ist eine eindimensionale Schrödinger-Gleichung mit dem effektiven Potential (Abb. 6.1)



**Abb. 6.1.** Effektives Potential der radialen Schrödinger-Gleichung für ein anziehendes Coulomb Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (6.12)$$

Dies steht in völliger Analogie zur klassischen Mechanik, bei der auch das Zentralpotential durch einen abstoßenden Zentrifugalterm (zweiter Term in (6.12)) abgeändert wird. Nun müssen wir noch Rand- und Normierungsbedingungen für  $u(r)$  bestimmen.

1. Aus der Normierbarkeit

$$\int d^3x |\psi(\mathbf{x})|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^2} |u(r)|^2 < \infty$$

folgt für Bindungszustände

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |u(r)| \leq \frac{a}{r^{(1/2+\varepsilon)}} \quad \text{mit } \varepsilon > 0.$$

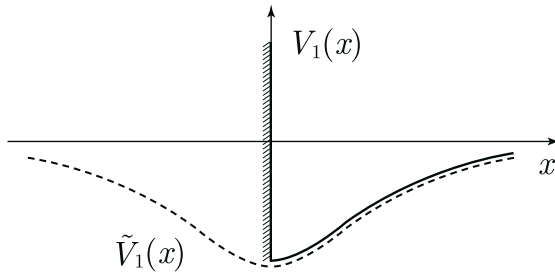
$u(r)$  muß also für große  $r$  stärker mit  $r$  abfallen als  $1/\sqrt{r}$ .

2. Verhalten für  $r \rightarrow 0$ : Für  $V(r) \neq \delta^{(3)}(\mathbf{x})$  muß ferner  $u(0) = 0$  gelten, denn sonst wäre  $\Delta\psi = \nabla^2 u(0)/r \sim \delta^{(3)}(\mathbf{x})u(0)$ , im Widerspruch zu Gleichung (6.11).

## 6.2 Bindungszustände in drei Dimensionen

Wir stellen uns nun die Frage, welche allgemeinen Aussagen über die Existenz von Bindungszuständen anziehender Zentralpotentiale gemacht werden können. Betrachten wir zunächst den Bahndrehimpuls  $l = 0$ , dann ist  $V_{\text{eff}}(r) = V(r)$ . Die Randbedingung  $u(0) = 0$  bedeutet entsprechend Gl. (3.58), daß das äquivalente eindimensionale Problem das Potential (Abb. 6.2)

$$V_1(x) = \begin{cases} V(x) & x > 0 \\ \infty & x < 0 \end{cases}$$



**Abb. 6.2.** Effektives eindimensionales Potential für  $l = 0$ ,  $V_1(x)$  (durchgezogen). Die Eigenfunktionen sind identisch mit den ungeraden Eigenfunktionen von  $\tilde{V}_1(x)$  (gestrichelt)

besitzt. Als Referenz bilden wir aus  $V(r)$  auch das symmetrische Potential  $\tilde{V}_1(x) \equiv V(|x|)$ . Für symmetrische eindimensionale Probleme wissen wir aus Kap. 4, daß sie sicher einen geraden Bindungszustand besitzen. Jedoch existiert ein ungerader Bindungszustand nur, wenn das Potential eine Mindeststärke erreicht. Der Grundzustand des Potentials  $V_1(x)$  ist für positive  $x$  identisch mit dem ersten angeregten, d. h. niedrigsten ungeraden Bindungszustand von  $\tilde{V}_1(x)$ . Deshalb muß  $V(r)$  eine Mindeststärke überschreiten, damit im Dreidimensionalen zumindest ein Bindungszustand existiert. Der Zentrifugalterm ist mit wachsendem  $l$  zunehmend abstoßend. Sollte ein Potential schon für  $l = 0$  keinen Bindungszustand besitzen, so erst recht nicht für  $l > 0$ .

Wir wollen an dieser Stelle noch aus der Betrachtung der radialen Schrödinger-Gleichung (6.11) in *Grenzfällen* weitere Informationen über das Verhalten von  $u(r)$  gewinnen, bevor wir uns dann schließlich im nächsten Abschnitt speziell dem Coulomb-Problem zuwenden.

### Grenzübergang $r \rightarrow 0$

Für Potentiale wie das Coulomb- oder Kastenpotential dominiert bei abnehmendem  $r$  der Zentrifugalterm gegenüber  $(V(r) - E)$ , so daß (6.11) übergeht in

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u(r) = 0.$$

Diese Differentialgleichung 2. Ordnung besitzt die allgemeine Lösung

$$u(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l}.$$

Aufgrund der Randbedingung  $u(0) = 0$  ist der  $B$ -Term nicht zulässig, so daß im Grenzübergang  $r \rightarrow 0$   $u(r) \rightarrow a_0 r^{l+1}$  ist, und man allgemein ansetzen kann

$$u(r) = r^{l+1}(a_0 + a_1 r + \dots). \quad (6.13a)$$

**Anmerkung:** Für Potentiale  $V(r) \sim 1/r$  und  $V(r) \sim r^0$  (Coulomb-Potential, Kastenpotential) ist  $r = 0$  ein „regulärer singulärer Punkt“ der Differentialgleichung (6.11).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> siehe z.B.: P. Dennery und A. Krzywicki: *Mathematics for Physicists* (Harper & Row, New York 1967) oder E.T. Whittaker und G.N. Watson: *A Course of Modern Analysis* (Cambridge University Press 1963)



**Grenzübergang  $r \rightarrow \infty$** 

In diesem Fall wird  $V_{\text{eff}}$  vernachlässigbar und (6.11) geht über in

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u = Eu .$$

Für Bindungszustände ( $E < 0$ ) erhält man die Lösungen  $\exp\{\pm\kappa r\}$  mit

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

von denen wegen der Normierungsforderung jedoch für  $u(r)$  nur die exponentiell abfallende relevant ist, d. h.

$$u(r) = Ce^{-\kappa r} \quad \text{für } r \rightarrow \infty . \quad (6.13b)$$

Dieses Resultat legt nahe, in die Differentialgleichung (6.11) die dimensionslose Variable  $\varrho = \kappa r$  einzuführen:

$$\left[ \frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} - \frac{V(\varrho/\kappa)}{|E|} - 1 \right] u(\varrho) = 0 . \quad (6.14)$$

**6.3 Coulomb-Potential**

Wir konkretisieren nun unsere Untersuchungen, indem wir ein Elektron im Feld eines Atomkerns betrachten. Zu diesem Zweck wählen wir für  $V(r)$  das Coulomb-Potential

$$V(r) = -\frac{e_0^2 Z}{r} , \quad (6.15)$$

$e_0 = 4.803 \times 10^{-10}$  esu (Elementarladung). Wir definieren

$$\frac{V}{|E|} = -\frac{\varrho_0}{\varrho} , \quad \text{wobei } \varrho_0 = \frac{e_0^2 Z \kappa}{|E|} = \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \cdot \frac{Ze_0^2}{\hbar} . \quad (6.16)$$

Gleichung (6.14) wird damit zu

$$\left[ \frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} + \frac{\varrho_0}{\varrho} - 1 \right] u(\varrho) = 0 . \quad (6.17)$$

Für  $u(\varrho)$  benutzen wir nun eine Substitution, die dem asymptotischen Verhalten, wie wir es in (6.13a) und (6.13b) hergeleitet haben, Rechnung trägt:

$$u(\varrho) = \varrho^{l+1} e^{-\varrho} w(\varrho) . \quad (6.18)$$

Damit erhalten wir durch Einsetzen in (6.17) folgende Differentialgleichung 2. Ordnung für  $w(\varrho)$ :

$$\varrho \frac{d^2 w}{d\varrho^2} + 2(l+1-\varrho) \frac{dw}{d\varrho} + (\varrho_0 - 2(l+1))w = 0. \quad (6.19)$$

$w(\varrho)$  setzen wir als Potenzreihe an

$$w(\varrho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varrho^k, \quad (6.20)$$

und erhalten aus (6.19)

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k [k(k-1)\varrho^{k-1} + 2(l+1)k\varrho^{k-1} - 2k\varrho^k + (\varrho_0 - 2(l+1))\varrho^k] = 0. \quad (6.21)$$

Die Koeffizienten jeder Potenz von  $\varrho$  müssen Null sein, also für  $\varrho^k$

$$[(k+1)k + 2(l+1)(k+1)]a_{k+1} + [-2k + (\varrho_0 - 2(l+1))]a_k = 0.$$

Das ergibt eine Rekursionsrelation, die es erlaubt, aus  $a_k$  den nächsthöheren Koeffizienten  $a_{k+1}$  zu berechnen:

$$a_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - \varrho_0}{(k+1)(k+2l+2)} a_k. \quad (6.22)$$

Für die Konvergenz ist das Verhältnis aufeinanderfolgender Koeffizienten für hohe Potenzen maßgebend. Gleichung (6.22) ergibt

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow \frac{2}{k} \quad \text{für } k \rightarrow \infty.$$

Vergleicht man dies mit der Exponentialreihe

$$e^{2\varrho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (2\varrho)^k,$$

deren aufeinanderfolgende Koeffizienten sich ebenfalls wie

$$\frac{2^{k+1}/(k+1)!}{2^k/k!} = \frac{2}{k+1} \approx \frac{2}{k}$$

zueinander verhalten, sieht man, daß sich unsere Reihe für  $w(\varrho)$  wie  $e^{2\varrho}$  verhält. Damit also mit (6.18) nicht  $u(r) \sim e^\varrho = e^{\kappa r}$  für große  $r$  resultiert, muß die Reihe abbrechen. Bricht die Reihe nach dem  $N$ -ten Glied ab, ist  $w(\varrho)$  ein Polynom  $N$ -ten Grades. Die Abbruchbedingung  $a_{N+1} = a_{N+2} = \dots = 0$  führt nach (6.22) auf

$$\varrho_0 = 2(N+l+1), \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (6.23)$$

Man nennt  $N$  „radiale Quantenzahl“. Aus (6.23) und (6.16) ergeben sich die Energieeigenwerte der Bindungszustände des Coulomb-Potentials:

$$E = -\frac{2mZ^2e_0^4}{\rho_0^2\hbar^2} = -\frac{mZ^2e_0^4}{2\hbar^2(N+l+1)^2}. \quad (6.24)$$

Führen wir mit

$$n = N + l + 1 \quad (6.25)$$

die „Hauptquantenzahl“  $n$  ein, erhalten wir

$$E_n = -\frac{mZ^2e_0^4}{2\hbar^2n^2}; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (6.24')$$

Die Energieeigenwerte  $E_n$  hängen nur von der Kombination  $n = N + l + 1$  ab. Zu einem festen vorgegebenen  $n$  sind die Drehimpulsquantenzahlen  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$  möglich. Beachtet man ferner, daß zu jedem  $l$   $2l + 1$  verschiedene Werte von  $m$  gehören, ergibt sich wegen

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2\frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

eine  $n^2$ -fache Entartung des Energieeigenwertes  $E_n$ .

Tabelle 6.1 bietet einen Überblick über die Zuordnung der Quantenzahlen zu den einzelnen Energiewerten.

**Tabelle 6.1.** Quantenzahlen und Energieeigenwerte

$n = 1$	$l = 0$ ( $s$ -Orbital)	$m = 0$	$E_1$ (1-fach)
$n = 2$	$l = 0$ ( $s$ )	$m = 0$	} $E_2$ (4-fach)
	$l = 1$ ( $p$ )	$m = -1, 0, 1$	
$n = 3$	$l = 0$ ( $s$ )	$m = 0$	} $E_3$ (9-fach)
	$l = 1$ ( $p$ )	$m = -1, 0, 1$	
	$l = 2$ ( $d$ )	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	
$n = 4$	$l = 0$ ( $s$ )	$m = 0$	} $E_4$ (16-fach)
	$l = 1$ ( $p$ )	$m = -1, 0, 1$	
	$l = 2$ ( $d$ )	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	
	$l = 3$ ( $f$ )	$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	

Wir haben mit (6.24) die Energieeigenwerte für das Coulomb-Potential bestimmt und könnten mit der Rekursionsrelation (6.22) auch die zugehörigen Wellenfunktionen berechnen. Anstatt diesen Weg weiterzuverfolgen, wollen wir die radiale Schrödinger-Gleichung (6.19) für die gefundenen Eigenwerte direkt in Verbindung bringen mit einer in der Mathematik eingehend

untersuchten Differentialgleichung, und uns die Kenntnis ihrer Lösungen zunutze machen. Zu diesem Zweck multiplizieren wir (6.19) mit  $1/2$  und setzen gemäß (6.23) und (6.25)  $\varrho_0 = 2n$  ein, mit dem Ergebnis

$$(2\varrho) \frac{d^2 w}{d(2\varrho)^2} + ((2l+1) + 1 - (2\varrho)) \frac{dw}{d(2\varrho)} + ((n+l) - (2l+1))w = 0. \quad (6.26)$$

Dies ist die Laguerresche Differentialgleichung. Um das einzusehen, fügen wir eine kurze Übersicht über die für uns wichtigsten Eigenschaften der *Laguerre-Polynome* ein.

Die *Laguerre-Polynome*<sup>2</sup> treten als Koeffizienten in der Potenzreihenentwicklung der folgenden *erzeugenden Funktion* auf:

$$\frac{1}{1-s} \exp \left\{ -x \frac{s}{1-s} \right\} = \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{s^r}{r!}. \quad (6.27)$$

Partielle Differentiation dieser Beziehung nach  $x$  liefert

$$-\frac{s}{(1-s)^2} \exp \left\{ -x \frac{s}{1-s} \right\} = \sum L'_r(x) \frac{s^r}{r!},$$

bzw. durch Einsetzen der Potenzreihe

$$-\sum L_r \frac{s^{r+1}}{r!} = \sum L'_r(x) \frac{1}{r!} (s^r - s^{r+1})$$

und schließlich durch Vergleich der Koeffizienten von  $s^r$

$$-\frac{1}{(r-1)!} L_{r-1} = L'_r \frac{1}{r!} - L'_{r-1} \frac{1}{(r-1)!},$$

also die folgende Rekursionsrelation:

$$(i) \quad L'_r = r(L'_{r-1} - L_{r-1}). \quad (6.28)$$

Völlig analog ergibt sich durch partielle Differentiation nach  $s$  eine zweite Rekursionsrelation

$$(ii) \quad L_{r+1} = (2r+1-x)L_r - r^2 L_{r-1}. \quad (6.29)$$

Aus den Rekursionsrelationen folgt (ohne Beweis) die *Laguerre-Differentialgleichung*

$$xL''_r + (1-x)L'_r + rL_r = 0. \quad (6.30)$$

Die *zugeordneten Laguerre-Polynome* sind durch die Definition

$$L_r^s = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x) \quad (6.31)$$

<sup>2</sup> Bei der Literatur zu Laguerre-Polynomen sollte man beachten, daß unterschiedliche Definitionen und Notationen im Gebrauch sind.

gegeben. Diese können auch in der Form

$$L_r^s = \frac{d^s}{dx^s} e^x \frac{d^r}{dx^r} e^{-x} x^r \quad (6.32a)$$

dargestellt werden und sind Polynome vom Grad  $r - s$  mit  $r - s$  verschiedenen positiven reellen Nullstellen. Die explizite Darstellung dieser Polynome lautet

$$L_r^s(x) = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \frac{(r!)^2}{k!(k+s)!(r-k-s)!} x^k. \quad (6.32b)$$

Ferner gilt für sie die Normierungsrelation

$$\int_0^\infty dx x^{s+1} e^{-x} [L_r^s(x)]^2 = \frac{(2r-s+1)(r!)^3}{(r-s)!}. \quad (6.33)$$

Differenziert man (6.30) gemäß der Produktregel  $s$ -mal nach  $x$ , bekommt man

$$xL_r^{s''} + sL_r^{s'} + L_r^s - xL_r^{s'} - sL_r^s + rL_r^s = 0,$$

also folgende Differentialgleichung für die zugeordneten Laguerre-Polynome:

$$xL_r^{s''} + (s+1-x)L_r^{s'} + (r-s)L_r^s = 0. \quad (6.34)$$

Nun sehen wir durch Vergleich von (6.26) und (6.34), daß die  $w(\varrho)$  Lösungen der Differentialgleichung für die zugeordneten Laguerre-Polynome sind mit  $s = 2l + 1$ ,  $r = n + l$ , also

$$w(\varrho) = AL_{n+l}^{2l+1}(2\varrho); \quad \varrho = \kappa r. \quad (6.35)$$

Man überzeugt sich auch leicht, daß die Koeffizienten des Polynoms  $L_{n+l}^{2l+1}(2\varrho)$ , (6.32b) die Rekursionsrelation (6.22) mit (6.23) und (6.25) erfüllen.

Wir fassen zusammen: Mit (6.8), (6.10), (6.18), (6.35) und entsprechender Normierung gemäß (6.33) ergeben sich die gebundenen stationären Zustände des *Coulomb-Potentials* zu

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t) = e^{-itE_n/\hbar} R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad \text{wobei} \quad (6.36)$$

$$R_{nl}(r) = \frac{u(r)}{r} = - \left[ \frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3} \right]^{1/2} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (6.37)$$

und

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} = \frac{mZe_0^2}{\hbar^2 n}, \quad \text{also} \quad (6.38)$$

$$\kappa = \frac{Z}{na},$$

wenn man mit

$$a = \frac{\hbar^2}{me_0^2} = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (6.39)$$

den *Bohrschen Radius* definiert. Entsprechend (6.24') sind die zugehörigen Energieeigenwerte

$$E_n = -\frac{mZ^2e_0^4}{2\hbar^2n^2} = -\frac{(Ze_0)^2}{2an^2} = -\frac{mc^2}{2}\alpha^2\frac{Z^2}{n^2} \quad (6.24'')$$

hier steht  $mc^2 = 0.51098 \text{ MeV}$  für die Ruheenergie des Elektrons und

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.037} \quad (6.40)$$

ist die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*.

Für die Bindungsenergie im Grundzustand des Wasserstoffatoms ( $Z = 1$ ), die dem Negativen der Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms äquivalent ist, erhält man damit

$$E_1(Z = 1) = -13.6 \text{ eV} = -1 \text{ Ry (Rydberg)}. \quad (6.41)$$

Da  $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t)$  sowohl im Winkel- als auch Radialanteil normiert wurde, gilt die Orthonormalitätsbeziehung

$$\int d^3x \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (6.42)$$

### Bemerkungen:

- i) Der Radialteil  $R_{nl}$  hat aufgrund der Eigenschaften der assoziierten Laguerre-Polynome  $N = n - l - 1$  positive Nullstellen (Knoten).
- ii)  $R_{nl}$  hängt nicht von der Quantenzahl  $m$  ab.
- iii)  $|\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t)|^2 r^2 dr d\Omega$  bedeutet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in  $dr$  und  $d\Omega$ . Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhält man durch Integration über die Raumwinkel. Sie ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Intervall  $dr$  in einem Abstand  $r$  vom Ursprung zu finden. Aufgrund der Normierung des Winkelanteils  $Y_{lm}(\Omega)$  ist sie durch  $|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$  gegeben.

Wir geben noch die niedrigsten radialen Wellenfunktionen an:

$n = 1, l = 0$  („K-Schale, s-Orbital“):

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$n = 2$ ,  $l = 0$  („ $L$ -Schale,  $s$ -Orbital“):

$$R_{20}(r) = 2 \left( \frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a}$$

$l = 1$  („ $L$ -Schale,  $p$ -Orbital“):

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \quad (6.43)$$

$n = 3$ ,  $l = 0$  („ $M$ -Schale,  $s$ -Orbital“):

$$R_{30}(r) = 2 \left( \frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left[ 1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2(Zr)^2}{27a^2} \right] e^{-Zr/3a}$$

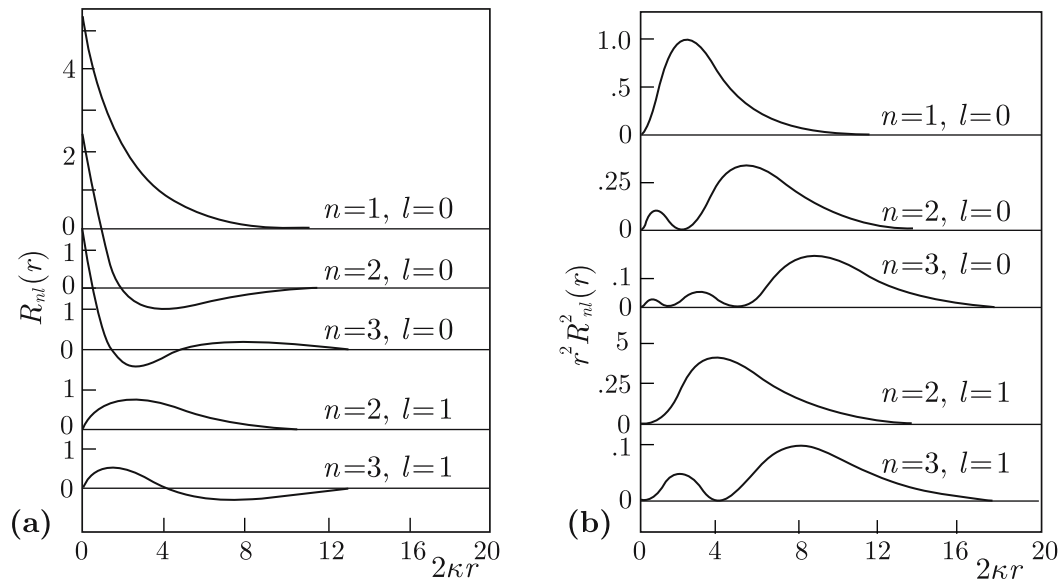
$l = 1$  („ $M$ -Schale,  $p$ -Orbital“):

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left( \frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} \left( 1 - \frac{Zr}{6a} \right) e^{-Zr/3a}$$

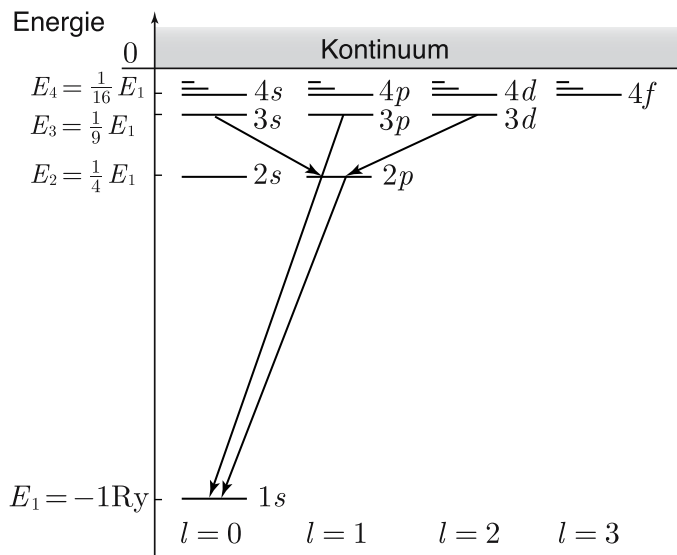
$l = 2$  („ $M$ -Schale,  $d$ -Orbital“):

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left( \frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-Zr/3a}.$$

Man erkennt, daß die Zustände zu  $l = 0$  am Ursprung endlich sind, während die Zustände zu  $l \geq 1$  dort verschwinden. Die Funktionen  $R_{nl}(r)$  und die radialen Wahrscheinlichkeitsdichten  $r^2 R_{nl}^2$  sind in Abb. 6.3 graphisch dargestellt.



**Abb. 6.3.** Radiale Wellenfunktion  $R_{nl}(r)$  für das anziehende Coulomb-Potential ( $Z = 1$ ). (a) Radiale Wellenfunktion  $R_{nl}$ . (b) Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte  $r^2 R_{nl}^2$



**Abb. 6.4.** Termschema für das Coulomb-Potential

Die Energieniveaus lassen sich übersichtlich in Form eines *Termschemas* darstellen. Für das Wasserstoffatom ist dies in Abb. 6.4 dargestellt.

Die Atomspektren entstehen durch Übergänge zwischen den diskreten Niveaus; beim Wasserstoffatom ist die Energie des Übergangs vom Anfangszustand  $m$  in den Endzustand  $n$  gegeben durch

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n = 1 \text{ Ry} \left( -\frac{1}{m^2} + \frac{1}{n^2} \right). \quad (6.44)$$

Damit haben wir also die quantenmechanische Begründung des bereits 1905 von Ritz aufgestellten Kombinationsprinzips gefunden. Die bekanntesten Spektralserien, charakterisiert durch den jeweiligen Endzustand ( $n$ ) des Übergangs, sind für das Wasserstoffatom in Tabelle 6.2 angegeben.

**Tabelle 6.2.** Spektralserien des H-Atoms

Serie	Endniveau	Orbitale des Übergangs	Charakteristischer Wellenlängenbereich
Lyman	$n = 1$	$p \rightarrow s$	ultraviolett um 100 nm
Balmer	$n = 2$	$s \rightarrow p$	ultraviolett bis sichtbar (400–600 nm)
Paschen	$n = 3$	$d \rightarrow p$ } $f \rightarrow d$ }	infrarot (1000–7000 nm)
Bracket	$n = 4$		
Pfund	$n = 5$		

Die Energieeigenwerte des Coulomb-Hamilton-Operators weisen, wie wir schon früher festgestellt haben, eine hochgradige Entartung in den Quanten-



zahlen  $l$  und  $m$  auf. Inwieweit hängt dies von den besonderen Eigenschaften der untersuchten physikalischen Situation ab?

(a) Für Zentralpotentiale, d. h. falls  $V = V(r)$ , sind die Energieeigenwerte stets unabhängig von  $m$ .

Betrachten wir dazu einen rotationssymmetrischen Hamilton-Operator, also  $[H, L_i] = 0$  für  $i = 1, 2, 3$ . In diesem Fall sind  $H, \mathbf{L}^2, L_z$  gleichzeitig diagonalisierbar, d. h. sie besitzen gemeinsame Eigenfunktionen, und es gilt außerdem  $[L_\pm, H] = 0$ . Sei  $\psi_{lm}$  eine Eigenfunktion<sup>3</sup> von  $H$ :  $H\psi_{lm} = E\psi_{lm}$ . Nun wenden wir  $L_+$  auf diese Gleichung an:

$$HL_+\psi_{lm} = L_+H\psi_{lm} = EL_+\psi_{lm}, \quad \text{bzw. wegen } L_+\psi_{lm} \propto \psi_{lm+1}$$

$$H\psi_{lm+1} = E\psi_{lm+1}.$$

Das bedeutet nun aber: Wenn  $\psi_{lm}$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $E$  ist, dann gilt das auch für  $\psi_{lm+1}$ . Somit sind als Folge der Rotationssymmetrie die Energieeigenwerte unabhängig von  $m$ , wie man es auf elementarerem Niveau aufgrund der Unabhängigkeit der radialen Schrödinger-Gleichung (6.9) von  $m$  schon sieht.

(b) Die Entartung der Energieeigenwerte bezüglich  $l$  stellt eine spezifische Eigenschaft des  $1/r$ -Potentials dar.

Der Grund hierfür liegt darin, daß für das Coulomb-Potential der Lenzsche Vektor

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}) - \frac{e_0^2}{r}\mathbf{x}$$

eine zusätzliche Erhaltungsgröße ist ( $\mathbf{A} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = 0$ ;  $[\mathbf{A}, H] = 0$ ). Klassisch bedeutet das, daß die Hauptachse der elliptischen Bahn räumlich feststeht.

Den Entartungsgrad der abgeleiteten Energieeigenwerte hatten wir zu  $n^2$  bestimmt; berücksichtigt man zusätzlich die doppelte Besetzbarkeit jedes Zustandes durch zwei Elektronen entgegengesetzten Spins, so ergibt er sich zu  $2n^2$ . Anlehnend an die Notation der Spektroskopie werden wir später die  $2(2l+1)$  Zustände zu festen Werten für  $n$  und  $l$  als „Schale“ bezeichnen.

Von einigem Interesse sind auch die Mittelwerte und Unschärfen des Ortes in den Eigenzuständen des Coulomb-Hamilton-Operators. Man erhält für den mittleren radialen Abstand im Zustand  $\psi_{nlm}$  durch Benutzen der Rekursionsrelation für die Laguerre-Polynome:

$$\langle r \rangle_{nl} = \int d^3x \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} = \frac{1}{2} \frac{a}{Z} (3n^2 - l(l+1)). \quad (6.45)$$

Speziell:  $\langle r \rangle_{n,n-1} = (a/Z)n(n+1/2)$ .

<sup>3</sup> Der Punkt bezieht sich auf weitere Quantenzahlen von  $H$ , wie z. B.  $n$  beim Coulomb-Potential.

Analog berechnet man

$$\langle r^2 \rangle_{n,n-1} = \frac{a^2}{Z^2} n^2 (n+1) \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (6.46)$$

Das ergibt für den Zustand  $\psi_{n,n-1,m}$  eine radiale Unschärfe von

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle_{n,n-1} - (\langle r \rangle_{n,n-1})^2} = \frac{an}{Z} \sqrt{\frac{1}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right)} \quad \text{und daher}$$

$$\frac{\Delta r}{\langle r \rangle_{n,n-1}} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}} \quad (6.47)$$

als relative Schwankung. Man sieht, daß für  $n \rightarrow \infty$  dieser Bruch gegen 0 geht, d. h. die Bahnen für hohe Energien sehr wohldefiniert werden.

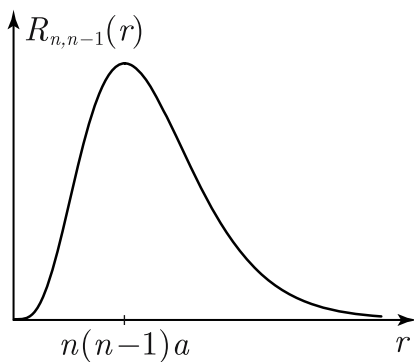
Die Zustände zur Drehimpulsquantenzahl  $l = 0$  sind proportional zu

$$\psi_{n00} \sim e^{-\kappa r} L_n^1(2\kappa r).$$

Sie besitzen  $n - 1$  Knoten und sind endlich bei  $r = 0$  ( $\psi_{n00}(0, \vartheta, \varphi) \neq 0$ ). Außerdem sind die Zustände  $\psi_{n00}$  wegen  $Y_{00}(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$  winkelunabhängig, d. h. kugelsymmetrisch, während klassisch die Bewegung zum Bahndrehimpuls  $L = 0$  auf einer Geraden durch das Zentrum verläuft.

Dagegen haben die Zustände mit maximalem Bahndrehimpuls, d. h.  $l = n - 1$ , nach (6.37) die radiale Abhängigkeit

$$R_{n,n-1}(r) = \frac{(2\kappa)^{3/2}}{(2n)!} (2\kappa r)^{n-1} e^{-\kappa r}, \quad (\text{Abb. 6.5}).$$



**Abb. 6.5.** Radiale Eigenfunktion mit maximalem  $l$ ; repräsentativ für  $n = 5$

Das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p(r) = \int d\Omega r^2 |\psi_{n,n-1,m}|^2 = C r^{2n} e^{-2\kappa r}$$

findet man durch Differentiation

$$\frac{dp(r)}{dr} \propto r^{2n} e^{-2\kappa r} \left( \frac{2n}{r} - 2\kappa \right)$$

an der Stelle  $r_0 = n/\kappa = n^2 a/Z$ ; dieser Wert wächst quadratisch mit zunehmendem  $n$ . Außerdem haben wir in (6.47) bereits die relative Schwankung berechnet, die mit zunehmendem  $n$  abnimmt. Klassisch sind die Bahnen mit maximalem Bahndrehimpuls  $L$  bei vorgegebener Energie Kreisbahnen. Durch Superposition der Zustände  $\psi_{n,n-1,n-1}$  für große  $n$  kann man Wellenpakete konstruieren, die genau die klassischen Kreisbahnen darstellen und das dritte *Keplersche Gesetz* erfüllen (Radius  $\sim n_0^2$ , Umlaufzeit  $\sim n_0^3$ ). Siehe Ende dieses Abschnitts.

Während  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  in den Eigenzuständen  $\psi_{nlm}$  scharfe Werte annehmen, gilt dies nicht so für die Drehimpulskomponenten  $L_x$  und  $L_y$ . Aufgrund der Symmetrieeigenschaften der  $\psi_{nlm}$  in den Winkelkoordinaten findet man für die Mittelwerte

$$\langle L_{x,y} \rangle_{l,m} = (\psi_{nlm}, L_{x,y} \psi_{nlm}) = (Y_{lm}, L_{x,y} Y_{lm}) = 0. \quad (6.48)$$

Mit  $L_x^2 + L_y^2 = \mathbf{L}^2 - L_z^2$  ergibt sich ferner

$$\begin{aligned} \langle L_x^2 \rangle_{l,m} &= \langle L_y^2 \rangle_{l,m} = (Y_{lm}, L_x^2 Y_{lm}) \\ &= \frac{1}{2} (Y_{lm}, (\mathbf{L}^2 - L_z^2) Y_{lm}) = \frac{1}{2} \hbar^2 [l(l+1) - m^2] \quad \text{und somit} \end{aligned}$$

$$\Delta L_x = \Delta L_y = \sqrt{\langle L_y^2 \rangle_{l,m} - \langle L_y \rangle_{l,m}^2} = \hbar \sqrt{\frac{l(l+1) - m^2}{2}}. \quad (6.49)$$

Die Unschärfen verschwinden hier daher nicht, werden aber minimal für  $|m| = l$

$$\Delta L_x|_{l,\pm l} = \Delta L_y|_{l,\pm l} = \hbar \sqrt{l/2}, \quad (6.50)$$

also erwartungsgemäß in den Zuständen mit der stärksten  $z$ -Orientierung des Bahndrehimpulses. Für große  $l$  wird dann die relative Schwankung

$$\frac{\Delta L_x}{(L^2)^{1/2}} \sim l^{-1/2}.$$

Um ein Gefühl für die atomaren Größenordnungen zu erhalten, zeigen wir noch, daß wir die Grundzustandsenergie und den Bohrschen Radius durch Minimalisierung der Energie und gleichzeitiger Berücksichtigung der Unschärferelation erhalten können. Mit Hilfe der Unschärferelation kann man bereits ohne weitere Kenntnisse über das genauere Aussehen der Zustände eine Abschätzung der Grundzustandsenergie erhalten. Wenn man nämlich im Hamilton-Operator

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e_0^2 Z}{r}$$

$p$  durch  $\Delta p$  und  $r$  durch  $\Delta r$  ersetzt, ergibt sich mit Hilfe der Unschärferelation  $\Delta p \Delta r \approx \hbar$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m(\Delta r)^2} - \frac{e_0^2 Z}{\Delta r}.$$

Durch Differentiation

$$\frac{dE}{d(\Delta r)} = -\frac{\hbar^2}{m(\Delta r)^3} + \frac{e_0^2 Z}{(\Delta r)^2}$$

wird die Stelle des Energieminimums zu

$$(\Delta r)_0 = \frac{\hbar^2}{me_0^2 Z} = \frac{a}{Z}$$

bestimmt, dann ergibt sich für die minimale, mit der Unschärferelation verträgliche Energie der Wert

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m(\Delta r)_0^2} - \frac{e_0^2 Z}{(\Delta r)_0} = -\frac{mZ^2 e_0^4}{2\hbar^2},$$

sogar in völliger Übereinstimmung mit der exakt berechneten Grundzustandsenergie.

Wir knüpfen hier noch einige Bemerkungen an über die im atomaren Bereich auftretenden *charakteristischen Längen* und deren Zusammenhang über die Feinstrukturkonstante  $\alpha = e_0^2/\hbar c$ . Diese sind:

i) die *Compton-Wellenlänge*

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{mc},$$

die in Kap. 1 bei der Streuung von  $\gamma$ -Quanten an Elektronen auftrat, und die man auch als de Broglie-Wellenlänge hochrelativistischer Elektronen interpretieren kann;

ii) der *Bohrsche Radius* (6.39) als kennzeichnende Ausdehnung atomarer Elektronenzustände

$$a = \frac{\hbar^2}{me_0^2} = \frac{1}{\alpha} \lambda_c;$$

iii) die typische Wellenlänge  $2\pi\lambda$  des bei atomaren Quantenübergängen emittierten Lichts. Bei einer Übergangsenergie der Größenordnung  $\Delta E = e_0^2/a$ , entsprechend einer Frequenz  $\omega = \Delta E/\hbar$ , erhält man

$$\lambda = \frac{1}{k} = \frac{c}{\omega} = \frac{c\hbar}{\Delta E} = \frac{c\hbar a}{e_0^2} = \frac{a}{\alpha};$$

iv) der *klassische Elektronenradius*, definiert durch  $e_0^2/r_e = mc^2$ , somit

$$r_e = \frac{e_0^2}{mc^2} = \alpha \lambda_c .$$

Für diese vier Größen läßt sich also die Verhältnissfolge

$$r_e : \lambda_c : a : \lambda = \alpha^3 : \alpha^2 : \alpha : 1$$

angeben.

Die typische Geschwindigkeit des Elektrons im Atom ergibt sich aus der Unschärferelation  $v = \Delta p/m = Z\hbar/am = Z\alpha c$ .

Wir haben bei der Behandlung des *Coulomb-Potentials* in den vorhergehenden Abschnitten schon gelegentlich Bezug genommen auf das *Wasserstoffatom*. Inwieweit ist dies gerechtfertigt? Tatsächlich zeigt sich, daß in sehr genauen Experimenten Abweichungen entdeckt werden, die von folgenden, in späteren Kapiteln behandelten Effekten herrühren.

i) Zunächst ist das Wasserstoffatom ein Zweikörper-System, bestehend aus Kern und Elektron. Wir werden im folgenden Abschnitt zeigen, daß die Transformation auf Schwerpunkt- und Relativkoordinaten auf ein Einkörperproblem mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{mm_K}{m + m_K} = \frac{m}{1 + m/m_K}$$

führt, wobei  $m_K$  die Kernmasse ist. Beim Wasserstoff ergibt dies eine Korrektur in der vierten Stelle nach dem Komma, nämlich  $1 + m_e/m_K = 1.00054463$ , während etwa beim Positronium die Abänderung beträchtlich ist:  $m_K = m_{e^+} = m_e$ , deshalb  $\mu = m_e/2$ .

- ii) Relativistische Effekte liefern die sog. „Feinstruktur“ und sind von der Größenordnung  $\alpha^2$  im Vergleich zu den ursprünglichen Niveaus. Hierzu gehören die relativistische Korrektur der Elektronenmasse, der Darwin-Term und die Spin-Bahn-Kopplung (Kap. 12).
- iii) Die Lamb-Verschiebung, ein quantenfeldtheoretisches Phänomen, ist von der Größenordnung  $\alpha^3 \ln \alpha$  im Vergleich zu den ursprünglichen Energieniveaus.
- iv) Die Hyperfeinstruktur, die von der Wechselwirkung zwischen Elektron und Kernspin resultiert, ist etwa um den Faktor  $m_e/m_K \approx 1/2000$  kleiner als die Feinstruktur.

**Zeitabhängigkeit:** Superposition (Kreisbahn). Wir wollen nun noch den auf Seite 136 erwähnten *klassischen Grenzfall* genauer besprechen und insbesondere das dritte Keplersche Gesetz für die Planetenbewegung aus der Quantentheorie herleiten. Nach den Erfahrungen mit dem klassischen Grenzfall des harmonischen Oszillators am Ende von Abschn. 3.1 ist zu erwarten, daß wir Superpositionen von Zuständen großer Quantenzahlen zu bilden haben. Wir beschränken uns auf Kreisbahnen. In der klassischen Mechanik besitzen Kreisbahnen den zu vorgegebener Energie maximal erlaubten Drehimpuls. Das bedeutet, daß wir Zustände

$\psi_{n,n-1,n-1}(r, \vartheta, \varphi)$  superponieren müssen, denn  $l = n - 1$  ist die zu  $n$  maximale Bahndrehimpulsquantenzahl. Außerdem wissen wir aus (5.36), daß die Bahnebene für  $m = l$  am besten definiert ist, und haben deshalb auch  $m = n - 1$  gesetzt. Somit kommen wir zu folgender Superposition

$$\psi(r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_n c'_n \psi_{n,n-1,n-1}(r, \vartheta, \varphi) e^{-itE_n/\hbar}. \quad (6.51)$$

Die Koeffizienten  $c'_n$  mögen bei einem großen Wert  $n_0$  ihr Maximum besitzen und um diesen konzentriert sein. Wir schreiben

$$n = n_0 + \varepsilon$$

und entwickeln die in (6.51) auftretenden Größen nach  $\varepsilon$ , das nach der obigen Annahme klein gegen  $n_0$  ist. Insbesondere erhalten wir für die Energieeigenwerte (6.24') des Wasserstoffatoms ( $Z = 1$  und  $\text{Ry} = me_0^4/2\hbar^2$ )

$$E_n = -\text{Ry} \frac{1}{n^2} = -\text{Ry} \left( \frac{1}{n_0^2} - \frac{2\varepsilon}{n_0^3} \right) + O(\varepsilon^2)$$

und für das Wellenpaket

$$\begin{aligned} \psi(r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_\varepsilon c'_\varepsilon \frac{1}{\sqrt{\pi} n! n^n a^{3/2}} \left( -\frac{r}{a} \sin \vartheta \right)^{n-1} e^{-r/na} \\ \times \exp \left\{ i(n_0 + \varepsilon - 1)\varphi + i \frac{t \text{Ry}}{\hbar} \left( \frac{1}{n_0^2} - \frac{2\varepsilon}{n_0^3} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (6.51')$$

wobei wir (C.9) benützten. Aus (6.51') ist nochmals deutlich, daß für großes  $n_0$  das Wellenpaket völlig auf  $\vartheta = \pi/2$  konzentriert ist. Wir absorbieren nun alle Normierungskonstanten in einem neuen Entwicklungskoeffizienten  $c_\varepsilon$  und erhalten für die Radial- und Winkelabhängigkeit des Wellenpakets in der Bahnebene ( $\vartheta = \pi/2$ )

$$\psi \left( r, \frac{\pi}{2}, \varphi, t \right) \propto \sum_\varepsilon c_\varepsilon r^{n-1} e^{-r/na} e^{i\varepsilon(\varphi - (2 \text{Ry}/\hbar n_0^3)t)}. \quad (6.52)$$

Durch geeignete Wahl von  $c_\varepsilon$ , etwa einer Gaußfunktion, erhält man ein Wellenpaket, das bezüglich seiner Azimutalwinkelabhängigkeit die Form  $\psi(r, \pi/2, \varphi, t) = g(\varphi - t\nu)$  besitzt und mit der Frequenz  $\nu = 2 \text{Ry}/\hbar n_0^3$  umläuft.

Zur Zulässigkeit der Superposition von Energieeigenzuständen mit verschiedenen Hauptquantenzahlen  $n$  bemerken wir

$$\langle r \rangle_{n,n-1} = \frac{a}{Z} n \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (6.53)$$

woraus im Grenzfall großer  $n$

$$\frac{\langle r \rangle_{n+1,n} - \langle r \rangle_{n,n-1}}{\langle r \rangle_{n,n-1}} = \frac{2n + 3/2}{n^2 + n/2} \approx \frac{2}{n} \rightarrow 0 \quad (6.53')$$

folgt. Für großes  $n_0$  und  $\varepsilon \ll n_0$  ist die relative Unschärfe des Bahnradius verschwindend klein.

Wir können das Ergebnis folgendermaßen zusammenfassen: Wir erhalten Wellenpakete, die sich auf einer Kreisbahn bewegen und sowohl bezüglich  $\varphi$  als auch  $r$

scharf konzentriert sind. Der Bahnradius ist  $\langle r \rangle = an_0^2$  und die Umlauffrequenz  $\nu = 2\text{Ry}/\hbar n_0^3$ . Somit haben wir das dritte *Keplersche Gesetz* aus dem klassischen Grenzfall der Quantenmechanik hergeleitet. Dieses Ergebnis ist für Rydberg-Zustände des Wasserstoffatoms von Interesse. Es ist selbstverständlich auch instruktiv, von der Coulombwechselwirkung durch  $e_0^2 \rightarrow MmG$  zur Gravitationswechselwirkung überzugehen ( $G$  Gravitationskonstante,  $M$  und  $m$  Masse von Himmelskörpern wie der Sonne und eines Planeten) und das Ergebnis auf die Planetenbewegung anzuwenden und beispielsweise  $n_0$  für die Erde oder für einen die Erde umlaufenden Satelliten daraus zu berechnen, sowie die oben erwähnten Unschärfen abzuschätzen. Wir haben uns hier auf Kreisbahnen beschränkt; die Berechnung quantenmechanischer Wellenpakete auf elliptischen Keplerbahnen gestaltet sich erheblich komplizierter<sup>4</sup>.

## 6.4 Das Zweikörperproblem

Wenn wir die Bewegung eines Elektrons um den Atomkern oder die der Erde um die Sonne betrachten, so haben wir (unter Außerachtlassung weiterer Elektronen bzw. Planeten) ein Zweikörperproblem vorliegen. Allgemein ist der Hamilton-Operator eines Zweikörperproblems die Summe der kinetischen Energien der beiden Teilchen und ihrer, als nur vom Abstandsvektor abhängig angenommenen Wechselwirkung

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2). \quad (6.54)$$

Da das Potential hier nur vom Relativabstand abhängt, führt man Relativ- und Schwerpunktskoordinaten ein:

$$\mathbf{x}_r = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2; \quad \mathbf{p}_r = \mu(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) = \frac{m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mathbf{x}_s = \frac{m_1\mathbf{x}_1 + m_2\mathbf{x}_2}{m_1 + m_2}; \quad \mathbf{p}_s = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \quad (6.55)$$

$$\text{mit reduzierter Masse } \mu = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.56)$$

und Gesamtmasse  $M = m_1 + m_2$ .

Wegen  $[x_{\nu i}, p_{\mu j}] = i\hbar\delta_{ij}\delta_{\nu\mu}$  ( $\nu, \mu = 1, 2$  Teilchenindex;  $i, j = 1, 2, 3$  Komponentenindex), gelten die kanonischen Vertauschungsrelationen auch für  $\mathbf{p}_r, \mathbf{p}_s$  und  $\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s$ :

$$[x_{ri}, p_{rj}] = i\hbar\delta_{ij} = [x_{si}, p_{sj}], \quad (6.57)$$

<sup>4</sup> M. Nauenberg, Phys. Rev. A, **40**, 1133 (1989), J.-C. Gay, D. Delande, A. Bomnier, Phys. Rev. A, **39**, 6587 (1989)

während die übrigen Kommutatoren dieser Operatoren verschwinden. Aufgrund dieser Eigenschaft folgt für die Impulsoperatoren  $\mathbf{p}_r$  und  $\mathbf{p}_s$

$$\mathbf{p}_r = \frac{\hbar}{i} \nabla_r, \quad \mathbf{p}_s = \frac{\hbar}{i} \nabla_s. \quad (6.58)$$

Wie in der klassischen Mechanik gilt

$$\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M}, \quad (6.59)$$

so daß sich mit (6.54) für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung des Zweikörperproblems

$$\left[ \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M} + V(\mathbf{x}_r) \right] \psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s) = \hat{E} \psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s) \quad (6.60)$$

ergibt. Da das Potential lediglich von  $\mathbf{x}_r$  abhängig ist, führt der Separationsansatz

$$\psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s) = e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{x}_s} \psi(\mathbf{x}_r) \quad (6.61)$$

(6.60) in

$$\left[ \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + V(\mathbf{x}_r) \right] \psi(\mathbf{x}_r) = E \psi(\mathbf{x}_r) \quad (6.62)$$

über, mit den Energieeigenwerten  $E = \hat{E} - \hbar^2 k_s^2 / 2M$  bzw.

$$\hat{E} = E + \frac{\hbar^2 k_s^2}{2M}. \quad (6.63)$$

Durch die Einführung der Relativ- und Schwerpunktskoordinaten ist es somit gelungen, das Zweikörperproblem auf ein Einkörperproblem zu reduzieren, denn (6.62) entspricht genau der früher diskutierten, durch den Hamilton-Operator (6.1) dargestellten Situation. Dabei haben wir die Schwerpunktsbewegung als freie Bewegung mit der Energie  $E_s = \hbar^2 k_s^2 / 2M$  und der Wellenfunktion

$$\psi_s(\mathbf{x}_s, t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_s t + i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{x}_s \right\}$$

abgespalten. Neben dem trivialen Summanden  $E_s$  in den Energieeigenwerten  $\hat{E}$  tritt auch eine Modifikation der Energieeigenwerte  $E$  des Einteilchenproblems gegenüber unseren früheren Resultaten auf, weil anstelle der Teilchenmasse  $m$  in (6.62) nun die reduzierte Masse  $\mu$  steht. Mit dieser Modifikation können wir also die Ergebnisse von Abschn. 6.3 auf das nichtrelativistische Wasserstoffatom anwenden.



Analog zeigt man für die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s, t) = H \psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s, t), \quad (6.64)$$

daß der Separationsansatz

$$\psi(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s, t) = \psi_r(\mathbf{x}_r, t) \psi_s(\mathbf{x}_s, t), \quad (6.65)$$

wo  $\psi_s(\mathbf{x}, t)$  eine Lösung der Schrödinger-Gleichung für den Schwerpunkt ist

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_s(\mathbf{x}_s, t) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_s^2 \psi_s(\mathbf{x}_s, t), \quad (6.66)$$

auf

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_r(\mathbf{x}_r, t) = \left[ \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_r(\mathbf{x}_r, t) \quad (6.67)$$

für die Relativbewegung führt.

## Aufgaben zu Kapitel 6

**6.1** Zum Coulomb-Problem: Leiten Sie die Differentialgleichung für  $w(\rho)$ , (6.19), ausgehend von (6.17), her.

**6.2** Zeigen Sie, daß für die assoziierten Laguerre-Polynome

$$L_r^s(x) = (d/dx)^s L_r(x)$$

$$L_r(x) = e^x (d/dx)^r e^{-x} x^r$$

folgende Relationen gelten:

$$(a) \quad L_r^s(x) = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \frac{[r!]^2 x^k}{k!(k+s)!(r-k-s)!}$$

$$(b) \quad \frac{(-1)^m e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{m+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{(r+n)!} L_{r+n}^m(x).$$

**6.3** Beweisen Sie folgende Rekursionsformel für die Matrixelemente von  $r^k$

$$\langle r^k \rangle = \langle nl | r^k | nl \rangle$$

beim Wasserstoffatom:

$$\frac{(k+1)}{n^2} \langle r^k \rangle - (2k+1)a \langle r^{k-1} \rangle + \frac{k}{4} [(2l+1)^2 - k^2] a^2 \langle r^{k-2} \rangle = 0.$$

Anleitung: Es ist günstig, die Gleichung zunächst für die dimensionslose Veränderliche  $\rho \equiv \kappa r$  mit  $\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$  zu formulieren und für die Berechnung der  $\langle \rho^k \rangle$  von der Differentialgleichung

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2n}{\rho} - 1 \right] u(\rho) = 0$$

auszugehen. Durch Multiplikation dieser Gleichung mit  $\rho^{k+1} u'_{nl}(\rho)$  bzw.  $\rho^k u$  und partielle Integration finden Sie die Behauptung.

**6.4** Berechnen Sie folgende Mittelwerte für das Wasserstoffatom:

- (a)  $\langle nl|r^2|nl\rangle$ ,
- (b)  $\langle nl|r|nl\rangle$ ,
- (c)  $\langle nl|r^{-1}|nl\rangle$ ,
- (d)  $\langle nl|r^{-2}|nl\rangle$ ,
- (e)  $\langle nl|r^{-3}|nl\rangle$  und
- (f)  $\langle nlm|\delta^{(3)}(x)|nlm\rangle$ .

Hinweis zu (a)–(e): Beachten Sie die in der vorhergehenden Aufgabe bewiesene Rekursionsformel. Sie müssen dann nur noch einen Mittelwert direkt berechnen.

**6.5** Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Impulswerte für den Grundzustand des Wasserstoffatoms.

**6.6** Man berechne das elektrostatische Potential einer Ladungsverteilung, die der Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons des Wasserstoffatoms im Grundzustand entspricht. Berücksichtigen Sie auch das Kernpotential und gehen Sie von der Poisson-Gleichung aus.

**6.7** Auf ein Elektron nahe der Oberfläche flüssigen Heliums wirkt ein Potential ein, das näherungsweise beschrieben werden kann durch die Summe aus einer unendlich hohen Potentialschwelle (abstoßende Wirkung der He-Oberfläche) und dem anziehenden Potential der Bildladung (Problem der Punktladung vor einem dielektrischen Halbraum).

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{für } x \leq 0 \\ -\frac{Ze^2}{x} & \text{für } x > 0. \end{cases}$$

Hier ist  $x$  die Koordinate des Elektrons senkrecht zur Oberfläche und  $Z = \frac{\epsilon-1}{4(\epsilon+1)}$ , wobei für He  $\epsilon = 1.05723$  gilt.

(a) Bestimmen Sie in Analogie zum H-Atom die Energieeigenzustände und -eigenwerte.

(b) Geben Sie den Wert der Grundzustandsenergie an.

Anleitung: Führen Sie einen Separationsansatz bezüglich der Koordinate  $x$  und der Koordinaten parallel zur Oberfläche durch.

**6.8** (a) Bestimmen Sie die Quantenzahl  $n_0$ , die der Bewegung der Erde um die Sonne entspricht.

(b) Bestimmen Sie die radiale Unschärfe.

Anleitung: Nähern Sie die Erdbahn durch eine Kreisbahn.

**6.9** (a) Zeigen Sie, daß der Paritätsoperator  $P$  ein Hermiteoperator ist.

(b) Zeigen Sie, daß  $P^2 = 1$  ist und  $[H, P] = 0$  für ein Teilchen in einem Zentralpotential.

(c) Welche Eigenwerte hat der Paritätsoperator für die Eigenfunktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators?

**6.10** Drücken Sie  $-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2$  durch Relativ- und Schwerpunktskoordinaten aus.

**6.11** Berechnen Sie  $(\Delta r)^2(\Delta p_r)^2$  für den Grundzustand des H-Atoms, d. h. für  $\psi_{1,0,0}$ .

**6.12** Berechnen Sie  $\langle z^2 \rangle$  und  $\langle z^2 \rangle / \langle r \rangle^2$  für  $\psi_{n,n-1,n-1}$ .

**6.13** Der hermitesche Vektoroperator  $\mathbf{A}$ , der dem Lenzschen Vektor entspricht, lautet:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}) - \frac{Ze^2}{r}\mathbf{r}.$$

Zeigen Sie, daß  $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$  ist, und daß  $\mathbf{A}$  wie in der klassischen Theorie eine Konstante der Bewegung und normal zu  $\mathbf{L}$  ist, d. h.:

$$[\mathbf{A}, H] = 0, \quad \mathbf{A} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = 0,$$

wobei  $H$  der Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms ist.

# 7. Bewegung im elektromagnetischen Feld

## 7.1 Der Hamilton-Operator

Wir betrachten nun ein Teilchen der Masse  $m$  und Ladung  $e$  im elektromagnetischen Feld. Aus der Elektrodynamik ist die Darstellung der Felder durch das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  und das skalare Potential  $\Phi$

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \Phi; \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (7.1)$$

und die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) \quad (7.2)$$

bekannt. Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips (Abschnitt 2.5.1) wird durch Ersetzung von  $\mathbf{p}$  durch den Impulsoperator (7.2) zum Hamilton-Operator, und die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi \right] \psi. \quad (7.3)$$

Multipliziert man das Quadrat auf der rechten Seite der Schrödinger-Gleichung aus, so erhält man für den gemischten Term

$$-\frac{\hbar e}{2imc} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) \psi = \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi,$$

wobei die Coulomb-Eichung<sup>1</sup>  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  verwendet wurde. Insgesamt erhal-

---

<sup>1</sup> Wir erinnern daran, daß in der Coulomb-Eichung die Wellengleichungen

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi \varrho \quad \square \mathbf{A} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} - \frac{1}{c} \nabla \frac{\partial}{\partial t} \Phi = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{trans}}$$

lauten, wobei

$$\square = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \quad (\text{D'Alembert-Operator}) \quad \text{und}$$

$$\mathbf{j}_{\text{trans}} = \frac{1}{4\pi} \nabla \times \nabla \times \int d^3 x' \frac{\mathbf{j}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}.$$

Wie bisher, wird durchgehend im cgs-System gerechnet.

ten wir in dieser Eichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \psi + e\Phi \psi. \quad (7.3')$$

## 7.2 Konstantes Magnetfeld $\mathbf{B}$

Für konstantes Magnetfeld  $\mathbf{B}$  läßt sich das Vektorpotential schreiben als

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}[\mathbf{x} \times \mathbf{B}], \quad \text{da} \quad (7.4)$$

$$(\text{rot } \mathbf{A})_i = \varepsilon_{ijk} \partial_j (-\frac{1}{2} \varepsilon_{kst} x_s B_t) = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{kjt} (-\frac{1}{2}) B_t = B_i.$$

Nun sollen die vom Vektorpotential abhängigen Terme in (7.3') für diesen Spezialfall genauer betrachtet werden. Der zweite Term in der Schrödinger-Gleichung (7.3') hat die Gestalt

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi &= \frac{i\hbar e}{mc} (-\frac{1}{2})(\mathbf{x} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla \psi \\ &= \frac{i\hbar e}{2mc} (\mathbf{x} \times \nabla) \cdot \mathbf{B} \psi = -\frac{e}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \psi, \end{aligned}$$

wo  $\mathbf{L}$  der Bahndrehimpulsoperator ist. Den dritten Term in der Schrödinger-Gleichung (7.3') kann man mit (7.4) auch in der Form

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \psi &= \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{x} \times \mathbf{B})^2 \psi = \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{x}^2 \mathbf{B}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{B})^2) \psi \\ &= \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \psi, \end{aligned}$$

schreiben, wobei o. B. d. A.  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{e}_z$  gewählt wurde.

Der zweite Term  $(-e/2mc)\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$  liefert einen Teilbetrag zum *Paramagnetismus*, der dritte Term  $e^2 B^2 (x^2 + y^2)/8mc^2$  den *Diamagnetismus*.

Nun vergleichen wir die Größenordnung dieser beiden Terme für Elektronen in Atomen:

$$\begin{aligned} \frac{(e^2/8mc^2)\langle x^2 + y^2 \rangle B^2}{|-(e/2mc)\langle L_z \rangle B|} &\simeq \frac{e_0 a^2 B^2}{4c \hbar B} = \frac{e_0^2}{4\hbar c} \frac{B}{a^2} \\ &= 1.1 \times 10^{-10} \cdot B \quad (\text{in Gau\ss}). \end{aligned}$$

Dabei wurde  $\langle x^2 + y^2 \rangle \sim a^2$  mit dem Bohrschen Radius und  $\langle L_z \rangle \sim \hbar$  benutzt.

Die Größenordnung ist Feinstrukturkonstante mal dem Verhältnis von  $B$  zu atomaren elektrischen Feldstärken. Experimentell sind Felder von ungefähr  $10^5$  G erreichbar. Somit ist der in  $\mathbf{A}$  quadratische Term für Atome vernachlässigbar, wenn  $\langle L_z \rangle \neq 0$  ist. Diamagnetische Effekte sind also für im Atom gebundene Elektronen unter Laborbedingungen kleiner als paramagnetische. Es gibt jedoch durchaus Situationen, in denen diamagnetischer und paramagnetischer Term von vergleichbarer Größe sein können. Dies ist der Fall

für Metallelektronen, und speziell für freie Elektronen liefert ein Vergleich der Suszeptibilitäten für Landau-Diamagnetismus und Pauli-Paramagnetismus

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3}\chi_{\text{Pauli}} .$$

Der diamagnetische Term ist auch wichtig bei der Behandlung von Materie unter Bedingungen, wie sie an der Oberfläche von Neutronensternen herrschen, denn dort können Felder bis zu  $10^{12}$  Gauß auftreten, was zu einer erheblichen Änderung der Atomstruktur führt (siehe auch Ende Abschn. 14.1).

Zum Schluß wollen wir noch den paramagnetischen Term mit der Coulomb-Energie vergleichen:

$$\frac{(-e/2mc)\langle L_z \rangle B}{e^2/a} \cong \frac{(-e/2mc)\hbar B}{e^2/a} = \frac{a^2 \alpha B}{2e_0} = 2 \times 10^{-10} B \text{ (in Gauß) ,}$$

d. h. die Änderung der Energieniveaus durch Laborfelder ist sehr klein.

### 7.3 Normaler Zeeman-Effekt

Aufgrund der Abschätzungen in Abschn. 7.2 liegt es nahe, für das Wasserstoffatom im konstanten Magnetfeld von folgendem Hamilton-Operator auszugehen

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc} B L_z , \quad (7.5)$$

wobei das Magnetfeld parallel zur  $z$ -Achse gelegt wurde. Hier ist  $H_0$  der Coulomb-Hamilton-Operator  $[(-\hbar^2/2m)\nabla^2 - e_0^2/r]$ , dessen Eigenfunktionen  $\psi_{nlm_l}$  wir kennen.<sup>2</sup> Wie wirkt der Gesamt-Hamilton-Operator (7.5) auf  $\psi_{nlm_l}$ ?

$$H\psi_{nlm_l} = \left( -\frac{\text{Ry}}{n^2} - \frac{e\hbar B}{2mc} m_l \right) \psi_{nlm_l} . \quad (7.6)$$

Also sind die Coulomb-Wellenfunktionen auch Eigenfunktionen von  $H$  mit den Energieeigenwerten

$$E_{nlm_l} = -\frac{\text{Ry}}{n^2} + \hbar\omega_L m_l , \quad \text{wo} \quad (7.7)$$

$$\omega_L = -\frac{eB}{2mc} = \frac{e_0 B}{2mc} \quad (7.8)$$

die *Larmor-Frequenz* ist.

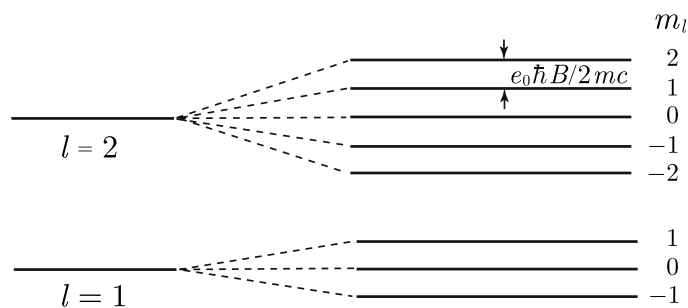
<sup>2</sup> Um Verwechslungen mit der Masse auszuschließen, haben wir die zu  $L_z$  gehörige Quantenzahl mit  $m_l$  statt früher  $m$  bezeichnet. Wegen (7.7) nennt man diese auch magnetische Quantenzahl.

Das Magnetfeld hebt die  $(2l + 1)$ -fache Entartung der Energieniveaus auf. Nach (7.7) wird ein Niveau mit Drehimpulsquantenzahl  $l$  in  $(2l + 1)$  äquidistante Niveaus aufgespalten. Die Größe der Aufspaltung beträgt

$$\frac{e_0 \hbar B}{2mc} = 13.6 \text{ eV} \times (4 \times 10^{-10} B \text{ (in Gauß)}) ,$$

und ist unabhängig von  $l$ .

Diese Aufspaltung führt zu zusätzlichen Übergängen, die jedoch durch die Auswahlregel  $\Delta m_l = -1, 0, 1$  eingeschränkt sind. Man nennt die durch das Magnetfeld verursachte äquidistante Aufspaltung den „normalen“ Zeeman-Effekt (Abb. 7.1). Tatsächlich ist die Aufspaltung im Wasserstoffatom ganz anders, nämlich in eine gerade Zahl von Niveaus, so als wäre der Drehimpuls halbzahlig. Dies wird uns im übernächsten Kapitel auf eine zusätzliche Drehimpulsgröße, den Spin führen.



**Abb. 7.1.** Niveaufspaltung beim „normalen“ Zeeman-Effekt

In Atomen mit mehreren Elektronen bedeutet  $L$  den Gesamtdrehimpuls und entsprechend  $l$  die zugehörige Quantenzahl. Wenn die Aufspaltung allein durch den Bahndrehimpuls bestimmt wird und durch (7.7) gegeben ist, spricht man aus historischen Gründen vom „normalen“ Zeeman-Effekt. Tatsächlich sind die Verhältnisse wie schon im Wasserstoffatom meist komplizierter und nicht allein durch den Bahndrehimpuls erklärbar („anomaler“ Zeeman-Effekt). In Kap. 14 wird darauf näher eingegangen.

Wir bemerken noch, daß nach der allgemeinen Definition des magnetischen Moments  $\boldsymbol{\mu} \equiv -\partial H / \partial \mathbf{B}$  für den paramagnetischen Teil folgt

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc} \mathbf{L} = -\mu_B \mathbf{L} / \hbar , \quad \text{wobei} \quad (7.9)$$

$$\mu_B = \frac{e_0 \hbar}{2mc} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg/G} \quad (7.10)$$

das Bohrsche Magneton ist. Der paramagnetische Term führt zu folgendem Beitrag im atomaren Magnetismus

$$|\langle \boldsymbol{\mu} \rangle| = \mu_B |\langle \mathbf{L} \rangle| / \hbar \approx \mu_B .$$

Wenn der paramagnetische Beitrag Null ist, macht sich der diamagnetische bemerkbar

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = -\frac{e^2 \mathbf{B}}{4mc^2} \langle x^2 + y^2 \rangle \approx -\frac{e^2 \mathbf{B}}{6mc^2} a^2 .$$

Der paramagnetische Anteil muß noch durch den Spin-Beitrag vervollständigt werden (Kap. 9).

## 7.4 Kanonischer und kinetischer Impuls, Eichtransformation

### 7.4.1 Kanonischer und kinetischer Impuls

In Anhang B wird aus der klassischen Mechanik an den Begriff des kanonischen und kinetischen Impulses erinnert. Es ist  $\mathbf{p}$  der *kanonische Impuls* und

$$m\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (7.11)$$

der *kinetische Impuls*. Die entsprechenden Operatoren genügen folgenden Vertauschungsrelationen:

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [x_i, x_j] = [p_i, p_j] = 0 \quad (7.12a,b)$$

$$[x_i, m\dot{x}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [m\dot{x}_i, m\dot{x}_j] = i\hbar \frac{e}{c} \varepsilon_{ijk} B_k \quad (7.13a,b)$$

mit  $-A_{i,j} + A_{j,i} = \varepsilon_{ijk} B_k$  und  $A_{i,j} = \partial A_i \partial x_j$ .

Die Tatsache, daß die Komponenten des kinetischen Impulses nicht miteinander kommutieren, hat wichtige Konsequenzen für die Bewegung im Magnetfeld.

### 7.4.2 Änderung der Wellenfunktion bei einer Eichtransformation

Die Lorentz-Kraft (B.3) hängt nur von  $\mathbf{B}$  ab (siehe Anhang B), während die Schrödinger-Gleichung (7.3) das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  enthält. Somit drängt sich sofort die Frage auf, ob die Wellenfunktion  $\psi$  von der Eichung abhängt und ob geladene Teilchen auf  $\mathbf{B}$  oder  $\mathbf{A}$  (möglicherweise nur dessen eichinvarianten Teil) reagieren.

Um diese Frage zu beantworten, studieren wir zunächst den Einfluß einer *Eichtransformation*

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \Lambda \quad \Phi \rightarrow \Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \Lambda, \quad (7.14)$$



wo  $\Lambda(\mathbf{x}, t)$  eine skalare Funktion ist. Die Schrödinger-Gleichung in der ersten Eichung lautet

$$\left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) \right] \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t). \quad (7.15)$$

Wir wollen nun zeigen, daß die Wellenfunktion  $\psi'(\mathbf{x}, t)$  in der zweiten, durch die gestrichenen Potentiale charakterisierten Eichung

$$\psi'(\mathbf{x}, t) = \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \Lambda(\mathbf{x}, t) \right\} \psi(\mathbf{x}, t) \quad (7.16)$$

ist. Die Multiplikation der Schrödinger-Gleichung (7.15) von links mit dem Faktor  $\exp\{(ie/\hbar c)\Lambda(\mathbf{x}, t)\}$  führt unter zweimaliger Benützung der Identität

$$e^{f(y)} \frac{\partial}{\partial y} = \left( \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \right) e^{f(y)} \quad \text{auf} \quad (7.17)$$

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} - \frac{\hbar}{i} \frac{ie}{\hbar c} \nabla \Lambda \right)^2 + e\Phi \right] \exp \left\{ \frac{ie\Lambda}{\hbar c} \right\} \psi \\ &= i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{ie}{\hbar c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right) \exp \left\{ \frac{ie\Lambda}{\hbar c} \right\} \psi. \end{aligned}$$

Dies ist offensichtlich identisch mit

$$\left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}' \right)^2 + e\Phi' \right] \psi' = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi', \quad (7.18)$$

der Schrödinger-Gleichung mit den gestrichenen Potentialen. Die Eichtransformation bedingt einen zusätzlichen orts- und zeitabhängigen Phasenfaktor der Wellenfunktion. Die Umeichung hat jedoch keine beobachtbaren physikalischen Konsequenzen, da sich  $|\psi|^2$  dabei nicht ändert.<sup>3</sup> Matrixelemente von  $\mathbf{x}$  und  $m\dot{\mathbf{x}}$  und deren Funktionen bleiben ungeändert.

<sup>3</sup> Die Energieeigenwerte ausgedehnter stationärer Zustände können jedoch von  $\mathbf{A}$  abhängen. Dies kann man für freie Teilchen in Anwesenheit eines gleichförmigen Vektorpotentials  $\mathbf{A}$  sehen – ein zu den Aufgaben 7.4 und 7.5 äquivalentes Problem. Aus derartigen stationären Zuständen konstruierte Wellenpakete mit und ohne  $\mathbf{A}$  gehen durch eine kombinierte Eich- und Galileitransformation auseinander hervor (Aufgabe 16.8).

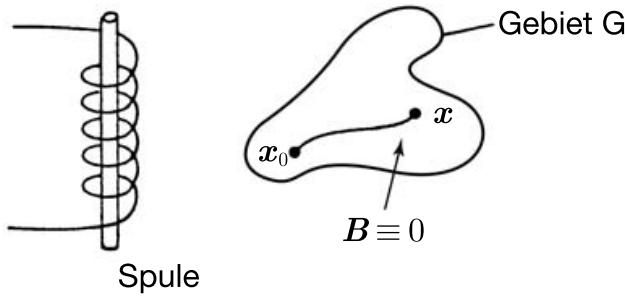
## 7.5 Aharonov-Bohm-Effekt

### 7.5.1 Wellenfunktion im magnetfeldfreien Gebiet

Wir betrachten nun die Bewegung eines Elektrons in Gegenwart eines zeitunabhängigen Magnetfeldes  $\mathbf{B}(\mathbf{x})$ . Dieses möge in einem Raumgebiet verschwinden

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} = 0, \quad (7.19)$$

wie es z. B. außerhalb einer unendlich langen Spule der Fall ist (Abb. 7.2).



**Abb. 7.2.** Zu (7.19) und (7.20). Das Feld einer unendlich langen Spule ist außerhalb dieser Null

Dann ist dort  $\mathbf{A}$  durch den Gradienten eines skalaren Feldes  $\Lambda$  darstellbar

$$\mathbf{A} = \nabla \Lambda \quad (7.20a)$$

$$\Lambda(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}). \quad (7.20b)$$

Hier ist  $\mathbf{x}_0$  ein beliebig gewählter Anfangspunkt im feldfreien Gebiet. Die Wellenfunktion in diesem Gebiet findet man nun entweder aus

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi, \quad (7.21)$$

oder aus der eichtransformierten Gleichung ohne Vektorpotential

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla(-\Lambda) = 0, \quad \text{nämlich}$$

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 \psi' + V\psi' = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'. \quad (7.22)$$

Ersetzen wir in (7.16)  $\Lambda$  durch  $-\Lambda$ , so haben wir folgenden Zusammenhang zwischen diesen beiden Wellenfunktionen:

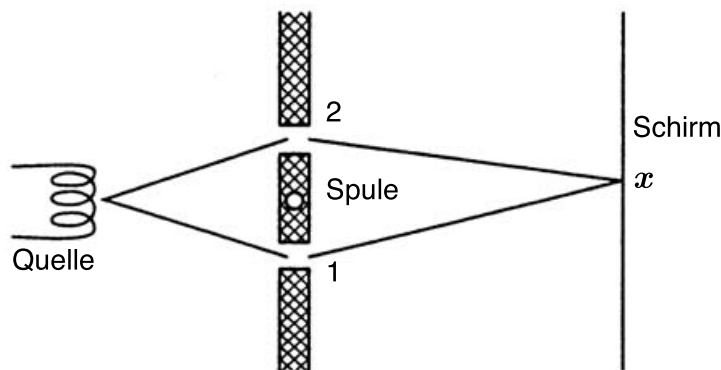
$$\psi(\mathbf{x}) = \psi'(\mathbf{x}) \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \Lambda \right\} = \psi'(\mathbf{x}) \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\}. \quad (7.23)$$

Dabei ist  $\psi'$  die Wellenfunktion im Potential  $V$  mit Feld  $\mathbf{B} \equiv 0$  (identisch Null) im ganzen Raum. (Da kein elektrisches Feld wirkt, haben wir  $\Phi = 0$  gesetzt. Das Potential  $V(\mathbf{x})$  soll andere, nicht elektrische Einflüsse darstellen.)

Wir erinnern an die aus der Elektrodynamik bekannte Tatsache, daß  $\int_{x_0}^x ds \cdot \mathbf{A}(s)$  in (7.20b) nur von den Endpunkten, nicht aber von den Wegen abhängt, solange die durch zwei Wege gebildete Schleife keinen magnetischen Fluß enthält.

### 7.5.2 Aharonov-Bohm-Interferenzexperiment

Wir wollen nun untersuchen, ob ein Elektron, das sich nur in Regionen bewegt, in denen zwar  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  verschieden von Null ist, aber  $\mathbf{B}(\mathbf{x})$  verschwindet, etwas von der Existenz des Magnetfeldes im nicht zugänglichen Raumgebiet spürt. Dazu betrachten wir nun das in Abb. 7.3 dargestellte Interferenzexperiment, bei dem das Magnetfeld auf das Innere einer „unendlich“ langen Spule beschränkt ist, welche senkrecht zur Zeichenebene liegt und durch einen Kreis angedeutet ist. Die Spule werde durch die Wand der Blende abgeschirmt, so daß die Elektronen nicht in die Region der Spule gelangen können, sich also nur im Gebiet  $\mathbf{B} = 0$  bewegen. Das Nichteindringen von  $\psi$  in den Feldbereich kann formal durch einen unendlich hohen Potentialwall dargestellt werden.



**Abb. 7.3.** Aharonov-Bohm-Interferenzexperiment. Die Elektronen können nicht in den Bereich des Feldes (Spule) gelangen

Um die Lösung als Funktion des Feldes zu finden, bestimmen wir zunächst die Lösungen mit jeweils nur einem Spalt geöffnet und bilden deren lineare Superposition. Wir nennen  $\psi_{1,B}(\mathbf{x})$  die Wellenfunktion, bei der nur der Spalt 1 geöffnet ist. Diese ergibt sich aus der Wellenfunktion  $\psi_{1,0}$  ohne Feld nach (7.23) zu

$$\psi_{1,B}(\mathbf{x}) = \psi_{1,0}(\mathbf{x}) \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_1 ds \cdot \mathbf{A}(s) \right\}, \quad (7.24a)$$

wo das Wegintegral von der Quelle durch den Spalt 1 nach  $\mathbf{x}$  verläuft. Desgleichen ergibt sich für die Feldabhängigkeit der Wellenfunktion, bei der nur Spalt 2 geöffnet ist

$$\psi_{2,B}(\mathbf{x}) = \psi_{2,0}(\mathbf{x}) \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_2 d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\}, \quad (7.24b)$$

wobei nun das Wegintegral von der Quelle nach  $\mathbf{x}$  durch den Spalt 2 verläuft. Wenn nun beide Spalte geöffnet sind, bilden wir die lineare Superposition aus (7.24a) und (7.24b)

$$\psi_B(\mathbf{x}) = \psi_{1,0}(\mathbf{x}) \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_1 d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} + \psi_{2,0}(\mathbf{x}) \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_2 d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\}.$$

Die relative Phase der beiden Summanden aufgrund des Magnetfelds ist

$$\int_1 d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) - \int_2 d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) = \oint d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) = \int d\mathbf{f} \cdot \text{rot } \mathbf{A} = \Phi_B,$$

wo  $\Phi_B$  der magnetische Fluß ist. Somit haben wir

$$\psi_B(\mathbf{x}) = \left( \psi_{1,0}(\mathbf{x}) \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \Phi_B \right\} + \psi_{2,0}(\mathbf{x}) \right) \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \int_2 d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\}. \quad (7.25)$$

Die Phasenrelation zwischen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  wird bei Änderung des eingeschlossenen magnetischen Flusses  $\Phi_B$  geändert und somit wird dabei auch das Interferenzbild verschoben.

**Anmerkung:** Wenn wir im Detail in (7.25) die von den Spalten ausgehenden Zylinderwellen betrachten,

$$\psi_{1,0} = \frac{e^{ikr_1}}{\sqrt{r_1}}, \quad r_1 = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{Spalt1}}|$$

$$\psi_{2,0} = \frac{e^{ikr_2}}{\sqrt{r_2}}, \quad r_2 = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\text{Spalt2}}|,$$

so lautet die Bedingung für konstruktive Interferenz in Anwesenheit des Magnetfeldes:

$$kr_1 + \frac{e}{\hbar c} \Phi_B - kr_2 = 2\pi n$$

wo  $n$  ganzzahlig ist, und daraus

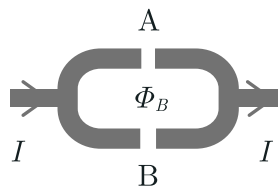
$$r_1 - r_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left( 2\pi n - \frac{e\Phi_B}{\hbar c} \right) \quad (7.26)$$

folgt.

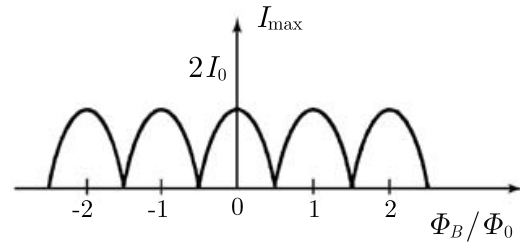
Die Positionen der Interferenzmaxima werden durch Variation von  $\Phi_B$  verschoben, obwohl das Elektron nicht in den Bereich endlichen Magnetfeldes gelangen kann. Dies nennt man den *Aharonov-Bohm-Effekt*<sup>4</sup>. Die dabei auftretende charakteristische Flußeinheit ist

$$2\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar c}{e_0} = 4.135 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2. \quad (7.27)$$

Der erste experimentelle Nachweis unter Verwendung eines magnetisch eindomänen Eisenwhiskers wurde von Chambers<sup>5</sup> gegeben.



**Abb. 7.4.** SQUID: Zwei parallel geschaltete Josephson-Kontakte A und B mit eingeschlossenem Fluß  $\Phi_B$



**Abb. 7.5.** Maximaler Strom als Funktion des Flusses

Ein verwandtes Phänomen (Abb. 7.4) findet man in einem SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*)<sup>6</sup>. Der maximale Strom, der durch zwei parallel geschaltete Josephson-Kontakte geht,

$$I_{\max} = 2I_0 \left| \cos \frac{\pi\Phi_B}{\Phi_0} \right| \quad (7.28)$$

zeigt das Interferenzbild aus Abb. 7.5. Dies kommt zustande, indem man die Summe der Josephson-Ströme

$$I = I_0(\sin \gamma_A + \sin \gamma_B)$$

unter der Nebenbedingung

$$\gamma_A - \gamma_B = \frac{2\pi\Phi_B}{\Phi_0}$$

maximiert.<sup>6</sup> Die Aharonov-Bohm-Interferenzoszillationen konnten neuerdings auch in normalleitenden Metallringen beobachtet werden.

<sup>4</sup> Y. Aharonov, D. Bohm: Phys. Rev. **115**, 485 (1959)

<sup>5</sup> R. C. Chambers: Phys. Rev. Lett. **5**, 3 (1960); siehe auch H. Börsch, H. Hamisch, K. Grohmann, D. Wohlleben: Z. Phys. **165**, 79 (1961)

<sup>6</sup> J. E. Zimmerman, J. E. Mercereau: Phys. Rev. Lett. **13**, 125 (1964); R. C. Jaklevic, J. E. Lambe, J. E. Mercereau, E. H. Silver: Phys. Rev. **140**, A 1628 (1965); M. Tinkham: *Introduction to Superconductivity* (McGraw Hill, New York 1975) p. 202

Wir fassen zusammen: Klassisch sind  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  die physikalisch relevanten Größen, da diese die Lorentz-Kraft festlegen. In Gebieten wo  $\mathbf{E} = \mathbf{B} = 0$  ist, spürt das Teilchen keine Kraft. Die Potentiale  $\mathbf{A}$  und  $\Phi$  erscheinen in der klassischen Physik nur als Hilfsgrößen. In der Quantenmechanik ist  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  das fundamentale physikalische Feld, wobei die Wellenfunktion immer so beschaffen ist, daß die physikalischen Größen und Effekte nur von *eichinvarianten* Größen abhängen.

## 7.6 Flußquantisierung in Supraleitern

Viele Metalle und, wie in jüngster Zeit entdeckt wurde, auch oxidische Halbleiter, werden unterhalb der für sie charakteristischen Sprungtemperatur  $T_c$  supraleitend. Die Elektronen bilden Cooper-Paare. Wir betrachten einen Supraleiter erster Art in Gestalt eines Hohlzylinders in einem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}$ , das parallel zur Zylinderachse gerichtet sein möge. Dieses Feld wird nach dem experimentellen Befund (es handelt sich um den Meissner-Effekt) aus dem Supraleiter verdrängt, ist also in dessen Inneren gleich Null (eine dünne Randschicht ausgenommen). Die doppelt geladenen Cooper-Paare bewegen sich also in einem feldfreien Gebiet und daher kann zu deren Beschreibung die Wellenfunktion (7.23) verwendet werden. Wenn die Wellenfunktion der Cooper-Paare ohne Feld durch  $\psi_0(\mathbf{x})$  gegeben ist, dann lautet sie nach (7.23) mit Feld

$$\psi_B(\mathbf{x}) = \exp \left\{ \frac{i2e}{\hbar c} \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} \psi_0(\mathbf{x}). \quad (7.23')$$

Das Vektorpotential in (7.23') ist so beschaffen, daß im Inneren des Supraleiters  $\text{rot } \mathbf{A} = 0$  gilt (für jede Kurve, die sich im Inneren des Supraleiters auf einen Punkt zusammenziehen läßt, gilt also  $\oint d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) = 0$ ), während  $\Phi_B = \int d\mathbf{f} \cdot \text{rot } \mathbf{A} = \oint d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}$  den magnetischen Fluß durch den Hohlzylinder angibt (d.h. es gilt für Kurven, die den Hohlraum umschließen,  $\oint d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A} = \Phi_B$ ). Ein geschlossener Weg um den Zylinder, ausgehend vom Punkt  $\mathbf{x}_0$  (Abb. 7.6), ergibt

$$\psi_B(\mathbf{x}_0) = \psi_0(\mathbf{x}_0) = \exp \left\{ \frac{i2e}{\hbar c} \oint d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right\} \psi_0(\mathbf{x}_0).$$

Die Eindeutigkeit der Wellenfunktion  $\psi_B(\mathbf{x})$  bedingt die Quantisierung des eingeschlossenen Flusses:

$$\Phi_B = \Phi_0 n, \quad n = 0, \pm 1, \dots$$

$$\Phi_0 = \frac{\hbar c \pi}{e_0} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2 \text{ Flußquantum.}$$

Diese Quantisierung wurde auch experimentell beobachtet<sup>7</sup>. Das Auftreten der zweifachen Elektron-Ladung in der Quantisierung stellte einen wichtigen Test für die der BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)-Theorie zugrunde liegenden Cooper-Paare dar.

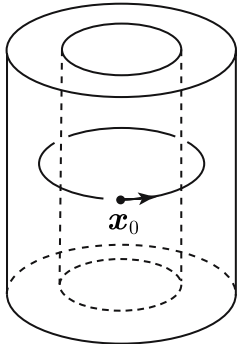


Abb. 7.6. Zur Flußquantisierung

## 7.7 Freie Elektronen im Magnetfeld

Wir untersuchen nun freie Elektronen in einem Magnetfeld, das in  $x_3$ -Richtung orientiert ist. Das Vektorpotential (7.4) hat nur Komponenten senkrecht zu  $\mathbf{B}$ , so daß der  $p_3$ -Anteil der kinetischen Energie gegenüber freien Teilchen unverändert ist, und der Hamilton-Operator durch

$$H = H_{\perp} + \frac{p_3^2}{2m} \quad (7.29a)$$

gegeben ist. Ausgedrückt durch die Komponenten des kinetischen Impulses (7.11) lautet der transversale Teil des Hamilton-Operators

$$H_{\perp} = \frac{m}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2). \quad (7.29b)$$

Da  $p_3$  mit den  $\dot{x}_i$  kommutiert, wird der zweite Term in (7.29a) durch  $\exp\{ip_3x_3/\hbar\}$  diagonalisiert, entsprechend einer freien Bewegung in  $x_3$ -Richtung. Wir wenden uns nun dem transversalen Teil zu, der die magnetischen Effekte enthält. Für Elektronen ist  $e = -e_0$ , und die Vertauschungsrelationen

$$[m\dot{x}_1, m\dot{x}_2] = i\hbar \frac{eB}{c}; \quad [\dot{x}_1, \dot{x}_1] = [\dot{x}_2, \dot{x}_2] = 0 \quad (7.30)$$

legen die Einführung von

$$\pi_i = \frac{m\dot{x}_i}{\sqrt{e_0B/c}} \quad (7.31)$$

<sup>7</sup> R. Doll, M. Näbauer: Phys. Rev. Lett. **7**, 51 (1961); B. S. Deaver, Jr., W. M. Fairbank: Phys. Rev. Lett. **7**, 43 (1961)

nahe. Diese Operatoren genügen nun der Vertauschungsrelation

$$[\pi_2, \pi_1] = i\hbar, \quad [\pi_1, \pi_1] = [\pi_2, \pi_2] = 0 \quad (7.32)$$

und bilden in Analogie zu Ort und Impuls kanonische Variable mit dem Hamilton-Operator

$$H_{\perp} = \frac{1}{2} \frac{e_0 B}{c m} (\pi_1^2 + \pi_2^2). \quad (7.33)$$

Dieser kann nach der Theorie des harmonischen Oszillators (Abschn. 3.1) durch

$$a = \frac{\pi_2 + i\pi_1}{\sqrt{2\hbar}} \quad (7.34)$$

auf die Standardform

$$H_{\perp} = \hbar\omega_c (a^{\dagger} a + \frac{1}{2}) \quad (7.35)$$

gebracht werden, wo

$$\omega_c = \frac{e_0 B}{m c} \quad (7.36)$$

die Zyklotronfrequenz ist. Folglich sind die Energieeigenwerte von (7.29b)

$$E_n = \hbar\omega_c (n + \frac{1}{2}). \quad (7.37)$$

Wir haben somit die Energieniveaus für freie Elektronen im homogenen Magnetfeld – auch *Landau-Niveaus* genannt – gefunden, welche eine wichtige Rolle in der Festkörperphysik spielen. Das Problem ist noch nicht vollständig gelöst, weil wir beispielsweise noch nichts über die Entartung und die Wellenfunktionen unserer Teilchen wissen. Formal ist klar, daß wir ausgehend von den vier kanonischen Operatoren  $x_1, x_2, p_1, p_2$  neben den oben eingeführten  $\pi_1, \pi_2$  noch zwei weitere zur vollständigen Charakterisierung brauchen. In Abschn. 8.6 werden wir in der Heisenberg-Darstellung zeigen, daß diese durch

$$X = x - \frac{1}{\omega_c} \tau \dot{x}$$

gegeben sind, wo

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

ist. In der klassischen Mechanik ist  $X$  der Mittelpunkt der Kreisbahnen  $(x - X)^2 = \dot{x}^2 / \omega_c^2 = \text{const.}$  In der Quantenmechanik sind  $X_1, X_2$  kanonische Variable und können nicht beliebig scharf festgelegt werden.



## Aufgaben zu Kapitel 7

**7.1** Der Hamilton-Operator sei

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

Beweisen Sie die Kontinuitätsgleichung  $\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi + \nabla \mathbf{j} = 0$  mit

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &\equiv \frac{\hbar}{2mi} \left[ \psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi^*) \psi - \frac{2ie}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \psi^* \psi \right] \\ &\equiv \frac{1}{2m} \left( \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right) \psi + c.c. \right). \end{aligned}$$

**7.2** Bestimmen Sie die Energieeigenfunktionen und -eigenwerte für ein geladenes Teilchen in einem homogenen, konstanten Magnetfeld, das die Richtung der  $z$ -Achse haben möge.

Anleitung: Wählen Sie die Coulomb-Eichung  $\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{B}$ . Transformieren Sie auf Zylinderkoordinaten und verwenden Sie für die Wellenfunktionen den Separationsatz  $\psi(\mathbf{x}) = u_m(\rho) e^{im\varphi} e^{ikz}$ . Begründen und verwenden Sie den Ansatz  $u(\rho) = \rho^{|m|} e^{-c\rho^2} w(\rho)$  mit  $c > 0$ , einer geeigneten Konstante. Die Substitution  $y = \rho^2$  in der Differentialgleichung für  $w(\rho)$  führt auf die Laguerresche Differentialgleichung.

Vergleichen Sie das Ergebnis mit Abschn. 8.6.

**7.3** Ein Teilchen der Masse  $m$  und der Ladung  $e$  bewege sich in einem homogenen elektromagnetischen Feld  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  und  $\mathbf{E} = (E, 0, 0)$  mit  $|E| < |B|$ . Wählen Sie die Eichung  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$  und geben Sie die Eigenfunktionen und Eigenwerte für dieses System an, indem Sie vom Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - eEx$$

ausgehen. Diskutieren Sie im Falle  $E = 0$  auch die Entartung der Niveaus!

**7.4** Betrachten Sie einen ebenen Rotator mit dem Radius  $a$ , der in Zylinderkoordinaten  $(r, \varphi, z)$  durch den Hamilton-Operator

$$H_0 = \frac{p_0^2}{2m}$$

mit

$$p_0 = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

beschrieben werde. Unter einem ebenen Rotator verstehen wir ein Teilchen mit Masse  $m$ , das sich auf einem Kreis mit Radius  $a$  bewegt.

(a) Bestimmen Sie die Energieeigenfunktionen und -eigenwerte mit periodischen Randbedingungen.

(b) Berechnen Sie die Wellenfunktionen und Energieniveaus für den ebenen Rotator in Anwesenheit eines Vektorpotentials

$$\mathbf{A} = e_\varphi \begin{cases} \frac{B}{2}r & \text{für } r \leq r_0 \\ \frac{(B/2)r_0^2}{r} & \text{für } r \geq r_0, \end{cases}$$

wobei  $r_0 < a$  ist.

(c) Betrachten Sie nun das Vektorpotential

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi.$$

Berechnen Sie für die spezielle Wahl

$$\chi = -\frac{Br_0^2}{2}\varphi$$

das Vektorpotential  $\mathbf{A}'$  und das Magnetfeld  $\mathbf{B}'$ . (Beachten Sie besonders das Verhalten von  $\mathbf{B}'$  am Ursprung. Stellt die Transformation  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}'$  eine Eichtransformation dar?)

(d) Finden Sie die Wellenfunktionen und die Energieniveaus für  $\mathbf{A}'$ .

(e) Vergleichen Sie die Resultate von (b) und (d) und begründen Sie, warum durch die Transformation von  $\mathbf{A}$  auf  $\mathbf{A}'$  der Aharonov-Bohm-Effekt nicht widerlegt ist.

**7.5** Betrachten Sie wieder den ebenen Rotator  $H_0 = \frac{p_0^2}{2m}$ ,  $p_0 = \frac{\hbar}{ia} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ . Untersuchen Sie die Transformationen

$$p_0 \rightarrow p_s = e^{-iS(\varphi)/\hbar} p_0 e^{iS(\varphi)/\hbar}, \text{ etc.},$$

und berechnen Sie  $p_s$ ,  $H_s$  und die neuen Wellenfunktionen. Zeigen Sie, daß letztere im allgemeinen nicht mehr periodische Randbedingungen erfüllen.

# 8. Operatoren, Matrizen, Zustandsvektoren

## 8.1 Matrizen, Vektoren und unitäre Transformationen

Wir schreiben in den folgenden Abschnitten, soweit eine Spezifikation überhaupt notwendig ist, alle Relationen für eine Raumdimension. Alle Formeln können natürlich sofort auf drei Dimensionen umgeschrieben werden, wenn  $x \rightarrow \mathbf{x}$  und  $dx \rightarrow d^3x$  ersetzt wird.

Gegeben seien ein vollständiges Orthonormalsystem  $\{\psi_n(x)\}$  und ein beliebiger Operator  $A$ . Dann definiert man als Matrixdarstellung von  $A$  in der Basis  $\{\psi_n(x)\}$

$$A_{nm} = (\psi_n, A\psi_m) . \quad (8.1)$$

Die Matrix  $A_{nm}$  ist endlich oder i. a. unendlich dimensional, abhängig von der Anzahl der Basisfunktionen  $\psi_n(x)$ . Es sollen nun einige Eigenschaften der Matrix  $A_{nm}$  angegeben werden:

(i) Ist  $A$  hermitesch,  $A^\dagger = A$ , so ist  $A_{nm}$  eine hermitesche Matrix, d. h.

$$A_{nm}^* = A_{mn} . \quad (8.2)$$

*Beweis:*

$$A_{nm}^* = (\psi_n, A\psi_m)^* = (A\psi_m, \psi_n) = (\psi_m, A\psi_n) = A_{mn} .$$

(ii) Ist  $\{\psi_n(x)\}$  Basis von  $A$ , so gilt

$$A_{nm} = a_n \delta_{nm} , \quad (8.3)$$

wobei die  $a_n$  die zu  $\psi_n(x)$  gehörigen Eigenwerte von  $A$  sind, d. h.

$$A\psi_n(x) = a_n \psi_n(x) .$$

Da  $\{\psi_n(x)\}$  ein vollständiges Orthonormalsystem ist, kann jeder beliebige Zustand  $\psi(x)$  dargestellt werden als

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad \text{mit} \quad (8.4a)$$

$$c_n = (\psi_n, \psi) . \quad (8.4b)$$

Nun betrachten wir ein zweites vollständiges Orthonormalsystem  $\{\psi'_n(x)\}$ . Dann kann man den Operator  $A$  und den Zustand  $\psi(x)$  auch in diesem neuen Basissystem darstellen:

$$A'_{nm} = (\psi'_n, A\psi'_m) \quad (8.2')$$

$$\psi(x) = \sum_n c'_n \psi'_n(x) \quad \text{mit} \quad (8.3')$$

$$c'_n = (\psi'_n, \psi) . \quad (8.4')$$

Unser Ziel ist nun, den Zusammenhang dieser beiden Darstellungen aufzufinden. Dazu bemerken wir vorerst, daß man die  $\psi'_n(x)$  nach dem Funktionensystem  $\{\psi_n(x)\}$  entwickeln kann gemäß

$$\psi'_n(x) = \sum_m S_{mn} \psi_m(x) \quad \text{mit} \quad (8.5a)$$

$$S_{mn} = (\psi_m, \psi'_n) = \int dx \psi_m^*(x) \psi'_n(x) . \quad (8.5b)$$

(iii) Die Transformationsmatrix  $S_{mn}$  ist unitär, d. h.

$$SS^\dagger = S^\dagger S = \mathbb{1}, \quad (8.6)$$

( $\mathbb{1}$  = Einheitsmatrix) oder äquivalent dazu

$$\sum_n S_{mn} S_{m'n}^* = \sum_n S_{nm}^* S_{nm'} = \delta_{mm'} . \quad (8.6')$$

*Beweis:*

$$\begin{aligned} \sum_n S_{mn} S_{m'n}^* &= \sum_n \int dx \int dy \psi_m^*(x) \psi'_n(x) \psi_{m'}(y) \psi_n^*(y) \\ &= \int dx \int dy \delta(x-y) \psi_{m'}(y) \psi_m^*(x) = \delta_{mm'} , \end{aligned}$$

wobei die Vollständigkeitsrelation für die  $\{\psi'_n(x)\}$  und Orthonormalität der  $\{\psi_n(x)\}$  benutzt wurde. Analog zeigt man  $\sum_n S_{nm}^* S_{nm'} = \delta_{mm'}$ , indem man die Vollständigkeitsrelation für  $\{\psi_n(x)\}$  und die Orthonormalität der  $\{\psi'_n(x)\}$  ausnutzt.

Damit ergeben sich die folgenden Transformationsgesetze:

$$(iv) \quad c'_n = \sum_m (S^\dagger)_{nm} c_m , \quad (8.7a)$$

und da  $S$  unitär ist

$$c_m = \sum_n S_{mn} c'_n . \quad (8.7b)$$

Diese Gleichungen lauten in Matrixschreibweise:

$$\begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = S^\dagger \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

*Beweis:*

$$\begin{aligned} c'_n &= (\psi'_n, \psi) = \sum_m (S_{mn} \psi_m, \psi) = \sum_m S_{mn}^* (\psi_m, \psi) \\ &= \sum_m S_{mn}^* c_m = \sum_m (S^\dagger)_{nm} c_m. \end{aligned}$$

Für die Matrixdarstellungen der Operatoren gilt

$$(v) \quad A'_{nm} = \sum_{l,k} S_{ln}^* A_{lk} S_{km} \quad (8.8a)$$

oder in Matrixschreibweise

$$A' = S^\dagger A S. \quad (8.8b)$$

*Beweis:*

$$\begin{aligned} A'_{nm} &= (\psi'_n, A\psi'_m) = \sum_{l,k} S_{ln}^* (\psi_l, A\psi_k) S_{km} = \sum_{l,k} S_{ln}^* A_{lk} S_{km} \\ &= \sum_{l,k} (S^\dagger)_{nl} A_{lk} S_{km}, \end{aligned}$$

wobei (8.5) benutzt wurde.

Zusammenfassend kann man sagen: Die Operatoren können durch Matrizen dargestellt werden und die Zustände durch Vektoren. Die Darstellungen zu verschiedenen Basissystemen hängen durch unitäre Transformationen zusammen.

Zur Veranschaulichung geben wir drei Beispiele an:

1. *Energieeigenfunktionen des harmonischen Oszillators.* Wir hatten in Abschn. 3.1 als vollständiges System von Energieeigenfunktionen für den eindimensionalen harmonischen Oszillator gefunden

$$\psi_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{x}{x_0} \right)^2 \right\} H_n(x/x_0) \quad (8.9)$$

mit  $(\psi_n, \psi_{n'}) = \delta_{nn'}$ . In dieser Basis hat beispielsweise der Ortsoperator  $x$  die Form (siehe (3.5a))

$$x_{nm} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \{ \sqrt{n} \delta_{n,m+1} + \sqrt{n+1} \delta_{n,m-1} \} . \quad (8.10)$$

2. *Impulseigenfunktionen.* Die Eigenfunktionen  $\psi_p$  des Impulsoperators  $(\hbar/i) \cdot \partial/\partial x$  sind

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (8.11)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_p = p \psi_p .$$

Das Eigenwertspektrum des Impulsoperators ist kontinuierlich, und die Orthonormalitätsrelation lautet in diesem Fall

$$(\psi_p, \psi_{p'}) = \int \frac{dx}{2\pi\hbar} e^{i(p'-p)x/\hbar} = \delta(p - p') .$$

3. *Ortseigenfunktionen.* In Abschn. 2.9 hatten wir als Ortseigenfunktionen

$$\psi_\xi(x) = \delta(x - \xi) \quad (8.12a)$$

gefunden, die

$$x\psi_\xi = \xi\psi_\xi \quad (8.12b)$$

erfüllen. Das Spektrum ist wiederum kontinuierlich, und es gilt

$$(\psi_\xi, \psi_{\xi'}) = \int dx \delta(x - \xi) \delta(x - \xi') = \delta(\xi - \xi') .$$

### **Bemerkung:**

Wie immer kennzeichnet der Index an den Wellenfunktionen den Eigenwert und auch die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Operator.

Wir berechnen nun die Matrixdarstellung einiger wichtiger Operatoren bezüglich der Impuls- und Ortseigenfunktionen, wobei wir folgende Notation verwenden:

$$A_{pp'} = (\psi_p, A\psi_{p'}) , \quad A_{\xi\xi'} = (\psi_\xi, A\psi_{\xi'}) . \quad (8.13)$$

Damit ergibt sich:

$$x_{\xi\xi'} = \int dx \delta(x - \xi) x \delta(x - \xi') = \xi \delta(\xi - \xi') \quad (8.14a)$$

$$p_{\xi\xi'} = \int dx \delta(x - \xi) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - \xi') = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \xi} \delta(\xi - \xi') \quad (8.14b)$$

$$\begin{aligned}
x_{pp'} &= \int dx \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} x \frac{e^{ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\
&= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \int dx \frac{e^{i(p'-p)x/\hbar}}{2\pi\hbar} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \delta(p-p') \quad (8.14c)
\end{aligned}$$

$$p_{pp'} = \int dx \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = p' \delta(p-p') = p \delta(p-p') \quad (8.14d)$$

$$(p^2)_{\xi\xi'} = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \delta(\xi - \xi') \quad (8.14e)$$

$$V(x)_{\xi\xi'} = V(\xi) \delta(\xi - \xi') . \quad (8.14f)$$

Ortsfunktionen sind in der Ortsdarstellung, Funktionen des Impulses in der Impulsdarstellung diagonal. Man beachte die Ähnlichkeit von (8.14a) und (8.14d), sowie von (8.14b) und (8.14c). Zum Schluß dieses Abschnitts gehen wir noch auf die Entwicklung eines beliebigen Zustandes  $\psi(x)$  nach Impuls- und Ortseigenfunktionen ein.

i) Entwicklung nach Ortseigenfunktionen

$$\psi(x) = \int d\xi c_\xi \psi_\xi(x) = \int d\xi \psi(\xi) \psi_\xi(x) . \quad (8.15a)$$

Wir wissen schon aus (2.100), daß hier der Entwicklungskoeffizient genau die Ortswellenfunktion ist:

$$c_\xi = (\psi_\xi, \psi) = \psi(\xi) . \quad (8.15b)$$

ii) Entwicklung nach Impulseigenfunktionen

$$\psi(x) = \int dp c_p \psi_p(x) . \quad (8.16a)$$

Vergleich mit (2.5)

$$\psi(x) = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \varphi(p) e^{ipx/\hbar}$$

zeigt

$$c_p = (\psi_p, \psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \varphi(p) . \quad (8.16b)$$

Bis auf den Faktor  $(2\pi\hbar)^{-1/2}$  ist  $c_p$  die Fourier-Transformierte  $\varphi(p)$  der Wellenfunktion. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Impulsmessung den Wert  $p$  zu finden, ist durch  $|c_p|^2$  gegeben.

Wie schon in Abschn. 2.9 betont, können wir in unserem Axiomensystem auf die in der didaktischen Entwicklung zweckmäßigen Zwischenhypothesen,

daß  $|\psi(x)|^2$  und  $|\varphi(p)|^2$  die Wahrscheinlichkeitsdichten für Ort und Impuls sind, verzichten. Dies ist eine Konsequenz der Form von Orts- und Impulsoperator und der allgemeinen Ergebnisse für die Wahrscheinlichkeitsdichten von Observablen in Abschn. 2.9.

## 8.2 Zustandsvektoren und Dirac-Notation

Es ist oft nützlich und übersichtlicher, eine Theorie unabhängig von einem speziellen Basissystem zu formulieren. Dies läßt sich am Beispiel dreidimensionaler Vektoren  $\mathbf{v}$  im Raum  $\mathbb{R}^3$  (allgemein  $\mathbb{R}^n$ ) erläutern.

Man kann einen Vektor  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$  in einem Basissystem  $\{\mathbf{e}_i\}$  oder einem (von unendlich vielen) relativ zum ersten gedrehten Basissystem  $\{\mathbf{e}'_i\}$  durch seine Projektionen auf die jeweiligen Koordinatenachsen charakterisieren (Abb. 8.1):

$$\mathbf{v} = \sum_i v_i \mathbf{e}_i, \quad v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{v} \quad (8.17)$$

$$\mathbf{v} = \sum_i v'_i \mathbf{e}'_i, \quad v'_i = \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{v}.$$

Der Vektor  $\mathbf{v}$  bleibt dabei der gleiche, nur seine Komponenten bezüglich der Koordinatenachsen ändern sich beim Übergang von der Basis  $\{\mathbf{e}_i\}$  zur Basis  $\{\mathbf{e}'_i\}$  nach dem Transformationsgesetz

$$v'_i = \sum_j v_j \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{e}_j = \sum_j D_{ij} v_j. \quad (8.18)$$

Die Matrix  $S^\dagger$  aus Abschn. 8.1 entspricht der Matrix  $D$ . Anstatt einen Vektor  $\mathbf{v}$  durch seine Komponenten  $v_i$  in Bezug auf ein bestimmtes Koordinatensystem zu charakterisieren, ist die koordinatenunabhängige Vektorschreibweise  $\mathbf{v}$  vielfach zweckmäßiger.

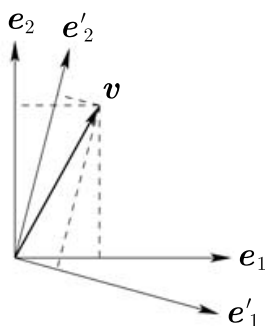


Abb. 8.1. Koordinatentransformation



Analog dazu kann man in der Quantenmechanik den Zustand  $\psi(x)$  in verschiedenen Basissystemen darstellen.

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) = \int d\xi c_\xi \psi_\xi(x) = \int dp c_p \psi_p(x) = \dots \quad (8.19)$$

Diese Darstellungen bezeichnet man als Energiedarstellung, Ortsdarstellung, Impulsdarstellung, etc., wobei die Energieeigenfunktionen  $\psi_n$ , die Ortseigenfunktionen  $\psi_\xi$ , die Impulseigenfunktionen  $\psi_p$ , etc. das jeweilige Basissystem bilden. Die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$ ,  $c_\xi$ ,  $c_p$  etc. charakterisieren den Zustand  $\psi$  gleichermaßen. Anstatt nun die einen oder anderen der unendlich vielen Komponenten anzugeben, wollen wir eine vom Basissystem unabhängige Vektornotation (Dirac-Notation) für den Zustand einführen

$$\psi(x) \rightarrow |\psi\rangle. \quad (8.20)$$

$|\psi\rangle$  ist ein Vektor in einem unendlichdimensionalen Raum. Für spezielle Zustände verwenden wir noch die abgekürzte Notation

$$\begin{aligned} \psi_p(x) &\rightarrow |p\rangle, & \psi_\xi(x) &\rightarrow |\xi\rangle, \\ \psi_n(x) &\rightarrow (|\psi_n\rangle) \rightarrow |n\rangle, & \psi_a &\rightarrow |a\rangle. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Für einen allgemeinen (beliebigen) Zustand schreiben wir auch kurz  $|\ \rangle$ . Die Summe von Zustandsvektoren und die Multiplikation mit komplexen Zahlen ist über

$$\psi_c = \alpha\psi_a + \beta\psi_b \rightarrow |c\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle \quad (8.22)$$

definiert. Insbesondere folgt hieraus für die Multiplikation mit 1

$$1 \cdot \psi = \psi \rightarrow 1 \cdot |\psi\rangle = |\psi\rangle$$

und die Addition des Nullelements

$$\psi + 0 = \psi \rightarrow |\psi\rangle + 0 = |\psi\rangle.$$

Da die Wellenfunktionen  $\psi(x)$  einen linearen Raum bilden, bilden die Vektoren  $|\ \rangle$  ebenfalls einen *linearen Raum*.

**Anmerkung:** Wir stellen hier die mathematischen Definitionen eines *linearen Raumes* zusammen. Ein linearer Raum  $S$  ist durch folgende Eigenschaften definiert<sup>1</sup>:

- 1 a) Falls  $|a\rangle, |b\rangle \in S$ , dann ist auch die Summe  $|a\rangle + |b\rangle \in S$ .
- b) Mit  $|a\rangle \in S$ ,  $\alpha \in \mathbb{C}$  gilt:  $\alpha|a\rangle \in S$ .
- c) Es existiert ein Nullelement  $0$  mit  $|a\rangle + 0 = |a\rangle$ .
- d) Für jedes  $|a\rangle \in S$  existiert das inverse Element  $|a'\rangle \in S$  mit  $|a\rangle + |a'\rangle = 0$ .

<sup>1</sup> P. Dennery, A. Krzywicki: *Mathematics for Physicists* (Harper & Row, New York 1967) p. 104

2) Für alle  $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle \in S$  und komplexe Zahlen  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  gelten folgende Rechenoperationen:

- |    |   |                    |
|----|---|--------------------|
| a) | $ a\rangle +  b\rangle =  b\rangle +  a\rangle$                             | (Kommutativität)   |
|    | $( a\rangle +  b\rangle) +  c\rangle =  a\rangle + ( b\rangle +  c\rangle)$ | (Assoziativität)   |
| b) | $1 \cdot  a\rangle =  a\rangle$   |                    |
| c) | $\alpha(\beta a\rangle) = (\alpha \cdot \beta) a\rangle$                    | (Assoziativität)   |
|    | $(\alpha + \beta) a\rangle = \alpha a\rangle + \beta a\rangle$              | (Distributivität)  |
|    | $\alpha( a\rangle +  b\rangle) = \alpha a\rangle + \alpha b\rangle$         | (Distributivität). |

Das *Skalarprodukt* zweier Zustandsvektoren  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  wird eingeführt durch die Definition

$$\langle a|b\rangle = (\psi_a, \psi_b) . \quad (8.23)$$

### Dualer Vektorraum

Entsprechend der Zuordnung von

$$\psi \rightarrow \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \rightarrow |\psi\rangle \quad (8.24a)$$

wollen wir

$$\psi^* \rightarrow (c_1^*, c_2^*, \dots) \rightarrow \langle\psi| \quad (8.24b)$$

zuordnen.  $\langle\psi|$  heißt „zu  $|\psi\rangle$  dualer Vektor“. Der Raum der  $\langle\psi|$  heißt dualer Raum<sup>2</sup>. Die Summe im dualen Raum ergibt sich durch die Abbildung

$$\psi_c^* = \alpha^* \psi_a^* + \beta^* \psi_b^* \rightarrow \langle c| = \alpha^* \langle a| + \beta^* \langle b| . \quad (8.25)$$

Die dualen Vektoren bilden ebenfalls einen linearen Raum. Nun definieren wir noch das *Produkt* des dualen Vektors  $\langle a|$  mit dem Vektor  $|b\rangle$ . Wir bezeichnen es mit  $\langle a||b\rangle$ , oder meist verkürzt  $\langle a|b\rangle$  und führen es ein durch die Definition

$$\langle a|b\rangle = (\psi_a, \psi_b) . \quad (8.23')$$

$\langle a|b\rangle$  kann also als Produkt von  $\langle a|$  und  $|b\rangle$  oder als Skalarprodukt von  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  gelesen werden.

<sup>2</sup> Mathematisch präzise führt man die dualen Vektoren über das lineare Funktional  $\psi^* \rightarrow f_\psi(\varphi) = (\psi, \varphi)$  ein. Diese Funktionale sind linear:  $f_\psi(\alpha\varphi_a + \beta\varphi_b) = \alpha f_\psi(\varphi_a) + \beta f_\psi(\varphi_b)$  und bilden einen linearen Raum:  $\alpha^* \psi^* + \gamma^* \varrho^* \rightarrow f_{\alpha\psi + \gamma\varrho} = \alpha^* f_\psi + \gamma^* f_\varrho$ . Mit der Notation  $f_\psi \equiv \langle\psi|$  ergibt sich das Produkt  $f_\psi(\varphi) \equiv \langle\psi|\varphi\rangle$ .

**Eigenschaften des Produktes bzw. Skalarproduktes**

$$\langle a|b\rangle^* = \langle b|a\rangle \quad (8.26a)$$

$$\langle a|a\rangle \geq 0, \quad 0 \text{ dann und nur dann, wenn } |a\rangle = 0 \text{ ist.} \quad (8.26b)$$

$$|\langle a|b\rangle|^2 \leq \langle a|a\rangle \langle b|b\rangle \quad \text{Schwarz-Ungleichung} \quad (8.26c)$$

Für  $|c\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle$  gilt

$$\langle d|c\rangle = \alpha\langle d|a\rangle + \beta\langle d|b\rangle \quad (8.26d)$$

$$\langle c|d\rangle = \alpha^*\langle a|d\rangle + \beta^*\langle b|d\rangle. \quad (8.26e)$$

Das Produkt ist linear bezüglich des rechten und des linken Faktors.

Aus dem englischen Ausdruck für Klammer „bracket“ und der Notation für das Produkt  $\langle a|b\rangle$  leitet sich die Ausdrucksweise bra- und ket-Vektor für  $\langle |$  und  $| \rangle$  ab (*Dirac-Notation*).

Einige *wichtige Skalarprodukte* sind

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}, \quad \langle \xi|\xi'\rangle = \delta(\xi - \xi'), \quad \langle p|p'\rangle = \delta(p - p'), \quad (8.27)$$

$$\langle \xi|\psi\rangle = \psi(\xi), \quad \langle \xi|p\rangle = \frac{e^{ip\xi/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad \langle p|\xi\rangle = \frac{e^{-ip\xi/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}. \quad (8.28)$$

Die *Entwicklung eines Zustandes* nach Basisvektoren stellt sich in der Dirac-Notation folgendermaßen dar:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum c_n |n\rangle, & c_n &= \langle n|\psi\rangle \\ &= \int d\xi \psi(\xi) |\xi\rangle, & \psi(\xi) &= \langle \xi|\psi\rangle \\ &= \int dp c_p |p\rangle, & c_p &= \langle p|\psi\rangle. \end{aligned} \quad (8.29)$$

**Operatoren**

Nun müssen wir auch noch Operatoren in unserem allgemeinen Zustandsraum einführen. Gegeben sei ein Operator  $A$  im Raum der Wellenfunktionen (Ortsraum). Dieser möge die Wellenfunktion  $\psi_a$  in  $\psi_b$  überführen

$$A\psi_a = \psi_b. \quad (8.30a)$$

Dann schreiben wir dafür in der basisunabhängigen Notation

$$A|a\rangle = |b\rangle. \quad (8.30b)$$

Die Wirkung des Operators  $A$  im Vektorraum ergibt sich aus seiner Wirkung in der Ortsdarstellung (8.30a) wie folgt

$$A|a\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|b\rangle = \sum_n |n\rangle (\psi_n, A\psi_a), \quad (8.31)$$

wobei  $|n\rangle$  eine beliebige Basis ist.

## Projektionsoperatoren

Eine wichtige Klasse von Operatoren sind die Projektionsoperatoren, die durch die Eigenschaft

$$P^2 = P \quad (8.32)$$

charakterisiert sind.

Den Projektionsoperator, der einen beliebigen Zustand  $|\psi\rangle$  auf den normierten Zustand  $|a\rangle$  ( $\langle a|a\rangle = 1$ ) projiziert, bezeichnen wir mit  $P_a$ :

$$P_a|\psi\rangle = \langle a|\psi\rangle|a\rangle = |a\rangle\langle a|\psi\rangle .$$

Wir können  $P_a$  also darstellen durch

$$P_a = |a\rangle\langle a| . \quad (8.33)$$

$P_a$  ist tatsächlich Projektionsoperator, da  $P_a^2 = |a\rangle\langle a|a\rangle\langle a| = |a\rangle\langle a| = P_a$ . Wir nennen  $|n\rangle$  ein *vollständiges Orthonormalsystem*, wenn die  $\psi_n(x)$  ein solches bilden. Für ein vollständiges Orthonormalsystem gilt

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} \quad (8.34a)$$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1} , \quad (8.34b)$$

wo  $\mathbb{1}$  der Einheitsoperator ist. Die Orthogonalitätsrelation folgt aus der Definition des Skalarproduktes und der Orthogonalität der  $\psi_n$  und die Vollständigkeitsrelation aus der Entwickelbarkeit eines beliebigen Zustandes  $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \left( \sum_n |n\rangle\langle n| \right) |\psi\rangle .$$

Aus der Vollständigkeitsrelation (8.34b) kann man sofort wieder diejenige der Wellenfunktionen herleiten:

$$\sum_n \psi_n(x)\psi_n^*(x') = \langle x| \left( \sum_n |n\rangle\langle n| \right) |x'\rangle = \langle x|x'\rangle = \delta(x - x') .$$

Analog gilt im Kontinuum

$$\int d\xi |\xi\rangle\langle\xi| = \mathbb{1} , \quad \int dp |p\rangle\langle p| = \mathbb{1} . \quad (8.35)$$

Unter zweimaliger Verwendung der Vollständigkeitsrelation (8.34b) können wir einen beliebigen Operator  $A$  durch seine Matricelemente darstellen

$$A = \sum_{n,m} |n\rangle\langle n|A|m\rangle\langle m| = \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle|n\rangle\langle m| = \sum_{n,m} A_{nm}|n\rangle\langle m| . \quad (8.36)$$

Bis jetzt ist in einem Matrixelement der Art  $\langle c|A|a\rangle$  die Wirkung von  $A$  nur nach rechts definiert. Wir definieren  $\langle c|A$  durch

$$\langle c|A = \sum_n \langle c|A|n\rangle \langle n|. \quad (8.37)$$

Damit ist die Wirkung eines Operators nach links zurückgeführt auf seine Wirkung nach rechts. Zusammen mit der Vollständigkeitsrelation impliziert dies:

$$(\langle c|A)|a\rangle = \langle c|(A|a\rangle). \quad (8.38)$$

### Definition des adjungierten Operators

Der zu  $B$  adjungierte Operator  $B^\dagger$  ist definiert durch

$$\langle a|B|b\rangle^* = \langle b|B^\dagger|a\rangle. \quad (8.39)$$

Dann folgt aus der Gleichung

$$|d\rangle = B|c\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|B|c\rangle \quad (8.40a)$$

für die bra-Vektoren

$$\langle d| = \sum_n \langle n| \langle n|B|c\rangle^* = \sum_n \langle n| \langle c|B^\dagger|n\rangle = \langle c|B^\dagger. \quad (8.40b)$$

Hierzu ein *Beispiel*: Für die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren  $a$  und  $a^\dagger$  des harmonischen Oszillators gilt

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad \text{und} \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

Aus der letzten Relation folgt:

$$\langle n|a = \sqrt{n+1} \langle n+1|,$$

d. h. der Vernichtungsoperator  $a$  wirkt nach links wie der Erzeugungsoperator nach rechts.

**Definition:** Der Operator  $A$  heißt hermitesch, wenn  $A^\dagger = A$ .

### 8.3 Axiome der Quantenmechanik

Die Grundlagen der Quantenmechanik lassen sich in den folgenden Axiomen zusammenfassen:

- I) Der Zustand eines Systems wird beschrieben durch den Zustandsvektor  $|\psi\rangle$ .
- II) Die Observablen werden durch hermitesche Operatoren  $A$  dargestellt, wobei Funktionen von Observablen durch die entsprechenden Funktionen der Operatoren dargestellt werden.
- III) Die Mittelwerte der Observablen sind gegeben durch  $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$ .
- IV) Die Zeitentwicklung wird durch die Schrödinger-Gleichung bestimmt<sup>3</sup>

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle . \quad (8.41)$$

- V) Bei Messung von  $A$  geht das System, wenn  $a_n$  gemessen wurde, in  $|n\rangle$  über<sup>4</sup>.

Aus (II) und (III) und Abschn. 2.9 folgt: Befindet sich ein System im Zustand

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n = \langle n | \psi \rangle ,$$

wobei  $|n\rangle$  die Eigenzustände von  $A$  sind,  $A|n\rangle = a_n|n\rangle$ , so gibt  $|c_n|^2$  die Wahrscheinlichkeit dafür an, bei einer Messung von  $A$  den Eigenwert  $a_n$  zu finden<sup>5</sup>. Dies beinhaltet auch die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion  $\psi(x)$ .

Für die *stationären Zustände*

$$|\psi_n, t\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle \quad (8.42a)$$

ergibt sich aus (8.41) die *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung* für  $|\psi_n\rangle$

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle . \quad (8.42b)$$

Wenn der Zustand zur Zeit Null durch  $|\psi\rangle$  gegeben ist, dann folgt wie in (2.77)

$$|\psi, t\rangle = \sum_n \langle \psi_n | \psi \rangle e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle . \quad (8.43)$$

<sup>3</sup> Wir könnten hier auch die gewöhnliche Zeitableitung verwenden, da im Zustand  $|\psi, t\rangle$  als einzige unabhängige Variable  $t$  aufscheint.

<sup>4</sup> Dies nennt man Reduktion des Zustands. Siehe Abschn. 20.3, insbes. 20.3.4.

<sup>5</sup> Wir verwenden das Symbol  $A$  für die Observable und den zugehörigen Operator. Siehe Bemerkung i) in Abschn. 2.9.4.

Nun leiten wir aus der basisunabhängigen Schrödinger-Gleichung (8.41) die verschiedenen Darstellungen her.

### 8.3.1 Ortsdarstellung

Die Ortswellenfunktion erhält man durch Projektion auf  $|x\rangle$  (8.28) als

$$\langle x|\psi, t\rangle = \psi(x, t) .$$

Der Ortseigenvektor  $\langle x|$  ist zeitlich konstant. Wir multiplizieren damit die Schrödinger-Gleichung (8.41) von links

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x|\psi, t\rangle &= \int dx' \langle x|H|x'\rangle \langle x'|\psi, t\rangle \\ &= \int dx' \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \delta(x-x') + V(x) \delta(x-x') \right] \psi(x', t) , \end{aligned}$$

wobei wir (8.14e) und (8.14f) verwendet haben; somit:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t) . \quad (8.44)$$

Dies ist unsere wohlbekannte Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion.

### 8.3.2 Impulsdarstellung

Mit

$$\langle p|\psi, t\rangle = c_p(t) = \varphi(p, t) / \sqrt{2\pi\hbar} \quad \text{folgt}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_p(t) = \int dp' \langle p|H|p'\rangle \langle p'|\psi, t\rangle .$$

Verwenden wir (8.14d) und (8.14f)

$$\begin{aligned} \langle p|H|p'\rangle &= \frac{p^2}{2m} \delta(p-p') + \int dx dx' \langle p|x\rangle \langle x|V(x)|x'\rangle \langle x'|p'\rangle \\ &= \frac{p^2}{2m} \delta(p-p') + \int dx V(x) e^{-i(p-p')x/\hbar} / 2\pi\hbar , \end{aligned}$$

erhalten wir mit der Fourier-Transformierten des Potentials

$$\tilde{V}(q) = \int dx e^{-iqx/\hbar} V(x)$$

die Schrödinger-Gleichung in der Impulsdarstellung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \varphi(p, t) + \int \frac{dp'}{2\pi\hbar} \tilde{V}(p-p') \varphi(p', t) . \quad (8.45)$$

Das ist i. a. eine Integro-Differentialgleichung. Den Potentialterm können wir unter Verwendung von

$$e^{-ipx/\hbar}V(x) = V\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\right)e^{-ipx/\hbar}$$

auch in der Form

$$\begin{aligned} & \int dx \int dp' e^{-i(p-p')x/\hbar} V(x) \varphi(p', t) / 2\pi\hbar \\ &= V\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\right) \int \frac{dx dp'}{2\pi\hbar} e^{-i(p-p')x/\hbar} \varphi(p', t) \\ &= V\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\right) \varphi(p, t) \end{aligned}$$

schreiben und erhalten aus (8.45)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(p, t) = \left[\frac{p^2}{2m} + V\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\right)\right]\varphi(p, t). \quad (8.46)$$

### 8.3.3 Darstellung bezüglich eines diskreten Basissystems

Wenn wir den Zustand auf ein diskretes Basissystem projizieren, erhalten wir

$$\langle n|\psi, t\rangle = c_n(t)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle n|\psi, t\rangle = \sum_{m'} \langle n|H|m'\rangle \langle m'|\psi, t\rangle.$$

Die Schrödinger-Gleichung ist dann das folgende lineare Gleichungssystem

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_n(t) = \sum_{m'} H_{nm'}c_{m'}(t). \quad (8.47)$$

Für ein Basissystem mit *diskretem* und *kontinuierlichem* Spektrum ist  $\sum_{m'}$  durch  $\int_{\mathbf{S}}$  zu ersetzen.



## 8.4 Mehrdimensionale Systeme und Vielteilchensysteme

Bisher wurden in diesem Kapitel nur eindimensionale Systeme behandelt. Der Zustandsraum wurde durch die Ortseigenvektoren  $|\xi\rangle$  aufgespannt, ein beliebiger Zustand war gegeben durch

$$|\psi\rangle = \int d\xi \psi(\xi) |\xi\rangle .$$

In dreidimensionalen Systemen haben wir für die drei kartesischen Komponenten die Basisvektoren

$$|\xi_x\rangle , \quad |\xi_y\rangle , \quad |\xi_z\rangle . \quad (8.48)$$

Ein Zustand, der ein Teilchen am Ort  $\xi$  charakterisiert, ist durch das direkte Produkt dieser Basisvektoren gegeben

$$|\xi\rangle = |\xi_x\rangle |\xi_y\rangle |\xi_z\rangle . \quad (8.49)$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} x_i |\xi\rangle &= \xi_i |\xi\rangle ; \quad i = x, y, z \\ \langle \xi | \xi' \rangle &= \delta^{(3)}(\xi - \xi') . \end{aligned} \quad (8.50)$$

Ein allgemeiner Zustand ist gegeben durch

$$|\psi\rangle = \int d^3\xi \psi(\xi) |\xi\rangle . \quad (8.51)$$

Sind  $|\xi_i\rangle$   $i = 1, 2, \dots, N$  Einteilchen-Ortseigenzustände, so kann man den  $N$ -Teilchen-Zustand schreiben als

$$|\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N\rangle = |\xi_1\rangle |\xi_2\rangle \dots |\xi_N\rangle . \quad (8.52)$$

Die zugehörige Orthonormalitätsrelation lautet

$$\langle \xi_1, \xi_2 \dots \xi_N | \xi'_1, \xi'_2 \dots \xi'_N \rangle = \delta^{(3)}(\xi_1 - \xi'_1) \dots \delta^{(3)}(\xi_N - \xi'_N) .$$

Beliebige Zustände erhält man durch Superposition der Ortseigenzustände (8.52). Somit ist klar, daß die Formeln der vorhergehenden Abschnitte in diesem Kapitel auch entsprechend für höhere Raumdimensionen und Mehrteilchensysteme gelten, wobei  $\xi$ ,  $x$  etc. als Kurzform für die Gesamtheit der entsprechenden Variablen stehen.

**Anmerkung:** Ergänzungen zum direkten Produkt: Seien  $v_i^{(1)}$ ,  $i = 1, \dots, N_1$  Elemente eines  $N_1$ -dimensionalen Vektorraumes, und  $v_j^{(2)}$ ,  $j = 1, \dots, N_2$  Elemente eines  $N_2$ -dimensionalen Vektorraumes, dann spannt deren direktes Produkt  $v_i^{(1)} v_j^{(2)}$

einen  $N_1 \cdot N_2$ -dimensionalen Raum auf. Im Zustandsraum 1 der Zustände  $|1\rangle$  mögen Operatoren  $A_1$  und im Zustandsraum 2 der Zustände  $|2\rangle$  Operatoren  $A_2$  wirken. Im direkten Produktraum der Zustände  $|1, 2\rangle = |1\rangle|2\rangle$  wirken dann Operatoren  $A_1 \otimes A_2$ , wobei

$$\langle 1, 2|A_1 \otimes A_2|1', 2'\rangle = \langle 1|A_1|1'\rangle\langle 2|A_2|2'\rangle .$$

Dies entspricht der Definition des direkten Produktes von Matrizen. Dem Operator  $A_1$  entspricht im Produktraum  $A_1 \otimes I_2$  und dem Operator  $A_2$  entspricht im Produktraum  $I_1 \otimes A_2$ , wobei  $I_i$  der Einheitsoperator im Zustandsraum  $i$  ist. Es gilt  $A_1 B_1 \otimes C_2 D_2 = (A_1 \otimes C_2)(B_1 \otimes D_2)$ .

## 8.5 Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungs-Darstellung

### 8.5.1 Schrödinger-Darstellung

Wir setzen voraus, daß der Hamilton-Operator  $H$  zeitunabhängig ist. Die Verallgemeinerung auf ein zeitabhängiges  $H$  wird in Kap. 16 erfolgen. Die Zeitentwicklung des Zustandes  $|\psi, t\rangle$  wird dann durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle \quad (8.53)$$

bestimmt, welche durch

$$|\psi, t\rangle = e^{-iHt/\hbar} |\psi, 0\rangle \quad (8.54)$$

formal gelöst wird.

Diese von uns bisher immer benutzte Darstellung der Quantentheorie nennt man die *Schrödinger-Darstellung*, oder man spricht auch vom *Schrödinger-Bild*. Die Zustände hängen von der Zeit ab, während die den physikalischen Observablen entsprechenden Operatoren, abgesehen von expliziter Zeitabhängigkeit, zeitunabhängig sind. Insbesondere sind Operatoren wie  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{L}$  etc. zeitunabhängig.

### 8.5.2 Heisenberg-Darstellung

Im *Heisenberg-Bild* andererseits folgen die Operatoren einer Bewegungsgleichung. Ausgehend von Operatoren  $A$  im Schrödinger-Bild definiert man die Heisenberg-Operatoren

$$A_H = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} . \quad (8.55)$$

Durch eine elementare Rechnung erhält man aus dieser Definition die Heisenberg-Gleichung für den Operator  $A_H$

$$\frac{d}{dt}A_{\text{H}} = \frac{i}{\hbar}[H, A_{\text{H}}] + \frac{\partial}{\partial t}A_{\text{H}} . \quad (8.56)$$

Der letzte Term  $\partial A_{\text{H}}/\partial t$  tritt nur dann auf, wenn der Operator  $A$  explizit von der Zeit abhängt, wie das etwa in Gegenwart eines zeitlich periodischen äußeren Feldes der Fall ist. Im letzten Term wurde benützt

$$\begin{aligned} e^{iHt/\hbar} \left( \frac{\partial}{\partial t} A(x, p, \dots, t) \right) e^{-iHt/\hbar} \\ = \frac{\partial}{\partial t} A(x_{\text{H}}(t), p_{\text{H}}(t), \dots, t) = \frac{\partial A_{\text{H}}}{\partial t} . \end{aligned} \quad (8.57)$$

Hier haben wir die Operatorfunktion  $A$  in eine Potenzreihe entwickelt und zwischen jedem der Faktoren der ausmultiplizierten Potenzen

$$1 = \exp \left\{ \frac{-i}{\hbar} Ht \right\} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} Ht \right\}$$

eingefügt.

Der Heisenberg-Zustandsvektor ist definiert durch

$$|\psi\rangle_{\text{H}} = e^{iHt/\hbar} |\psi, t\rangle . \quad (8.58)$$

Der Vergleich mit (8.54) zeigt, daß  $|\psi, t\rangle_{\text{H}}$  identisch mit dem Anfangswert des Schrödinger-Zustandes  $|\psi, 0\rangle$  und deshalb zeitunabhängig ist, was man übrigens auch so sieht:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle_{\text{H}} = \frac{i}{\hbar} H e^{iHt/\hbar} |\psi, t\rangle + e^{iHt/\hbar} \frac{1}{i\hbar} H |\psi, t\rangle = 0 . \quad (8.59)$$

Diese beiden Beschreibungen hängen durch eine unitäre Transformation zusammen und ergeben natürlich die gleichen physikalischen Resultate. So ist der Mittelwert der Observablen  $A$  gegeben durch

$$\langle \psi, t | A | \psi, t \rangle = \langle \psi |_{\text{H}} A_{\text{H}}(t) | \psi \rangle_{\text{H}} ,$$

wobei wieder  $\exp\{-iHt/\hbar\} \exp\{iHt/\hbar\} = 1$  eingefügt wurde. Die Zeitabhängigkeit des Mittelwertes kommt im Schrödinger-Bild vom Zustand und im Heisenberg-Bild vom Operator.

Wir können die Heisenberg-Bewegungsgleichung (8.56) auch in der Form

$$\frac{d}{dt}A_{\text{H}} = \frac{i}{\hbar}[H_{\text{H}}, A_{\text{H}}] + \frac{\partial}{\partial t}A_{\text{H}} \quad (8.56')$$

schreiben, da offensichtlich

$$H_{\text{H}} = e^{iHt/\hbar} H e^{-iHt/\hbar} = H \quad (8.60)$$

ist. Benützen wir noch, daß  $H$  eine Funktion von  $x, p$  etc. ist, folgt auch

$$H_{\text{H}} = H(x, p) = H(x_{\text{H}}(t), p_{\text{H}}(t)) . \quad (8.61)$$

Betrachten wir als Beispiel den eindimensionalen harmonischen Oszillator:

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m\omega^2}{2}x^2 .$$

Hier sind die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{x}_H &= \frac{i}{\hbar}[H_H, x_H] = \frac{1}{m}p_H \\ \dot{p}_H &= \frac{i}{\hbar}[H_H, p_H] = -m\omega^2 x_H , \end{aligned} \tag{8.62}$$

in der Struktur analog den klassischen.

### Erhaltungssätze

Wie in der klassischen Mechanik gelten bei entsprechender Symmetrie des Systems Erhaltungssätze für den Hamilton-Operator, den Drehimpuls und den Impuls. In Tabelle 8.1 sind diese Erhaltungssätze samt den Erzeugenden der zugehörigen Symmetrieoperationen zusammengestellt; siehe Gl. (5.5), (5.10) und (8.54).

**Tabelle 8.1.** Erhaltungsgrößen und Erzeugende der Symmetrieoperationen

Erhaltungsgröße	Erzeugende von		
$H$	$\frac{d}{dt}H_H = \frac{i}{\hbar}[H_H H_H] = 0$	für zeitunabhängigen Hamilton-Operator	Zeittranslation $e^{-iHt/\hbar}$
$L$	$\frac{d}{dt}L_H = \frac{i}{\hbar}[H_H L_H] = 0$	für rotationsinvariantes Problem	Rotation $e^{i\varphi \cdot L/\hbar}$
$P$	$\frac{d}{dt}P_H = \frac{i}{\hbar}[H_H P_H] = 0$	für translationsinvariantes Problem	Translation $e^{i\mathbf{a} \cdot P/\hbar}$

Der Drehimpuls und der Impuls von  $N$  Teilchen sind durch

$$\mathbf{L}_H = \sum_{n=1}^N \mathbf{x}_{nH} \times \mathbf{p}_{nH} , \quad \mathbf{P}_H = \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_{nH} \tag{8.63}$$

definiert.

Für translationsinvariante Systeme gilt auch der Schwerpunktsatz

$$\mathbf{R}_H(t) = \frac{1}{M}\mathbf{P}_H t + \mathbf{R}_H(0) , \quad \text{wobei} \tag{8.64}$$

$$\mathbf{R}_H(t) = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^N m_n \mathbf{x}_{nH}(t) \quad \text{und} \quad M = \sum_{n=1}^N m_n$$

der Schwerpunktsoperator und die Gesamtmasse sind.

### 8.5.3 Wechselwirkungsdarstellung (Dirac-Darstellung)

Für Probleme, deren Hamilton-Operator

$$H = H_0 + V(t) \tag{8.65}$$

in einem zeitunabhängigen Teil  $H_0$  und eine eventuell zeitabhängige Störung  $V(t)$  zerlegt werden kann, ist die Wechselwirkungsdarstellung als Ausgangspunkt für die zeitabhängige Störungstheorie zweckmäßig (Abschn. 16.3).

Die Zustände und Operatoren in der Wechselwirkungsdarstellung sind durch

$$|\psi, t\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} |\psi, t\rangle \quad \text{und} \tag{8.66}$$

$$A_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} A(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \tag{8.67}$$

definiert. Diese genügen den folgenden Bewegungsgleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I = V_I(t) |\psi, t\rangle_I \quad \text{und} \tag{8.68}$$

$$\frac{d}{dt} A_I(t) = \frac{i}{\hbar} [H_0, A_I(t)] + \frac{\partial}{\partial t} A_I(t). \tag{8.69}$$

Die Wechselwirkungsdarstellung liegt gewissermaßen zwischen der Schrödinger- und Heisenberg-Darstellung, da die Zustände und die Operatoren zeitabhängig sind. Die Zustände bewegen sich aufgrund des Störanteils des Hamilton-Operators und die Operatoren aufgrund des freien Teils  $H_0$ .

## 8.6 Bewegung eines freien Elektrons im Magnetfeld

Als Beispiel für die Verwendung der Heisenberg-Darstellung und zur Komplettierung der freien Bewegung im Magnetfeld, knüpfen wir an Abschn. 7.7 an. Wir lassen nun den Index  $H$  weg. Der Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \right)^2 \tag{8.70}$$

führt mit den Vertauschungsrelationen (7.12a,b) und (7.13a,b) auf die Bewegungsgleichungen

$$m\dot{\mathbf{x}} = \frac{i}{\hbar} [H, m\mathbf{x}] = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \tag{8.71}$$

$$m\ddot{\mathbf{x}} = \frac{i}{\hbar}[H, m\dot{\mathbf{x}}] = \frac{e}{c}\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B}. \quad (8.72)$$

Aus (8.71) ist nun auch in der Quantentheorie klar, warum wir diese Größe als kinetischen Impuls bezeichneten.

Wir legen  $\mathbf{B}$  in die  $z$ -Richtung,  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ , und betrachten nur die Bewegung senkrecht zu  $\mathbf{B}$ . Dann können die beiden Bewegungsgleichungen

$$m\ddot{x}_1 = \frac{eB}{c}\dot{x}_2, \quad m\ddot{x}_2 = -\frac{eB}{c}\dot{x}_1 \quad (8.73)$$

kompakt in der Form

$$\ddot{\mathbf{x}} = -\omega_c \tau \dot{\mathbf{x}} \quad (8.73')$$

geschrieben werden, wobei

$$\mathbf{x} \equiv \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \tau = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \omega_c = \frac{B(-e)}{mc} = \frac{Be_0}{mc}. \quad (8.74)$$

Das erste Integral von (8.73') ist wegen  $\tau^2 = -\mathbb{1}$

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = e^{-\omega_c \tau t} \dot{\mathbf{x}}(0) = (\cos \omega_c t - \tau \sin \omega_c t) \dot{\mathbf{x}}(0) \quad (8.75a)$$

und schließlich die Lösung

$$\mathbf{x}(t) = X + \omega_c^{-1} \tau e^{-\omega_c \tau t} \dot{\mathbf{x}}(0). \quad (8.75b)$$

Es gilt  $\dot{\mathbf{x}}(t)^2 = \dot{\mathbf{x}}(0)^2$ , eine Folge der Energieerhaltung. Die Lösung ist formal identisch mit der klassischen, nur daß die Integrationskonstante  $X$  ein Operator ist. Im klassischen Fall ist  $X = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}$  der Mittelpunkt der kreisförmigen Bewegung

$$(\mathbf{x}(t) - X)^2 = \omega_c^{-2} \dot{\mathbf{x}}(0)^2. \quad (8.76)$$

Wir werden sofort sehen, daß  $X_1$  und  $X_2$  nicht kommutieren und deshalb der Mittelpunkt der Bahn quantenmechanisch nicht beliebig scharf definiert ist. Verwenden wir die Eichung

$$A = \frac{B}{2} \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \end{pmatrix}, \quad (8.77)$$

so ergibt sich für die Operatoren  $\dot{\mathbf{x}}$  und  $X$  aus (8.71), (8.75a) und (8.75b)

$$m\dot{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} - \frac{eB}{2c} \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} + \frac{m\omega_c}{2} \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \end{pmatrix} \quad (8.78)$$

$$\begin{aligned} X &= \mathbf{x} - \omega_c^{-1} \tau \dot{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} - \frac{\tau}{m\omega_c} \left[ \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} + \frac{m\omega_c}{2} \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} - \frac{1}{m\omega_c} \begin{pmatrix} p_2 \\ -p_1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8.79)$$

Neben der schon aus (7.30) bekannten Vertauschungsrelation

$$[m\dot{x}_1, m\dot{x}_2] = \frac{i\hbar eB}{c} \quad (8.80a)$$

gilt auch

$$[X_1, X_2] = \frac{i\hbar}{m\omega_c}, \quad [X_i, \dot{x}_j] = 0. \quad (8.80b)$$

Deshalb kann man statt der kanonischen Variablen  $x_1, p_1$  und  $x_2, p_2$  auch  $\dot{x}_2, \dot{x}_1$  und  $X_1, X_2$  verwenden. Dies führte uns in Abschn. 7.7 auf die Einführung von

$$a = \frac{\pi_2 + i\pi_1}{\sqrt{2\hbar}} = \frac{m(\dot{x}_2 + i\dot{x}_1)}{\sqrt{2\hbar\omega_c m}}. \quad (8.81)$$

Wir haben dann wieder den harmonischen Oszillator

$$H = \hbar\omega_c \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (8.82)$$

vor uns mit den Eigenzuständen

$$|0\rangle, \dots, |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle, \dots \quad (8.83)$$

Zur expliziten Berechnung von  $a$  führen wir noch die Definitionen

$$x_\pm = \frac{x_2 \pm ix_1}{\sqrt{2}}, \quad p_\pm = \frac{p_2 \mp ip_1}{\sqrt{2}} \quad (8.84)$$

ein. Auch diese Operatoren genügen kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[x_\pm, p_\pm] = i\hbar, \quad [x_\pm, p_\mp] = 0. \quad (8.85)$$

Aus (8.78) und (8.81) folgt

$$a = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_c m}} \left( p_- - \frac{i m \omega_c}{2} x_+ \right) = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_c m}} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_-} - \frac{i m \omega_c}{2} x_+ \right),$$

und mit der sog. magnetischen Länge

$$r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_c}} \equiv \sqrt{\frac{\hbar c}{e_0 B}}$$

schließlich

$$a = \frac{1}{2r_0} \frac{1}{i} \left( x_+ + 2r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_-} \right) \quad \text{und} \quad (8.86)$$

$$a^\dagger = \frac{i}{2r_0} \left( x_- - 2r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_+} \right).$$

Dann ergibt sich für den Grundzustand

$$a|0\rangle = 0 \quad \text{oder} \quad \left( \frac{\partial}{\partial x_-} + \frac{x_+}{2r_0^2} \right) \psi_0 = 0$$

die Wellenfunktion

$$\psi_0 = \exp \left\{ -\frac{x_- x_+}{2r_0^2} \right\} f(x_+). \quad (8.87)$$

Wir können  $\psi$  nicht zur gemeinsamen Eigenfunktion von  $X_1$  und  $X_2$  machen, sondern nur zur Eigenfunktion von

$$X_1^2 + X_2^2 = 2X_+ X_- + r_0^2. \quad (8.88)$$

Dabei ist

$$X_{\pm} = \frac{X_2 \pm iX_1}{\sqrt{2}} \quad (8.89)$$

$$[X_+, X_-] = -r_0^2. \quad (8.90)$$

$X_+$  entspricht einem Erzeugungsoperator (vergleiche (3.6)), der den Eigenwert von  $X_1^2 + X_2^2$  um  $2r_0^2$  erhöht.

Die Eigenfunktionen, die zum kleinsten Eigenwert von  $X_1^2 + X_2^2$  – nämlich  $r_0^2$  – gehören, bestimmen sich aus der Bedingung

$$X_- |n\rangle = 0. \quad (8.91)$$

Da  $X$  und  $\dot{x}$  kommutieren, ist dies äquivalent zu  $X_- |0\rangle = 0$ . Mit

$$X_{\pm} = \left( \frac{1}{2} x_{\pm} \mp r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_{\mp}} \right)$$

folgt dann

$$X_- \psi_0 = 0 = \left( \frac{1}{2} x_- + r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_+} \right) \exp \left\{ -\frac{x_- x_+}{2r_0^2} \right\} f(x_+).$$

Die Lösung ist

$$\begin{aligned} f(x_+) &= \text{const} \\ \psi_0 &= N e^{-\varrho^2/4r_0^2}, \end{aligned} \quad (8.92)$$

wobei  $N$  ein Normierungsfaktor ist und  $\varrho = (x_1^2 + x_2^2)^{1/2}$ . Anwendung von  $a^\dagger$  liefert mit  $x_- = -i\varrho e^{i\varphi}$ :

$$\begin{aligned} (a^\dagger)^n \psi_0 &\sim \left( x_- - 2r_0^2 \frac{\partial}{\partial x_+} \right)^n \exp \left\{ -\frac{\varrho^2}{4r_0^2} \right\} \sim (2x_-)^n \exp \left\{ -\frac{\varrho^2}{4r_0^2} \right\} \\ \psi_n &= N \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{r_0^n} e^{in\varphi} \varrho^n \exp \left\{ -\frac{\varrho^2}{4r_0^2} \right\}. \end{aligned} \quad (8.93)$$



Die übrigen Eigenfunktionen erhält man durch Anwendung von  $X_+$

$$X_+^k \psi_n \quad k = 1, 2, \dots \quad (8.94)$$

Diese sind entartet und fallen alle in das Landau-Niveau mit dem Energieeigenwert

$$E_n = \hbar\omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (8.95)$$

Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Zuständen (8.93) ist

$$\varrho |\psi_n|^2 \sim \varrho^{2n+1} e^{-\varrho^2/2r_0^2},$$

deren Maximum sich aus

$$\frac{d}{d\varrho} (\varrho |\psi_n|^2) \sim \frac{2n+1}{\varrho} - \frac{\varrho}{r_0^2} = 0$$

ergibt, also

$$\varrho = r_0 \sqrt{2n+1} \quad (8.96)$$

Klassische Kreisbahnen werden durch ein geeignetes Wellenpaket der Form

$$\int dn \exp \{ -in(t\omega_c - \varphi) \} g(n) \varrho^n \exp \left\{ -\frac{\varrho^2}{4r_0^2} \right\}$$

beschrieben, für welches für die Umlaufgeschwindigkeit  $v = \omega_c \varrho$  folgt.

## Aufgaben zu Kapitel 8

**8.1** Für Schrödinger-Operatoren  $A, B$  und  $C$  gelte  $[A, B] = C$ . Wie lautet die Vertauschungsrelation für die entsprechenden Operatoren in der Heisenberg-Darstellung?

**8.2** Stellen Sie die Heisenberg-Gleichungen für den eindimensionalen harmonischen Oszillator  $H = \frac{1}{2m}p^2 + (\omega^2 m/2)x^2$  auf und vergleichen Sie diese mit den klassischen Bewegungsgleichungen.

Berechnen Sie die Zeitabhängigkeit der Operatoren  $a_H, a_H^\dagger, p_H$  und  $x_H$ . Bestimmen Sie  $a_H(t)$  aus der Bewegungsgleichung und auch direkt unter Verwendung der Baker-Hausdorff-Identität.

**8.3** Ein geladenes Teilchen bewegt sich in einem homogenen elektrischen Feld, das durch das Potential  $\varphi(x) = -Fx$  beschrieben werde. Bestimmen Sie die Wellenfunktionen zur Energie  $E$  in der Impulsdarstellung. Die Transformation in den Ortsraum ergibt die Integraldarstellung der Airy-Funktionen.

**8.4** Berechnen Sie die Matrixdarstellung der Drehimpulsoperatoren  $L_x, L_y, L_z$  und  $L^2$  für die Werte  $l = 1/2, 1, 3/2$  und  $2$ , indem Sie folgende Formeln verwenden:

$$\langle l', m' | L^2 | l, m \rangle = \hbar^2 \delta_{ll'} \delta_{mm'} l(l+1)$$

$$\langle l', m' | L_z | l, m \rangle = \hbar \delta_{ll'} \delta_{mm'} m$$

$$\langle l', m' | L_- | l, m \rangle = \hbar \sqrt{(l-m+1)(l+m)} \delta_{ll'} \delta_{m-1, m'}$$

$$\langle l', m' | L_+ | l, m \rangle = \hbar \sqrt{(l+m+1)(l-m)} \delta_{ll'} \delta_{m+1, m'}$$

$$-l \leq m \leq l.$$

**8.5** Zeigen Sie

$$[H, \mathbf{L}] = 0, \quad [H, \mathbf{P}] = 0,$$

für 
$$H = \sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m_n} + \frac{1}{2} \sum_{n, n'} V(|\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n'}|)$$

$$\mathbf{L} = \sum_{n=1}^N \mathbf{x}_n \times \mathbf{p}_n, \quad \mathbf{P} = \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_n,$$

(a) durch Auswertung der Kommutatoren,

(b) indem Sie verwenden, daß  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{P}$  Erzeugende von Drehungen und Translationen sind.

## 9. Spin

### 9.1 Experimentelle Entdeckung des inneren Drehimpulses

#### 9.1.1 „Normaler“ Zeeman-Effekt

In Abschn. 7.3 erhielten wir für Elektronen in einem Magnetfeld  $\mathbf{B}$  den Wechselwirkungsterm

$$H_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} . \quad (9.1)$$

Hier ist das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (9.2)$$

und somit das gyromagnetische Verhältnis  $e/2mc$ . Dieser Beitrag zum Hamilton-Operator spaltet die  $2l + 1$  Drehimpulszustände entsprechend

$$\mu_{\text{B}} B m_l \quad (9.3)$$

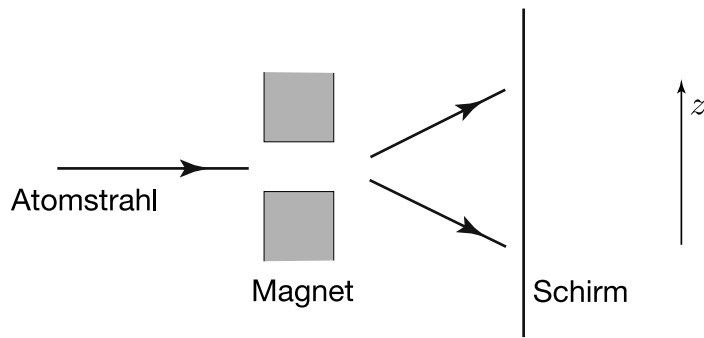
auf, wobei  $m_l$  die Werte  $-l, \dots, l$  durchläuft. Experimentell findet man jedoch, daß in Atomen mit ungerader Ladungszahl  $Z$  die Aufspaltung so ist, als wäre  $m_l$  halbzahlig. Außerdem ist entgegen (9.3) die Größe der Aufspaltung für verschiedene Niveaus verschieden.

#### 9.1.2 Stern-Gerlach-Experiment

Im Stern-Gerlach-Experiment durchmißt ein Atomstrahl ein inhomogenes Magnetfeld (Abb. 9.1). Aufgrund von (9.1) ist die Kraft auf ein Atom

$$\mathbf{K} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \cong \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \mathbf{e}_z . \quad (9.4)$$

Man würde nach dem Bisherigen eine Aufspaltung in eine ungerade Anzahl (genauer  $2l + 1$ ) von Strahlen erwarten. Das Experiment wurde von O. Stern und W. Gerlach im Jahre 1922 mit Silberatomen durchgeführt. Silber hat eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung plus einem  $5s$ -Elektron. Demnach ist



**Abb. 9.1.** Stern-Gerlach-Experiment

der Gesamtdrehimpuls von Silber Null,  $l = 0$ ; es würde also keine Aufspaltung auftreten. Wäre das Elektron der 5. Schale in einem  $5p$ -Zustand, dann hätte man eine Aufspaltung in drei Strahlen zu erwarten. Das Experiment gibt eine Aufspaltung in zwei Strahlen. Folglich muß das Elektron einen inneren Drehimpuls (*Spin*) besitzen; dieser ist, wie man aus der Größe der Ablenkung folgern kann, verbunden mit einem gyromagnetischen Verhältnis  $e/mc$ .

### Einige historische Bemerkungen:

Pauli: „Die Dublettstruktur der Alkalispektren, sowie die Durchbrechung des Larmor-Theorems kommt durch eine eigentümliche, klassisch nicht beschreibbare Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften des Leuchtelektrons zustande“<sup>1</sup>.

Compton schloß schon 1921 aus den Eigenschaften von Ferromagnetika, daß das Elektron ein inneres magnetisches Moment besitzen müsse<sup>2</sup>.

Uhlenbeck und Goudsmit: „Das Elektron rotiert um seine eigene Achse mit dem Drehimpuls  $\hbar/2$ . Für diesen Wert des Drehimpulses gibt es nur 2 Orientierungen für den Drehimpulsvektor. Das gyromagnetische Verhältnis ist für die Eigenrotation doppelt so groß wie für die Umlaufbewegung“<sup>3</sup>.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Elektron einen inneren Drehimpuls (genannt Spin) besitzt, der in einer beliebig vorgegebenen Richtung nur die Werte  $+\hbar/2$  und  $-\hbar/2$  annehmen kann. Zum magnetischen Moment kommen wir in Abschn. 9.5 zurück.

Auch die anderen Elementarteilchen haben einen Spin. *Fermionen* besitzen halbzahligen, *Bosonen* ganzzahligen Spin (inklusive Null). (Siehe 13.1.1). Wir entwickeln im weiteren die Theorie für Spin 1/2-Fermionen.

<sup>1</sup> W. Pauli: Z. Phys. **31**, 373 (1925).

<sup>2</sup> A. H. Compton: J. Franklin Inst. **192**, 144 (1921).

<sup>3</sup> G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit: Naturwiss. **13**, 953 (1925); Nature **127**, 264 (1926).

## 9.2 Mathematische Formulierung für Spin 1/2

Der Spinoperator sei  $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ . Sei nun  $\mathbf{e}$  ein Einheitsvektor, dann hat nach Abschn. 9.1  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}$  nur die beiden Eigenwerte  $\pm \hbar/2$ , d. h.

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{e} |e, \pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |e, \pm\rangle. \quad (9.5)$$

Man kann o. B. d. A.  $\mathbf{e} = \mathbf{e}_3$  wählen und folgende Bezeichnungsweise einführen:

$$|e_3, \pm\rangle = \begin{cases} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{cases}. \quad (9.6)$$

Die Eigenwertgleichung lautet dann

$$S_z \begin{pmatrix} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} +|\uparrow\rangle \\ -|\downarrow\rangle \end{pmatrix}. \quad (9.7)$$

Da der Spin eine physikalische Observable ist, ist  $S_z$  ein hermitescher Operator und die zu verschiedenen Eigenwerten gehörenden Zustände  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  sind orthogonal, also

$$\langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0. \quad (9.8a)$$

Außerdem normieren wir sie auf eins:

$$\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1. \quad (9.8b)$$

Gemäß dem vorangestellten Postulat genügen die  $S_i$  Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k, \quad [S_z, S_{\pm}] = \pm \hbar S_{\pm}, \quad [S_+, S_-] = 2\hbar S_z. \quad (9.9)$$

Hier ist

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y \quad (9.10a)$$

mit der Umkehrung

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-), \quad S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-). \quad (9.10b)$$

Für Spin  $S = 1/2$  hat  $\mathbf{S}^2$  den Eigenwert  $\hbar^2 \cdot 3/4$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 |\uparrow\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 |\uparrow\rangle \\ \mathbf{S}^2 |\downarrow\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 |\downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Aus (5.15) folgt mit  $l \rightarrow 1/2$  und  $m \rightarrow \pm 1/2$

$$\begin{aligned} S_+|\uparrow\rangle &= 0, & S_-|\uparrow\rangle &= \hbar|\downarrow\rangle \\ S_+|\downarrow\rangle &= \hbar|\uparrow\rangle, & S_-|\downarrow\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (9.12)$$

Wir können nun die Spinoperatoren in der Basis der Zustände  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  durch folgende Spinmatrizen

$$S_i \rightarrow S_i = \begin{pmatrix} \langle\uparrow|S_i|\uparrow\rangle & \langle\uparrow|S_i|\downarrow\rangle \\ \langle\downarrow|S_i|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|S_i|\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (9.13)$$

darstellen. Wir erhalten unmittelbar aus (9.12)

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.14)$$

Führen wir die *Pauli-Spinmatrizen* durch

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (9.15)$$

ein, so ergibt sich für diese

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.16)$$

Wir haben hier erstmals ein Beispiel eines endlichdimensionalen Zustandsraumes vor uns. In der Basis  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  ist  $S_z$  diagonal. Hätten wir als Basis die Zustände  $|e_x, \pm\rangle$  mit  $e_x = (1, 0, 0)$  gewählt, wäre  $S_x$  diagonal.

### 9.3 Eigenschaften der Pauli-Matrizen

Wir stellen hier die Eigenschaften der Pauli-Spinmatrizen zusammen:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{1} \quad (\mathbb{1} = \text{Einheitsmatrix}) \quad (9.17a)$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \quad \text{und zyklisch} \quad (9.17b)$$

$$\{\sigma_x, \sigma_y\} = 0 \quad \text{und zyklisch} \quad (9.17c)$$

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \quad \text{und zyklisch} \quad (9.17d)$$

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i \cdot \mathbb{1} \quad (9.17e)$$

$$\text{Sp } \sigma_x = \text{Sp } \sigma_y = \text{Sp } \sigma_z = 0 \quad (9.17f)$$

$$\text{Det } \sigma_x = \text{Det } \sigma_y = \text{Det } \sigma_z = -1. \quad (9.17g)$$

Der Beweis dieser Relationen kann ohne explizite Benützung der Darstellung (9.16) geführt werden.

Aus (9.7) folgt, daß  $S_z^2 |\uparrow\rangle = (\hbar/2)^2 |\uparrow\rangle$  und ebenso für  $|\downarrow\rangle$ . Somit ist  $\sigma_z^2 = \mathbb{1}$ . Da die Einheitsmatrix invariant bleibt bei Transformation in eine andere Basis, und die  $z$ -Richtung nicht vor den anderen ausgezeichnet ist, folgen auch die übrigen Identitäten in (9.17a). Gleichung (9.17b) folgt aus den Spinvertauschungsrelationen, und (9.17c) sieht man aus

$$0 = S_+^2 = (S_x + iS_y)^2 = S_x^2 - S_y^2 + i\{S_x, S_y\} = i\{S_x, S_y\}.$$

Addiert man (9.17b) und (9.17c), ergibt sich (9.17d). Aus (9.17d) und (9.17a) folgt (9.17e). Da  $\sigma_z$  wegen seiner entgegengesetzt gleichen Eigenwerte verschwindende Spur und außerdem Determinante  $-1$  besitzt, folgen (9.17f) und (9.17g).

Die Relationen (9.17a,b,c) können kompakt in der Identität

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i\varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad (9.18a)$$

zusammengefaßt werden, aus der unmittelbar

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbb{1} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (9.18b)$$

für beliebige mit  $\boldsymbol{\sigma}$  vertauschende Vektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  folgt.

## 9.4 Zustände, Spinoren

In der bisher benutzten Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  schreibt sich ein allgemeiner Spinzustand als

$$|\rangle = \alpha_+ |\uparrow\rangle + \alpha_- |\downarrow\rangle \quad (9.19)$$

mit komplexen Koeffizienten  $\alpha_{\pm}$ . Die Normierung verlangt

$$|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1. \quad (9.20)$$

Dieser allgemeine Zustand  $|\rangle$  kann auch durch einen zweizeiligen Spaltenvektor dargestellt werden, dessen Komponenten durch die Projektion auf das Basissystem  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  gegeben sind:

$$\chi = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \quad (9.21a)$$

$$\alpha_+ = \langle \uparrow | \rangle, \quad \alpha_- = \langle \downarrow | \rangle. \quad (9.21b)$$

Den Vektor  $\chi$  bezeichnet man als *Spinor*. Die Basisspinoren, die den Zuständen  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  entsprechen, lauten dann

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (9.22)$$

Die Vollständigkeitsrelation für die Basis des Spin-1/2-Raumes läßt sich entweder schreiben als

$$|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = \mathbb{1}, \quad (9.23a)$$

oder in Matrixdarstellung als

$$\chi_+ \chi_+^\dagger + \chi_- \chi_-^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (9.23b)$$

Die Orthonormalitätsrelationen wurden schon in (9.8a) und (9.8b) zusammengefaßt.

## 9.5 Magnetisches Moment

Wie in Abschn. 7.3 erläutert wurde und auch schon aus der Elektrodynamik bekannt ist, ist mit dem Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  eines Elektrons ein magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{Bahn}} = \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (9.24)$$

verbunden. Es gibt nun keinen Grund zu vermuten, daß das magnetische Moment aufgrund des Spins  $\boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}}$  im gleichen Verhältnis zu  $\mathbf{S}$  steht wie (9.24). Wir schreiben deshalb

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}} = g \frac{e}{2mc} \mathbf{S}, \quad (9.25)$$

wo  $g$  der *Landé-Faktor* oder auch *gyromagnetische Faktor* ist. Die in Abschn. 9.1.1 genannte Analyse des Zeeman-Effekts, der in Kap. 14 im Detail besprochen wird, zeigt für Elektronen näherungsweise

$$g = 2. \quad (9.26)$$

Das gesamte magnetische Moment des Elektrons ergibt sich damit zu

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\text{Bahn}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + \boldsymbol{\sigma} \hbar), \quad (9.27)$$

und die gesamte Wechselwirkungsenergie mit dem Magnetfeld ist

$$H_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_{\text{B}} \left( \frac{\mathbf{L}}{\hbar} + \boldsymbol{\sigma} \right) \cdot \mathbf{B}. \quad (9.28)$$



**Anmerkungen:**

- i) Aus der Dirac-Gleichung<sup>4</sup>, der relativistischen Wellengleichung für Spin-1/2 Fermionen, folgt exakt  $g = 2$ .
- ii) Die quantenelektrodynamische Korrektur bis  $O(\alpha^3)$  ergibt

$$\begin{aligned}
 g &= 2 \left( 1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328478445 \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + 1.183(11) \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^3 \right) \\
 &= 2.002319304718(564) \\
 & \quad (\alpha: \text{Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante}).
 \end{aligned}
 \tag{9.29}$$

Der experimentelle Wert stimmt damit bis zur siebenten Dezimale überein, der Unterschied kann von  $\alpha^4$ -Korrekturen kommen.

Das Kern-Magneton ist durch

$$\mu_K = \frac{e_0 \hbar}{2m_p c}
 \tag{9.30}$$

definiert, wo  $m_p = 1.6726 \times 10^{-24}$  g die Masse des Protons ist. Wegen der größeren Masse des Protons ist  $\mu_K = 0.505 \times 10^{-23}$  erg/G  $\approx 10^{-3} \mu_B$  etwa ein Tausendstel des Bohrschen Magnetons.  $\mu_K$  ist die charakteristische Größe für den Kern-Magnetismus und für die magnetischen Momente der Nukleonen. Das gyromagnetische Verhältnis des stark wechselwirkenden Protons ist  $g_{\text{proton}} = 5.59$ . Auch neutrale Teilchen wie  $n$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma^0$  besitzen ein magnetisches Moment. Dieses rührt von der inneren Ladungsverteilung, die aus dem Aufbau der Hadronen aus Quarks verständlich wird, her. Für das Neutron  $n$  ist

$$\mu_n = -3.83 \frac{e_0}{2m_n c} \mathbf{S}.
 \tag{9.31}$$

Für das Deuteron, dem Atomkern des Deuteriums, ist  $\mu_{\text{Deut}} = 0.86 \mu_K$ , d. h.  $\mu_{\text{Deut}} \approx \mu_{\text{Prot}} + \mu_{\text{Neutr}}$ . Die Spins von Proton und Neutron sind im Deuteron parallel, d. h. der Spin des Deuterons ist 1; der antiparallele Zustand führt zu keiner Bindung.

## 9.6 Räumliche Freiheitsgrade und Spin

Der Spin ist ein zusätzlicher Freiheitsgrad, der unabhängig von den räumlichen Freiheitsgraden ist. Spin und Ort (oder Impuls) können gleichzeitig und unabhängig voneinander scharfe Werte haben, d. h. die entsprechenden Operatoren kommutieren:

$$[\mathbf{S}, \mathbf{x}] = 0, \quad [\mathbf{S}, \mathbf{p}] = 0, \quad [\mathbf{S}, \mathbf{L}] = 0.
 \tag{9.32}$$

<sup>4</sup> Für Literatur siehe S. 227, z. B. F. Schwabl, QM II, Abschn. 5.3.

Der Gesamtzustand wird aus dem direkten Produkt von Orts- und Spineigenzuständen aufgebaut. Als Basis kann man die Zustände  $|\mathbf{x}\rangle|\uparrow\rangle$  bzw.  $|\mathbf{x}\rangle|\downarrow\rangle$  wählen. In dieser Basis ist ein allgemeiner Zustand  $|\Psi\rangle$  durch

$$|\Psi\rangle = \int d^3x (\psi_+(\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle|\uparrow\rangle + \psi_-(\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle|\downarrow\rangle) \quad (9.33)$$

gegeben. Die Projektionen auf Orts- und Spin-Eigenzustände sind

$$\langle\mathbf{x}|\Psi\rangle = \psi_+(\mathbf{x})|\uparrow\rangle + \psi_-(\mathbf{x})|\downarrow\rangle \quad (9.34a)$$

$$\langle\uparrow|\langle\mathbf{x}|\Psi\rangle = \psi_+(\mathbf{x}), \quad \langle\downarrow|\langle\mathbf{x}|\Psi\rangle = \psi_-(\mathbf{x}). \quad (9.34b)$$

Die Größen  $|\psi_{+(-)}(\mathbf{x})|^2$  geben die Wahrscheinlichkeitsdichten dafür an, das Teilchen an der Stelle  $\mathbf{x}$  mit Spin in positiver (negativer)  $z$ -Richtung zu finden. Die Normierungsbedingung lautet:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int d^3x (|\psi_+(\mathbf{x})|^2 + |\psi_-(\mathbf{x})|^2) = 1. \quad (9.35)$$

So wie im Abschn. 9.4 können wir die beiden Komponenten  $\psi_{\pm}(\mathbf{x})$  zu einem Spinor

$$\Psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}) \\ \psi_-(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (9.36)$$

zusammenfassen. Zweikomponentige Spinoren werden auch als Pauli-Spinoren bezeichnet.

Nun schreiben wir noch den Hamilton-Operator eines Elektrons in einem äußeren Magnetfeld ohne die in Kap. 12 zu besprechende Spin-Bahn-Wechselwirkung an:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) + \mu_B \left( \frac{\mathbf{L}}{\hbar} + \boldsymbol{\sigma} \right) \cdot \mathbf{B}. \quad (9.37)$$

Die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle \quad (9.38)$$

lautet in Komponentenform

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}, t) \\ \psi_-(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} = \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \right) \mathbb{1} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \times \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}, t) \\ \psi_-(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix}. \quad (9.39)$$

Diese nichtrelativistische Gleichung nennt man auch *Pauli-Gleichung*.

In einem zeitabhängigen äußeren elektromagnetischen Feld lautet der Hamilton-Operator inklusive des diamagnetischen Terms

$$H = \frac{1}{2m} \left[ \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right]^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}, \quad (9.40)$$

und die Pauli-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}, t) \\ \psi_-(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} = \left[ \left( \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \boldsymbol{\nabla} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) \right) \mathbb{1} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}, t) \\ \psi_-(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix}. \quad (9.41)$$

## Aufgaben zu Kapitel 9

**9.1** Zeigen Sie, daß jede  $2 \times 2$ -Matrix durch die Einheitsmatrix und die drei Pauli-Matrizen dargestellt werden kann.

**9.2** Beweisen Sie die für die Pauli-Matrizen geltende Identität (9.18a) und zeigen Sie damit (9.18b).

**9.3** Zeigen Sie, daß die Zustände

$$|e, \pm\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha S_y} \begin{pmatrix} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{pmatrix}$$

Eigenzustände der Projektion des Spinoperators in Richtung von

$$\mathbf{e} = (\sin \alpha, 0, \cos \alpha)$$

sind.

Anleitung: Berechnen Sie  $\mathbf{S}' = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha S_y} \mathbf{S} e^{i\hbar \alpha S_y}$  und zeigen Sie  $S'_z = \mathbf{S} \cdot \mathbf{e}$ .

**9.4** Transformationen im Spinorraum bei einer räumlichen Drehung mit dem Drehwinkel  $\varphi$  und um die Drehachse längs dem Einheitsvektor  $\mathbf{n}$  werden durch

$$U = e^{i\varphi \mathbf{n} \cdot \mathbf{S} / \hbar}$$

dargestellt.

(a) Zeigen Sie mit Hilfe von (9.18b), daß

$$U = \cos \varphi / 2 + i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sin \varphi / 2$$

ist.

(b) Mit dieser Formel für  $U$  und nochmaliger Ausnutzung der Identitäten für die Pauli-Matrizen ist zu beweisen, daß

$$U \boldsymbol{\sigma} U^\dagger = \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) - \mathbf{n} \times [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\sigma}] \cos \varphi + [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\sigma}] \sin \varphi$$

gilt.

(c) Diskutieren Sie den Spezialfall  $\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$  und betrachten Sie infinitesimale Drehungen.

(d) Berechnen Sie schließlich für einen beliebigen Spinor  $\begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}$  den durch

$$\begin{pmatrix} \alpha'_+ \\ \alpha'_- \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}$$

definierten, transformierten Spinor für  $\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$ .

**9.5** Betrachten Sie die Präzession des Spins eines Elektrons im homogenen Magnetfeld  $(0, 0, B)$ .

(a) Schreiben Sie unter Verwendung des Hamilton-Operators  $H = \frac{e_0}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$  die Bewegungsgleichung für den Spinoperator im Heisenberg-Bild auf und geben Sie die Lösung unter Beachtung der Anfangsbedingung  $\mathbf{S}(t=0) = \mathbf{S}(0)$  an. Die Lösung lautet

$$\begin{aligned} S_z(t) &= S_z(0), \\ S_x(t) &= \cos \omega t S_x(0) - \sin \omega t S_y(0), \\ S_y(t) &= \sin \omega t S_x(0) + \cos \omega t S_y(0). \end{aligned}$$

(b) Bestimmen Sie den Zustand  $\Psi(t)$  zur Zeit  $t$ , wenn  $\Psi(0) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  gegeben ist.

(c) Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit  $t$  bei einer Messung von  $S_z$  den Wert  $\hbar/2$  zu erhalten, wenn der Spin zur Zeit  $t=0$  in positiver  $x$ -Richtung orientiert war?

(d) Dasselbe wie (c), jedoch für eine Messung von  $S_x$ .

(e) Wie läßt sich Teil (b) dieser Aufgabe aus der Pauli-Gleichung ableiten?

# 10. Addition von Drehimpulsen

## 10.1 Problemstellung

In späteren Abschnitten wird es sich als notwendig erweisen, den Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  einzuführen und im Falle von zwei Elektronen mit zugehörigem Spin  $\mathbf{S}_1$  und  $\mathbf{S}_2$  den Gesamtspin  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  zu betrachten. Generell stellt sich das Problem, ausgehend von zwei Drehimpulsoperatoren  $\mathbf{J}_1$  und  $\mathbf{J}_2$ , den Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (10.1)$$

zu untersuchen. Unter der Voraussetzung, daß  $\mathbf{J}_1$  und  $\mathbf{J}_2$  zu verschiedenen Freiheitsgraden gehören, kommutieren sie untereinander

$$[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] = 0. \quad (10.2)$$

Dies gibt zusammen mit den Drehimpulsvertauschungsrelationen von  $\mathbf{J}_{1,2}$  für die Komponenten von  $\mathbf{J}$

$$[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k. \quad (10.3)$$

Für den Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  gelten also alle für Drehimpulse und deren Eigenzustände hergeleiteten Eigenschaften.

Wir gehen aus von den Zuständen  $|j_1, m_1\rangle$  und  $|j_2, m_2\rangle$ , wo die beiden Quantenzahlen  $j_1$  und  $j_2$  fest seien und die  $m_i$  die Werte  $-j_i, \dots, j_i$  annehmen. Wir können aus diesen Zuständen die Produktzustände

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (10.4)$$

bilden, die Eigenzustände der Operatoren

$$\mathbf{J}_1^2, J_{1z}, \mathbf{J}_2^2, J_{2z} \quad (10.5a)$$

mit Eigenwerten

$$\hbar^2 j_1(j_1 + 1), \hbar m_1, \hbar^2 j_2(j_2 + 1), \hbar m_2 \quad (10.5b)$$

sind. Die Produktzustände (10.4) sind natürlich auch Eigenfunktionen von  $J_z$  mit Eigenwert  $\hbar(m_1 + m_2)$ , jedoch nicht Eigenfunktionen von  $\mathbf{J}^2$ , da

$$[\mathbf{J}^2, J_{iz}] \neq 0 \quad i = 1, 2 \quad (10.6)$$

ist. Dies sieht man entweder durch explizites Auskommutieren oder indem man bedenkt, daß  $J_{iz}$  eine Drehung im Unterraum  $i$  erzeugt, und  $\mathbf{J}^2$  ein Skalar nur für die durch  $J_z = J_{1z} + J_{2z}$  erzeugte Gesamtdrehung ist. Für die oben genannten Probleme suchen wir jedoch Zustände, in denen auch  $\mathbf{J}^2$  diagonal ist; genauer: wir suchen Eigenfunktionen

$$|jm_j j_1 j_2\rangle \quad (10.7)$$

der vier untereinander kommutierenden Operatoren

$$\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2 \quad (10.8)$$

mit Eigenwerten  $\hbar^2 j(j+1)$ ,  $\hbar m_j$ ,  $\hbar^2 j_1(j_1+1)$ ,  $\hbar^2 j_2(j_2+1)$ .

Dabei müssen wir einerseits die Werte, die  $j$  annehmen kann, finden (die zugehörigen  $m_j$  sind dann  $-j, \dots, j$ ) und  $|jm_j j_1 j_2\rangle$  als Linearkombination der Produktzustände (10.4) darstellen: Wir werden uns dem allgemeinen Problem erst in Abschn. 10.4 zuwenden und zunächst die Addition zweier Spins und dann die eines Bahndrehimpulses zu einem Spin behandeln.

## 10.2 Addition von Spin 1/2-Operatoren

Dies ist der einfachste Fall, der unter anderem bei der Behandlung des Heliumatoms benötigt werden wird. Seien  $\mathbf{S}_1$  und  $\mathbf{S}_2$  die beiden Spin 1/2-Operatoren und

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad (10.9)$$

der Gesamtspin. Die vier Zustände

$$\begin{aligned} |\uparrow\uparrow\rangle &= |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle, & |\downarrow\downarrow\rangle &= |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle, \\ |\uparrow\downarrow\rangle &= |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle, & |\downarrow\uparrow\rangle &= |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle, \end{aligned} \quad (10.10)$$

bei denen sich das erste (zweite) Symbol auf den ersten (zweiten) Spin bezieht, sind Eigenzustände von  $\mathbf{S}_1^2$ ,  $\mathbf{S}_2^2$ ,  $S_{1z}$ ,  $S_{2z}$ . Die Vermutung liegt nahe, daß der Gesamtspin  $S$  die Werte 1 und 0 annimmt. Um dies zu zeigen, berechnen wir

$$\begin{aligned} S_z |\uparrow\uparrow\rangle &= \hbar |\uparrow\uparrow\rangle, & S_z |\uparrow\downarrow\rangle &= 0 \\ S_z |\downarrow\downarrow\rangle &= -\hbar |\downarrow\downarrow\rangle, & S_z |\downarrow\uparrow\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (10.11)$$

Des weiteren gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 &= \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Betrachten wir zuerst die beiden maximal ausgerichteten Zustände  $|\uparrow\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\downarrow\rangle$ . Für diese finden wir aus (10.12)

$$\mathbf{S}^2|\uparrow\uparrow\rangle = \left(\frac{3}{2}\hbar^2 + 2\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2\right)|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad (10.13)$$

$$\mathbf{S}^2|\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2|\downarrow\downarrow\rangle .$$

Die Zustände  $|\uparrow\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\downarrow\rangle$  haben demnach Gesamtspin  $S = 1$  und  $S_z = \pm\hbar$ . Den noch fehlenden Spin-1-Zustand mit  $S_z = 0$  erhalten wir durch Anwendung von  $S_-$  auf  $|\uparrow\uparrow\rangle$ :

$$\frac{1}{\hbar\sqrt{2}}S_-|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}(S_{1-} + S_{2-})|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) . \quad (10.14)$$

Indem wir noch den Faktor  $1/\hbar\sqrt{2}$  hinzufügen, ist der resultierende Zustand auf 1 normiert. Nach (10.11) hat er  $S_z = 0$ . Damit haben wir alle drei  $S = 1$  Zustände gefunden.

Verwenden wir die Notation  $|S, m\rangle$ , in der  $S$  den Gesamtspin und  $m$  dessen  $z$ -Komponente charakterisieren, so haben wir

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle , \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) , \quad |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle . \quad (10.15)$$

Nun gibt es noch einen weiteren, zu den obigen Zuständen orthogonalen Zustand:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) . \quad (10.16)$$

Für diesen gilt offensichtlich

$$S_z|0, 0\rangle = 0 \quad (10.17a)$$

und nach (10.12)

$$\mathbf{S}^2|0, 0\rangle = \left(\frac{3}{2}\hbar^2 - 2\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 - \hbar^2\right)|0, 0\rangle = 0 . \quad (10.17b)$$

Wie schon in (10.16) vorweggenommen, hat dieser Zustand Spin 0. Damit haben wir alle vier Eigenzustände von  $\mathbf{S}^2$  und  $S_z$  gefunden. Man nennt (10.15) auch *Tripletzustände* und (10.16) *Singulettzustand*. Gelegentlich erweist es sich als nützlich, folgende Projektionsoperatoren einzuführen:

$$P_1 = \frac{3}{4} + \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (10.18a)$$

$$P_0 = 1 - P_1 = \frac{1}{4} - \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 . \quad (10.18b)$$

$P_1$  projiziert auf den Triplet-Unterraum, denn es gilt

$$\begin{aligned} P_1|1, m\rangle &= \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2) \right) |1, m\rangle \\ &= \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \left( 2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) \right) |1, m\rangle = |1, m\rangle \\ P_1|0, 0\rangle &= \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \left( 0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) \right) |0, 0\rangle = 0. \end{aligned}$$

Wegen  $P_0 = 1 - P_1$  projiziert  $P_0$  auf den Singulett-Unterraum.

### 10.3 Bahndrehimpuls und Spin 1/2

Ausgehend von Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  und Spin  $\mathbf{S}$  definieren wir den Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (10.19)$$

Die  $2 \cdot (2l + 1)$  Produktzustände

$$|l, m_l\rangle|\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad |l, m_l\rangle|\downarrow\rangle \quad (10.20)$$

mit  $m_l = -l, \dots, l$  sind Eigenzustände von  $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $L_z$ ,  $S_z$ , aber nicht von  $\mathbf{J}^2$ . Wir suchen Eigenzustände von  $\mathbf{J}^2$ ,  $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $J_z$ . Vermutlich hat  $j$ , die Quantenzahl zu  $\mathbf{J}^2$ , die Werte

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2};$$

dies gäbe auch die richtige Zahl von Zuständen

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

Für das weitere sei an (5.15) erinnert

$$L_{\pm}|l, m_l\rangle = ((l \pm m_l + 1)(l \mp m_l))^{1/2} \hbar |l, m_l \pm 1\rangle$$

und an die Identität

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+. \quad (10.21)$$

Für die Eigenzustände von  $\mathbf{J}^2$ ,  $J_z$ ,  $\mathbf{L}^2$  und  $\mathbf{S}^2$  verwenden wir die Notation  $|j, m_j, l\rangle$ , ohne  $S = 1/2$  anzuführen, und behaupten als Ausgangspunkt

$$|l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, l\rangle = |l, l\rangle|\uparrow\rangle. \quad (10.22)$$

Dies beweisen wir durch

$$J_z|l, l\rangle|\uparrow\rangle = (L_z + S_z)|l, l\rangle|\uparrow\rangle = \hbar(l + \frac{1}{2})|l, l\rangle|\uparrow\rangle \quad (10.23a)$$



und unter Verwendung von (10.21):

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2|l, l\rangle|\uparrow\rangle &= \hbar^2(l(l+1) + \frac{3}{4} + 2l\frac{1}{2})|l, l\rangle|\uparrow\rangle \\ &= \hbar^2(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2})|l, l\rangle|\uparrow\rangle. \end{aligned} \quad (10.23b)$$

Um alle Zustände  $|l + 1/2, m_{l+1/2}, l\rangle$  zu erhalten, braucht man nur  $J_- = L_- + S_-$  wiederholt auf (10.22) anzuwenden. Zunächst finden wir

$$J_-|l, l\rangle|\uparrow\rangle = (2l)^{1/2}\hbar|l, l-1\rangle|\uparrow\rangle + \hbar|l, l\rangle|\downarrow\rangle, \quad (10.24a)$$

und, indem wir die rechte Seite noch auf 1 normieren,

$$|l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l\rangle = \sqrt{\frac{2l}{2l+1}}|l, l-1\rangle|\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{2l+1}}|l, l\rangle|\downarrow\rangle. \quad (10.24b)$$

Wiederholte Anwendung von  $J_-$  führt zu folgendem allgemeinen Resultat, welches man leicht mittels vollständiger Induktion nach  $m_j$  verifiziert:

$$\begin{aligned} |l + \frac{1}{2}, m_j, l\rangle &= \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l+1}}|l, m_j - \frac{1}{2}\rangle|\uparrow\rangle \\ &\quad + \sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l+1}}|l, m_j + \frac{1}{2}\rangle|\downarrow\rangle, \end{aligned} \quad (10.25)$$

wobei  $m_j$  die halbzahligen Werte  $l + 1/2, \dots, -(l + 1/2)$  annimmt. Mit (10.25) sind die Zustände zu  $j = l + 1/2$  gefunden. Um die weiteren Zustände zu bestimmen, bemerken wir, daß man ausgehend von (10.25) mit  $m_j = l - 1/2, \dots, -(l - 1/2)$  sofort Zustände bilden kann, die zu allen Zuständen aus (10.25) orthogonal sind, nämlich

$$\begin{aligned} |l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle &= -\sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l+1}}|l, m_j - \frac{1}{2}\rangle|\uparrow\rangle \\ &\quad + \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l+1}}|l, m_j + \frac{1}{2}\rangle|\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (10.26)$$

mit  $m_j = l - 1/2, \dots, -(l - 1/2)$ .

Da

$$J_z|l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle = \hbar m_j|l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \quad \text{und} \quad (10.27a)$$

$$\mathbf{J}^2|l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle = \hbar^2(l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})|l - \frac{1}{2}, m_j, l\rangle, \quad (10.27b)$$

sind dies die Eigenzustände von  $\mathbf{J}^2$  und  $J_z$  mit  $j = l - \frac{1}{2}$  und  $m_j$ . Und natürlich sind die Zustände (10.25) und (10.26) Eigenzustände von  $\mathbf{L}^2$  und  $\mathbf{S}^2$ . Gleichung (10.27a) folgt ohne Rechnung, und (10.27b) sei dem Leser als Übung vorbehalten.

Für  $l = 0$  gibt es nur den Zustand  $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0\rangle$ . Die Zustände  $|0 - \frac{1}{2}, m_j, 0\rangle$ , die negatives  $j$  hätten, existieren nicht.

Für den späteren Gebrauch schreiben wir die Gesamtdrehimpulszustände wie folgt:

$$|l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle = \alpha_{\pm} |l, m_j - \frac{1}{2}\rangle |\uparrow\rangle + \beta_{\pm} |l, m_j + \frac{1}{2}\rangle |\downarrow\rangle ,$$

$$\alpha_{\pm} = \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + 1/2}{2l + 1}} = \pm \beta_{\mp} , \quad (10.28)$$

$$\beta_+^2 + \beta_-^2 = 1 .$$

## 10.4 Allgemeiner Fall

Nach den einführenden Spezialfällen behandeln wir nun den allgemeinen Fall der Addition zweier beliebiger Drehimpulse  $\mathbf{J}_1$  und  $\mathbf{J}_2$  zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ . In Abschn. 10.1 hatten wir die beiden vollständigen Sätze kommutierender Drehimpuls-Operatoren

$$\mathbf{J}_1^2, J_{1z}, \mathbf{J}_2^2, J_{2z} \quad (10.5a)$$

$$\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2 \quad (10.8)$$

eingeführt. Die zugehörigen Eigenfunktions-Systeme

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle , \quad (10.4)$$

$$|j m j_1 j_2\rangle \quad (10.7)$$

bilden vollständige Orthonormalsysteme. Folglich lassen sich die Zustände (10.7) nach (10.4) entwickeln. Dabei treten als Entwicklungskoeffizienten die Skalarprodukte

$$\langle j'_1 m_1 j'_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \equiv \langle j'_1 m_1 | \langle j'_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \quad (10.29)$$

auf. Zunächst ist klar, daß aufgrund von

$$\langle j'_1 m_1 j'_2 m_2 | (\mathbf{J}_i^2 | j m j_1 j_2 \rangle) = (\langle j'_1 m_1 j'_2 m_2 | \mathbf{J}_i^2) | j m j_1 j_2 \rangle$$

gilt:

$$j'_i(j'_i + 1) \langle j'_1 m_1 j'_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle = j_i(j_i + 1) \langle j'_1 m_1 j'_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle .$$

Deshalb sind nur die Koeffizienten mit  $j'_1 = j_1$  und  $j'_2 = j_2$  ungleich Null. Betrachtet man noch das Matrixelement von  $J_z = J_{1z} + J_{2z}$

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J_z | j m j_1 j_2 \rangle &= (m_1 + m_2) \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle \\ &= m \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle , \end{aligned}$$

ergibt sich, daß die Koeffizienten (10.29) nur für  $m = m_1 + m_2$  ungleich Null sind. Somit läßt sich die Entwicklung von  $|j m j_1 j_2\rangle$  nach der Basis  $\{|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle\}$  reduzieren auf

$$|jmj_1j_2\rangle = \sum_{\substack{m_1 \\ m_2=m-m_1}} |j_1m_1j_2m_2\rangle \langle j_1m_1j_2m_2|jmj_1j_2\rangle . \quad (10.30)$$

Man nennt  $\langle j_1m_1j_2m_2|jmj_1j_2\rangle$  *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*. Nun wollen wir die Werte von  $j$  bei gegebenem  $j_1$  und  $j_2$  bestimmen. Die zu  $j_1$  und  $j_2$  gehörigen Werte von  $m_1$  und  $m_2$  sind

$$m_1 = j_1, j_1 - 1, \dots, -j_1 \quad \text{und} \quad m_2 = j_2, j_2 - 1, \dots, -j_2 .$$

Wegen  $m = m_1 + m_2$  lassen sich nun sofort die Werte von  $m$  und alle zugehörigen  $m_1$  und  $m_2$  angeben. Dies ist in Tabelle 10.1 dargestellt, wo wir o. B. d. A.  $j_1 \geq j_2$  annehmen.

Anhand von Tabelle 10.1 überzeugt man sich leicht, daß die Entartungsgrade gegeben sind gemäß Tabelle 10.2.

**Tabelle 10.1.** Werte von  $m$

$m$	$(m_1, m_2)$	Entartung von $m$
$j_1 + j_2$	$(j_1, j_2)$	1
$j_1 + j_2 - 1$	$(j_1 - 1, j_2), (j_1, j_2 - 1)$	2
$j_1 + j_2 - 2$	$(j_1 - 2, j_2), (j_1 - 1, j_2 - 1), (j_1, j_2 - 2)$	3
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$j_1 - j_2$	$(j_1 - 2j_2, j_2), \dots, (j_1, j_2 - 2j_2)$	$2j_2 + 1$
$j_1 - j_2 - 1$	$(j_1 - 2j_2 - 1, j_2), \dots, (j_1 - 1, -j_2)$	$2j_2 + 1$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$-(j_1 - j_2)$	$(-j_1, j_2), \dots, (-j_1 + 2j_2, -j_2)$	$2j_2 + 1$
$-(j_1 - j_2) - 1$	$(-j_1, j_2 - 1), \dots, (-j_1 + 2j_2 - 1, -j_2)$	$2j_2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$-(j_1 + j_2)$	$(-j_1, -j_2)$	1

**Tabelle 10.2.** Entartung von  $m$

$m$	Entartungsgrad
$m \geq  j_1 - j_2 $	$j_1 + j_2 - m + 1$
$- j_1 - j_2  < m <  j_1 - j_2 $	$j_1 + j_2 -  j_1 - j_2  + 1$
$m \leq - j_1 - j_2 $	$j_1 + j_2 -  m  + 1$

Die möglichen  $j$ -Werte kann man nun dadurch bestimmen, daß man von den maximal ausgerichteten Zuständen ausgeht. Da  $j_1 + j_2$  der maximale  $m$ -Wert ist, muß auch  $j_1 + j_2$  der höchste Wert für den Gesamtdrehimpuls  $j$  sein. Die zugehörigen  $m$ -Werte sind dann aufgrund der allgemeinen Eigenschaften von Drehimpulsoperatoren:  $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, -j_1 - j_2$ . Diese Werte von  $m$  sind damit schon verbraucht. Da der Wert  $m = j_1 + j_2 - 1$  zweifach entartet ist,

**Tabelle 10.3.** Multipletts von  $j$ 

Werte von $j$	Zugehörige $m$ -Werte
$j_1 + j_2$	$j_1 + j_2, \dots, -(j_1 + j_2)$
$j_1 + j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 1, \dots, -(j_1 + j_2 - 1)$
$\vdots$	$\vdots$
$ j_1 - j_2 $	$ j_1 - j_2 , \dots, - j_1 - j_2 $

bleibt dieser als der nun höchste Wert von  $m$  übrig, so daß der nächsthöchste Wert des Gesamtdrehimpulses  $j = j_1 + j_2 - 1$  ist. Die zugehörigen  $m$ -Werte sind  $j_1 + j_2 - 1, \dots, -j_1 - j_2 + 1$ . Da der Wert  $m = j_1 + j_2 - 2$  dreifach entartet ist, bleibt dieser  $m$ -Wert nun als der höchste übrig, so daß man das nächste Multiplett zu  $j = j_1 + j_2 - 2$  angeben kann. Die Argumentation läßt sich so fortführen, so daß man schließlich auf die in Tabelle 10.3 ersichtliche Multiplettstruktur kommt.

Die möglichen Werte von  $j$  sind also durch die Dreiecksrelation gegeben:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2, \quad (10.31)$$

wobei sich die Werte von  $j$  um ganze Zahlen unterscheiden. Offensichtlich erhält man einen halbzahligen Drehimpuls, wenn man einen ganzzahligen und einen halbzahligen Drehimpuls addiert. Die beiden Grenzwerte in (10.31) entsprechen parallel- und antiparallelstehenden Drehimpulsen.

**Anmerkung:** Zur Kontrolle berechnen wir noch die Anzahl der Zustände  $|jmj_1j_2\rangle$  zu festen Werten  $j_1 \geq j_2$ :

$$\begin{aligned} \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) &= \sum_{k=0}^{2j_2} 2(j_1 - j_2 + k) + 1 \\ &= (2(j_1 + j_2) + 1)(2j_2 + 1) - 2j_2(2j_2 + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1), \end{aligned}$$

was offensichtlich mit der Zahl der Zustände  $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$  übereinstimmt.

Statt der Clebsch-Gordan-Koeffizienten verwendet man auch das *Wigner-3j-Symbol*:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} \frac{\langle j_1m_1j_2m_2|j_3-m_3j_1j_2\rangle}{\sqrt{2j_3+1}}. \quad (10.32)$$

Für die schon behandelte *Addition von Spin und Bahndrehimpuls* sind  $j_1 = l$ ,  $j_2 = s = 1/2$ ,  $j = l + 1/2, l - 1/2$ , und dafür stellen wir die Clebsch-Gordan-Koeffizienten  $\langle jml\frac{1}{2}|lm_1\frac{1}{2}m_2\rangle$  für  $l \geq 1$  in der Tabelle 10.4 zusammen.

**Tabelle 10.4.** Clebsch-Gordan-Koeffizienten  $\langle jml\frac{1}{2}|lm_1\frac{1}{2}m_2\rangle$  für  $l \geq 1$

$j$	$m_2 = \frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$l + \frac{1}{2}$	$\left(\frac{l+m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{l-m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2}$
$l - \frac{1}{2}$	$-\left(\frac{l-m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{l+m+1/2}{2l+1}\right)^{1/2}$

### Aufgaben zu Kapitel 10

**10.1** Der Hamilton-Operator eines Zwei-Spinsystems sei durch

$$H = A + B\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + C(S_{1,z} + S_{2,z})$$

gegeben. Bestimmen Sie die Eigenwerte und Eigenfunktionen, wenn beide Teilchen identisch sind und den Spin  $1/2$  haben.

**10.2** Ein System bestehe aus zwei verschiedenen Teilchen mit jeweils Spin  $S = 1/2$  und werde durch den Hamilton-Operator

$$H = -\frac{a+b}{2}(S_{1,z} + S_{2,z})B - \frac{a-b}{2}(S_{1,z} - S_{2,z})B + J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

beschrieben, wobei  $a$ ,  $b$  und  $J$  Konstanten sind und  $B$  das äußere Magnetfeld darstellt. Bestimmen Sie die Energieeigenwerte.

**10.3** Zeigen Sie (10.25).

**10.4** Beweisen Sie (10.27b).

# 11. Näherungsmethoden für stationäre Zustände

Wenngleich uns die Lösung einiger wichtiger und interessanter quantenmechanischer Probleme gelungen ist, so ist in komplizierten Situationen eine exakte Lösung nicht möglich, sondern wir sind auf Näherungsmethoden angewiesen. Für die Berechnung der stationären Zustände und Energieeigenwerte sind dies *Störungstheorie*, *Variationsmethode* und *WKB-Näherung*. Die Störungstheorie ist anwendbar, wenn sich das Problem nur wenig von einem exakt lösbaren unterscheidet. Die Variationsmethode eignet sich für die Berechnung der Grundzustandsenergie, wenn man eine qualitative Vorstellung von der Form der Wellenfunktion hat, und die WKB-Methode schließlich ist im nahezu klassischen Grenzfall anwendbar.

## 11.1 Zeitunabhängige Störungstheorie (Rayleigh-Schrödinger)

Der Hamilton-Operator  $H$  bestehe aus zwei Anteilen

$$H = H_0 + \lambda H_1 . \quad (11.1)$$

Die Eigenwerte  $E_n^0$  und Eigenfunktionen  $|n^0\rangle$  des Operators  $H_0$  seien exakt bekannt

$$H_0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle , \quad (11.2)$$

und der „Störterm“  $\lambda H_1$  sei ein kleiner Zusatzterm im Vergleich zu  $H_0$ . Gesucht sind die diskreten stationären Zustände  $|n\rangle$  und Eigenwerte  $E_n$  von  $H$

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle . \quad (11.3)$$

Wir nehmen nun an, die Eigenwerte und Eigenfunktionen lassen sich in eine Potenzreihe des Parameters  $\lambda$  entwickeln

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \\ |n\rangle &= |n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + \dots , \end{aligned} \quad (11.4)$$

wo jeweils der erste Term der „ungestörte“ ist.

**Bemerkungen:**

- i) Häufig ist diese Reihe nicht konvergent. In vielen Fällen ist sie aber eine asymptotische Reihe<sup>1</sup>, d. h. die ersten Terme geben dennoch brauchbare Ergebnisse. Entscheidend ist, ob im Limes  $\lambda \rightarrow 0$  gilt:  $E_n \rightarrow E_n^0$  und  $|n\rangle \rightarrow |n^0\rangle$ . Die Störungstheorie funktioniert dann, wenn sich der Zustand mit endlichem  $\lambda$  nicht qualitativ vom Zustand zu  $\lambda = 0$  unterscheidet.
- ii) In manchen Fällen sind  $E_n$  und  $|n\rangle$  nicht nach  $\lambda$  entwickelbar. Z. B. ist die Bindungsenergie von Cooper-Paaren  $\Delta \approx \omega_D \exp\{-1/VN(0)\}$ . Die Bindungszustände eines Potentials können nicht durch Störungstheorie aus den ungebundenen Zuständen erhalten werden.
- iii) Die Kleinheit des Störterms ist keineswegs immer an einem kleinen Koppelungsparameter  $\lambda$  ersichtlich, sondern kann in der Struktur von  $H_1$  verschlüsselt sein.

**11.1.1 Nicht entartete Störungstheorie**

Wir entwickeln zunächst die Störungstheorie für nichtentartete Ausgangszustände  $|n^0\rangle$  des diskreten Teiles des Spektrums. Aus der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (11.3) und (11.4)

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H_1)(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \dots) \\ = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \dots) \end{aligned}$$

erhält man durch Koeffizientenvergleich für  $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2 \dots$

$$H_0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle, \quad (11.5a)$$

$$H_0|n^1\rangle + H_1|n^0\rangle = E_n^0|n^1\rangle + E_n^1|n^0\rangle, \quad (11.5b)$$

$$H_0|n^2\rangle + H_1|n^1\rangle = E_n^0|n^2\rangle + E_n^1|n^1\rangle + E_n^2|n^0\rangle. \quad (11.5c)$$

$\vdots$

Es ist am bequemsten, die Normierung von  $|n\rangle$  durch

$$\langle n^0|n\rangle = 1 \quad (11.6a)$$

festzulegen, d. h.

$$\lambda\langle n^0|n^1\rangle + \lambda^2\langle n^0|n^2\rangle + \dots = 0,$$

woraus folgt

$$\langle n^0|n^1\rangle = \langle n^0|n^2\rangle = \dots = 0. \quad (11.6b)$$

<sup>1</sup> Eine asymptotische Reihe für eine Funktion  $f(\lambda)$ ,  $f(\lambda) = \sum_{k=0}^m a_k \lambda^k + R_m(\lambda)$ , ist durch folgendes Verhalten des Restgliedes charakterisiert:  $\lim_{\lambda \rightarrow 0} (R_m(\lambda)/\lambda^m) = 0$ ,  $\lim_{m \rightarrow \infty} R_m(\lambda) = \infty$ .

Nun wollen wir die Entwicklungskoeffizienten bestimmen. Dazu multiplizieren wir (11.5b) mit  $\langle n^0|$  und verwenden (11.5a) mit dem Ergebnis

$$E_n^1 = \langle n^0|H_1|n^0\rangle. \quad (11.7a)$$

Da die ungestörten Zustände  $|m^0\rangle$  ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, gilt wegen (11.6b) die Entwicklung

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m^0\rangle \quad \text{mit} \quad (11.8a)$$

$$c_m = \langle m^0|n^1\rangle. \quad (11.8b)$$

Multiplizieren wir (11.5b) mit  $\langle m^0|$  (verschieden von  $\langle n^0|$ ), finden wir

$$c_m(E_n^0 - E_m^0) = \langle m^0|H_1|n^0\rangle$$

und somit die erste Korrektur zum Zustand  $|n^0\rangle$ :

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0|H_1|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle. \quad (11.8c)$$

Die Energie in der 2. Ordnung erhalten wir, wenn wir die Gleichung (11.5c) mit  $\langle n^0|$  multiplizieren und (11.6b) und (11.8c) benutzen:

$$E_n^2 = \langle n^0|H_1|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0|H_1|n^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (11.7b)$$

### Bemerkungen:

- i) Für den Grundzustand ist die Verschiebung zweiter Ordnung  $E_0^2$  negativ.
- ii) Falls die Matrixelemente von  $H_1$  von vergleichbarer Größe sind, liefern benachbarte Niveaus einen größeren Beitrag in der 2. Ordnung Störungstheorie als entfernte.
- iii) Falls ein wichtiges (großes Matrixelement, kleiner Abstand) Niveau  $E_m^0$  oberhalb von  $E_n^0$  liegt, so wird  $E_n$  nach unten und  $E_m$  nach oben gedrückt; die Niveaus stoßen sich ab.
- iv) In (11.7b) ist im kontinuierlichen Teil des Spektrums die Summe über  $m$  durch ein Integral zu ersetzen.



### 11.1.2 Störungstheorie für entartete Zustände

Es seien  $|n_a^0\rangle, |n_b^0\rangle, \dots, |n_k^0\rangle$  entartet, d. h.

$$H_0|n_i^0\rangle = \varepsilon|n_i^0\rangle. \quad (11.9)$$

Da die Störungstheorie eine Entwicklung nach  $\lambda\langle m^0|H_1|n^0\rangle/(E_n^0 - E_m^0)$  ist, muß statt dessen ein Basissystem  $|n_\alpha^0\rangle$  verwendet werden, in dem

$$\langle n_\alpha^0|H_1|n_\beta^0\rangle = H_1^{(\alpha)}\delta_{\alpha\beta} \quad (11.10)$$

gilt, also für  $\alpha \neq \beta$  verschwindet, damit keine divergenten Energienenner auftreten.

Die Matrixelemente

$$H_{1ij} = \langle n_i^0|H_1|n_j^0\rangle \quad (11.11)$$

bilden eine hermitesche Matrix. Die neuen für die Störungstheorie geeigneten Zustände

$$|n_\alpha^0\rangle = \sum_i c_{i\alpha}|n_i^0\rangle \quad (11.12)$$

geben die Matrixelemente

$$H_{1\alpha\beta} = \langle n_\alpha^0|H_1|n_\beta^0\rangle = \sum_{i,j} c_{i\alpha}^* H_{1ij} c_{j\beta}. \quad (11.13)$$

Da jede hermitesche Matrix durch eine unitäre Transformation auf Diagonalform gebracht werden kann, ist es immer möglich, die  $c_{i\alpha}$  so zu wählen, daß (11.10) erfüllt ist. I. a. hat man ein Eigenwertproblem zu lösen, oft aber ergeben sich die richtigen Zustände in naheliegender Weise. Aus (11.10) und (11.13) erhält man

$$\sum_{i,j} c_{i\alpha}^* H_{1ij} c_{j\beta} = H_1^{(\alpha)}\delta_{\alpha\beta} \quad (11.14a)$$

und nach Multiplikation mit  $c_{i\alpha}$  und Verwendung der Unitarität ( $\sum_i c_{i\alpha}^* c_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ ,  $\sum_\alpha c_{i\alpha} c_{j\alpha}^* = \delta_{ij}$ ) die Eigenwertgleichung

$$\sum_j H_{1ij} c_{j\beta} = H_1^{(\beta)} c_{i\beta}. \quad (11.14b)$$

Die Lösbarkeitsbedingung ergibt das Verschwinden der Säkulardeterminante

$$\text{Det}(H_{1ij} - H_1^{(\beta)}\delta_{ij}) = 0. \quad (11.14c)$$

Aus (11.14c) und (11.14b) erhält man in bekannter Weise die  $H_1^{(\beta)}$  und  $c_{i\beta}$  und damit die für die Anwendung der im Abschn. 11.1.1 entwickelten Störungstheorie geeigneten Ausgangszustände (11.12).

Hier mag noch eine Bemerkung angebracht sein. In jedem nichttrivialen Problem kommutieren  $H_0$  und  $H_1$  nicht. Dann können diese beiden Operatoren nicht gemeinsam auf Diagonalform gebracht werden. Im Unterraum einer Gruppe von entarteten Zuständen ist jedoch die zu  $H_0$  gehörende Teilmatrix proportional einer Einheitsmatrix, und deshalb ist es möglich, in diesem Unterraum ein neues Basissystem zu finden, in dem  $H_0$  und  $H_1$  beide diagonal sind. Natürlich bleiben auch nach Durchführung dieser Transformationen endliche nichtdiagonale Matrixelemente von  $H_1$  für Zustände mit verschiedenen  $E_n^0$ .

## 11.2 Variationsprinzip

Für einen Hamilton-Operator  $H$  mit Basis  $|n\rangle$  gilt für beliebiges  $|\psi\rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_n \langle\psi|n\rangle \langle n|H|\psi\rangle = \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle \\ &\geq E_0 \sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2 = E_0 \langle\psi|\psi\rangle \quad \text{und somit} \\ E_0 &\leq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}. \end{aligned} \quad (11.15)$$

Das Ritzsche Variationsprinzip besteht nun darin,  $|\psi(\mu)\rangle$  als Funktion eines bzw. mehrerer Parameter  $\mu$  zu wählen und das Minimum des Ausdrucks

$$E(\mu) = \frac{\langle\psi(\mu)|H|\psi(\mu)\rangle}{\langle\psi(\mu)|\psi(\mu)\rangle} \quad (11.16)$$

zu suchen. Das Minimum von  $E(\mu)$  ist dann eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie.

Ein Fehler in der Wellenfunktion äußert sich bei diesem Verfahren in quadratischer Ordnung in der Energie. Sei nämlich

$$|\psi\rangle = |n\rangle + |\varepsilon\rangle \quad (11.17)$$

mit  $\langle n|\varepsilon\rangle = 0$ , dann folgt

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{E_n + \langle\varepsilon|H|\varepsilon\rangle}{\langle n|n\rangle + \langle\varepsilon|\varepsilon\rangle} = E_n + O(\varepsilon^2). \quad (11.18)$$

Die Energie wird beim Variationsprinzip also genauer bestimmt als die Wellenfunktion.

Neben seiner Funktion als Näherungsmethode ist das Variationsprinzip auch ein wichtiges Hilfsmittel der mathematischen Physik im Beweis exakter Ungleichungen.

### 11.3 WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Methode

Wir wollen nun die stationären Zustände eines Potentials für genügend große Energien betrachten, so daß die typische Wellenlänge des Zustandes klein ist gegenüber der charakteristischen Distanz, über die sich das Potential merklich ändert. In diesem „quasi-klassischen“ Grenzfall erwarten wir, daß die Wellenfunktion durch eine ortsabhängige Wellenzahl charakterisiert werden kann.

Zur systematischen Analyse dieses Sachverhalts stellen wir die Wellenfunktion durch Amplitude  $A$  und Phase  $S$  dar

$$\psi(\mathbf{x}) = A(\mathbf{x})e^{iS(\mathbf{x})/\hbar} . \quad (11.19)$$

Setzen wir dies in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = (E - V(\mathbf{x}))\psi$$

ein, so ergibt sich

$$A(\nabla S)^2 - i\hbar A\nabla^2 S - 2i\hbar(\nabla A)(\nabla S) - \hbar^2\nabla^2 A = 2m(E - V)A . \quad (11.20)$$

Wenn wir die beiden ersten Terme miteinander vergleichen, erwarten wir, daß der quasi-klassische Bereich durch

$$(\nabla S)^2 \gg \hbar\nabla^2 S \quad (11.21)$$

gegeben ist. Wir nehmen den Real- und Imaginärteil von (11.20):

$$(\nabla S)^2 = 2m(E - V) + \hbar^2(\nabla^2 A)/A \quad (11.22a)$$

$$-\nabla^2 S = 2\nabla S \cdot \nabla \log A . \quad (11.22b)$$

Im weiteren betrachten wir nur eindimensionale Probleme, was natürlich auch die Radialbewegung in Zentralpotentialen beinhaltet. Dann kann man (11.22b) in die Form

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2} \log \frac{dS}{dx} + \log A \right) = 0$$

bringen und findet

$$A = \frac{C}{\sqrt{S'}} . \quad (11.23)$$

In (11.22a) vernachlässigen wir das Glied  $\hbar^2(d^2A/dx^2)/A$  gegenüber  $(dS/dx)^2$  und können die dann resultierende Gleichung

$$\left( \frac{dS}{dx} \right)^2 = 2m(E - V(x)) \quad (11.24)$$

leicht integrieren:

$$S(x) = \pm \int^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} . \quad (11.25)$$

Setzen wir (11.25) und (11.23) in (11.19) ein, ergibt sich

$$\psi(x) = \sum_{\pm} \frac{C_{\pm}}{\sqrt{p(x)}} \exp\{\pm i \int dx p(x)/\hbar\} \quad (11.26)$$

mit dem Impuls

$$p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))} . \quad (11.27)$$

Für  $E < V$ , der Situation bei Tunnelproblemen, werden die Lösungen (11.26) exponentiell ansteigend bzw. abfallend:

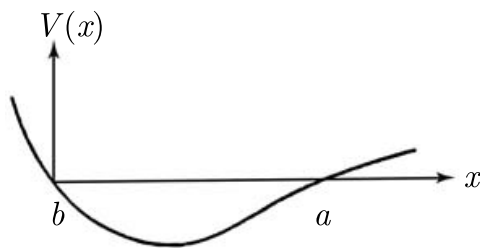
$$\psi(x) = \sum_{\pm} \frac{C'_{\pm}}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left\{\mp \int dx \kappa(x)/\hbar\right\} \quad (11.26')$$

mit

$$\kappa(x) = \sqrt{2m(V(x) - E)} . \quad (11.27')$$

Wir wollen nun die *Bindungszustände* im Potential  $V(x)$  bestimmen. Für die Energie  $E$  seien die klassischen Umkehrpunkte  $b$  und  $a$  (Abb. 11.1,  $V(a) = V(b) = E$ ). Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems (ersetze  $V - E \rightarrow V$ ,  $x - b \rightarrow x$ ) ist das Potential in der Nähe des Umkehrpunktes  $b$  (Entwicklung bis zur 1. Ordnung in  $x$ )

$$V = V'x \quad \text{mit} \quad V' < 0 . \quad (11.28)$$



**Abb. 11.1.** Umkehrpunkte  $b$  und  $a$

Die Schrödinger-Gleichung in der Nähe von  $b$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi = -c^2 x \psi \quad \text{mit} \quad (11.29)$$

$$c = (-2mV')^{1/2}/\hbar \quad (11.30)$$

wird durch die *Airy-Funktionen*, das sind Linearkombinationen von

$$\psi(x) = x^{1/2} J_{\pm 1/3} \left( \frac{2c}{3} x^{3/2} \right), \quad (11.31)$$

gelöst. Dabei ist  $J_n(z)$  die häufig in zylindersymmetrischen Problemen auftauchende Bessel-Funktion  $n$ -ter Ordnung, die der *Besselschen Differentialgleichung*

$$\left[ \frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d}{dz} + \left( 1 - \frac{n^2}{z^2} \right) \right] J_n(z) = 0 \quad (11.32)$$

genügt.

In der Umgebung des Umkehrpunktes ist die maßgebliche charakteristische Länge

$$l_0 = (3/2c)^{2/3} \approx (\hbar^2/m|V'|)^{1/3}. \quad (11.33)$$

Weit entfernt vom Umkehrpunkt, also für  $x \gg l_0$ , ist das asymptotische Verhalten

$$x^{1/2} J_{\pm 1/3} \left( \frac{2c}{3} x^{3/2} \right) \propto x^{-1/4} \cos \left( \frac{2c}{3} x^{3/2} \mp \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (11.34)$$

Für  $x \rightarrow -\infty$  enthält  $J_{\pm 1/3}(i|x|^{3/2} \dots)$  einen exponentiell ansteigenden und einen exponentiell abfallenden Teil. Die beiden Lösungen müssen so kombiniert werden, daß nur der abfallende Teil übrigbleibt. Da

$$\int dx p(x)/\hbar = \int dx \sqrt{2m(-V')}x/\hbar = \frac{2}{3} cx^{3/2}, \quad (11.35)$$

kann man dann die Koeffizienten in (11.26) bestimmen. Das Ergebnis ist

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' p(x') - \frac{\pi}{4} \right). \quad (11.36)$$

Am anderen Umkehrpunkt ergibt sich durch Spiegelung von (11.36)

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{C'}{\sqrt{p(x)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^a dx' p(x') - \frac{\pi}{4} \right) \\ &= \frac{C'}{\sqrt{p(x)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' p(x') - \left( \frac{1}{\hbar} \int_b^a dx' p(x') - \frac{\pi}{4} \right) \right). \end{aligned} \quad (11.37)$$

Die Bedingung, daß (11.37) mit (11.36) übereinstimmt, wobei  $C' = \pm C$  ist, ergibt als Bedingung für das Ringintegral über den Impuls

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint dx p(x) = n + \frac{1}{2}. \quad (11.38)$$

Dies ist die *Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingung*, aus der man die erlaubten Energieniveaus der Bindungszustände bestimmen kann. Nach der eingangs gemachten Voraussetzung ist (11.38) für große Knotenzahl  $n$  brauchbar.

Wir gehen noch kurz auf den Gültigkeitsbereich der WKB-Näherung ein. Beim Übergang von (11.22a) auf (11.24) wurde

$$\hbar^2(d^2 A/dx^2)/A \ll (dS/dx)^2 \quad (11.39)$$

angenommen. Die Voraussetzung (11.21) kann auch in der Form

$$\left| \frac{dp}{dx} \right| \ll \frac{1}{\hbar} p^2 = 2\pi \frac{p}{\lambda} \quad (11.40)$$

geschrieben werden, mit  $\lambda = 2\pi\hbar/p$ . Benützt man (11.23), so sieht man leicht, daß (11.40) auch die Gültigkeit von (11.39) impliziert.

**Anmerkung:** Die Bedingung (11.40) kann unter Verwendung von (11.27) auch in der Form  $m\hbar|V'|/p^3 \ll 1$  geschrieben werden. Rechts vom Umkehrpunkt  $b$  ist  $p = \sqrt{2m|V'|} x^{1/2}$  und

$$\frac{\hbar}{(m|V'|)^{1/2}} \ll x^{3/2}.$$

Dies ist identisch mit dem Gültigkeitsbereich  $x \gg l_0$  der asymptotischen Entwicklung der Airy-Funktion. Die beiden Bedingungen sind also verträglich. Es muß in diesem  $x$ -Bereich aber noch  $V''x \ll |V'|$  bzw.  $V''l_0 \ll |V'|$  sein. Für Atome gilt  $V = Ze^2/r$ ,  $V' \approx -Ze^2/a^2$ ,  $V'' \approx Ze^2/a^3$  und man erhält  $l_0 \ll a$ . Da  $l_0 \propto Z^{-1/3}$ , ist die quasiklassische Näherung für große  $Z$  verlässlich.

## 11.4 Brillouin-Wigner-Störungstheorie

Wir diskutieren nun die Brillouin-Wigner-Störungstheorie, in welcher die Störungsreihe für die stationären Zustände die exakten Energieeigenwerte enthält. Wir gehen von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$(E_n - H_0)|n\rangle = \lambda H_1|n\rangle \quad (11.41a)$$

aus, wobei wir die Normierung von  $|n\rangle$  wieder durch

$$\langle n^0|n\rangle = 1 \quad (11.41b)$$

festlegen und multiplizieren diese mit  $\langle n^0|$ . Daraus ergibt sich die folgende Beziehung für den Energieeigenwert  $E_n$

$$E_n = E_n^0 + \lambda \langle n^0|H_1|n\rangle. \quad (11.42)$$

Zur Bestimmung des Zustandes  $|n\rangle$  multiplizieren wir (11.41a) mit  $\langle m^0|$

$$(E_n - E_m^0)\langle m^0 | n \rangle = \lambda \langle m^0 | H_1 | n \rangle . \quad (11.43)$$

Setzen wir dies in die Entwicklung von  $|n\rangle$  nach den ungestörten Zuständen

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \sum'_m |m^0\rangle \langle m^0 | n \rangle \quad (11.44)$$

ein, so erhalten wir

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \sum'_m |m^0\rangle \frac{1}{E_n - E_m^0} \lambda \langle m^0 | H_1 | n \rangle . \quad (11.44')$$

Der Strich weist darauf hin, daß in der Summe über  $m$  der Term  $m = n$  ausgeschlossen ist. Diese Gleichung für den Zustand  $|n\rangle$ , der sowohl auf der rechten wie auf der linken Seite auftritt, können wir durch Iterieren lösen, indem wir auf der rechten Seite  $|n\rangle$  immer wieder durch die gesamte rechte Seite ersetzen.

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^0\rangle + \lambda \sum'_m |m^0\rangle \frac{1}{E_n - E_m^0} \langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle \\ &\quad + \lambda^2 \sum'_{j,m} |j^0\rangle \frac{1}{E_n - E_j^0} \langle j^0 | H_1 | m^0 \rangle \frac{1}{E_n - E_m^0} \langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle \\ &\quad + \dots . \end{aligned} \quad (11.45)$$

Hier tritt die exakte Energie  $E_n$  auf.

Wenn  $E_n$  – beispielsweise aus einer Variationsrechnung – bekannt ist, hat man mit der Brillouin-Wigner-Reihe für  $|n\rangle$  eine rascher konvergierende Reihe als in der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie.

Setzt man für  $E_n$  die Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe ein, erhält man aus (11.45) wieder die längliche Rayleigh-Schrödinger-Reihe für  $|n\rangle$ .

## Aufgaben zu Kapitel 11

**11.1** Für den anharmonischen, eindimensionalen Oszillator, der durch die potentielle Energie

$$V(x) = \frac{m}{2} \omega^2 x^2 + cx^3 + dx^4$$

beschrieben werde, berechne man die Energieeigenwerte in erster Ordnung Störungstheorie. Berücksichtigen Sie die zweite Ordnung Störungstheorie hinsichtlich des Beitrages  $ax^3$ .

Hinweis: Die auftretenden Matrixelemente lassen sich am einfachsten berechnen, wenn die Ortskoordinate auf  $a$  und  $a^\dagger$  transformiert wird.

**11.2** Zwei gekoppelte, identische Rotatoren werden durch den Hamilton-Operator

$$H = A (p_{\theta_1}^2 + p_{\theta_2}^2) - B \cos(\theta_1 - \theta_2)$$

beschrieben, wobei  $A$  und  $B > 0$  sind,  $p_{\theta_i} = (\hbar/i)\partial/\partial\theta_i$ , und  $\theta_i + 2\pi$  äquivalent zu  $\theta_i$  ist. Berechnen Sie für den Fall  $B \ll A\hbar^2$  die Energieeigenwerte mit Hilfe der Störungstheorie. Nehmen Sie im entgegengesetzten Fall,  $B \gg A\hbar^2$  an, daß nur kleine Schwingungen ausgeführt werden, und konstruieren Sie die Lösung in Analogie zum harmonischen Oszillator.

Hinweis: Führen Sie mit  $x = \theta_1 + \theta_2$  und  $y = \theta_1 - \theta_2$  neue Veränderliche ein. In diesen Veränderlichen lautet der Hamilton-Operator

$$H = -2A\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - B \cos y .$$

**11.3** Der Hamilton-Operator eines zweidimensionalen Oszillators lautet in dimensionslosen Veränderlichen ( $\hbar = 1$ ,  $m = 1$ , also  $p_j = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}$ )

$$H = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}(1 + \delta xy)(x^2 + y^2) ,$$

wobei  $\delta \ll 1$  sei. Bestimmen Sie die Wellenfunktionen für die drei tiefsten Energieniveaus im Fall  $\delta = 0$ . Berechnen Sie die Verschiebung dieser Niveaus für  $\delta \neq 0$  in erster Ordnung Störungstheorie. Beachten Sie die auftretende Entartung.

**11.4** Ein eindimensionaler harmonischer Oszillator, der die Ladung  $e$  trägt, befindet sich in einem äußeren elektrischen Feld der Stärke  $E$ , welches in die positive  $x$ -Richtung zeigt:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 - eEx .$$

Berechnen Sie die Energieniveaus in 2. Ordnung und die Wellenfunktion in 1. Ordnung Störungstheorie und vergleichen Sie mit dem exakten Resultat.

**11.5** Schätzen Sie mit Hilfe des Variationsprinzips die Grundzustandsenergie des eindimensionalen harmonischen Oszillators ab. Verwenden Sie als Testfunktion  $\psi(\mu) = Ne^{-\mu x^2}$ , Parameter  $\mu > 0$ .

**11.6 (a)** Bestimmen Sie mit Hilfe der Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsregel die Energieniveaus eines geladenen, spinlosen Teilchens, das sich unter dem Einfluß eines homogenen Magnetfeldes befindet.

**(b)** Zeigen Sie, daß der durch eine semiklassische Bohr-Sommerfeld-Bahn eingeschlossene magnetische Fluß ein Vielfaches von  $\hbar c/e$  ist.

**11.7** Betrachten Sie das Potential aus Aufgabe 3.13.

**(a)** Finden Sie die Grundzustandsenergie durch den Variationsansatz

$$\psi_0(x) = xe^{-\kappa_0 x} .$$

**(b)** Finden Sie die Energie des ersten angeregten Zustandes durch den Variationsansatz

$$\psi_1(x) = x(x - n)e^{-\kappa_1 x} ,$$

wobei die Koeffizienten so gewählt werden müssen, daß  $\psi_1$  auf  $\psi_0$  orthogonal ist.



(c) Vergleichen Sie mit dem exakten Resultat.

(d) Worauf führt der Variationsansatz

$$\psi_0 = x e^{-\kappa_0 x^2} ?$$

**11.8** Bewegung eines Teilchens im Schwerfeld über reflektierendem Boden. Das Potential lautet

$$V(z) = \begin{cases} gz & z > 0 \\ \infty & z < 0. \end{cases}$$

(a) Lösen Sie die zugehörige Schrödingergleichung exakt unter Verwendung der Airy-Funktionen. (Anmerkung: Das gleiche Problem tritt bei der Bewegung von Elektronen in einem halbleitenden Halbraum unter Wirkung eines elektrischen Feldes auf.)

(b) Führen Sie für den Grundzustand einen Variationsansatz wie in Aufgabe 11.7 durch.

**11.9** Die Energieniveaus, die sich aus der Säkulargleichung (11.14c) ergeben, sind in den meisten Fällen nicht mehr entartet. Betrachten Sie den Fall, daß der Hamilton-Operator  $H_0$  zwei entartete Zustände  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  besitzt.

(a) Zeigen Sie, daß diese dann und nur dann auch nach (11.14c) entartet bleiben, wenn

$$\langle a|H_1|a\rangle = \langle b|H_1|b\rangle \quad \text{und} \quad \langle a|H_1|b\rangle = 0$$

ist.

(b) Man muß in diesem Fall zur Aufhebung der Entartung zur zweiten Ordnung übergehen. Leiten Sie aus (11.5c) eine Säkulargleichung der Art (11.14b) her, in der

$$H_{1ij} \rightarrow H_{1ij} + \sum_{n \neq a,b} \frac{\langle i|H_1|n\rangle \langle n|H_1|j\rangle}{E_i^0 - E_n^0}$$

ersetzt ist ( $E_i^0 \equiv E_a^0 = E_b^0$ ).

## 12. Relativistische Korrekturen

Die relativistischen Korrekturen – auch *Feinstrukturkorrekturen* genannt – setzen sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

- i) Relativistische kinetische Energie
- ii) Spin-Bahn-Kopplung
- iii) Darwin-Term

Diese folgen aus der Dirac-Gleichung in einer Entwicklung nach  $(v/c)^2$ . Nach unserer Abschätzung in Abschn. 6.3,  $v/c \approx Z\alpha$ , sind diese Korrekturen gegenüber der Coulomb-Energie um einen Faktor  $(Z\alpha)^2$  kleiner. Wir werden die einzelnen Terme der Reihe nach diskutieren, indem wir ihren physikalischen Ursprung heuristisch begründen und ihre exakte Form aus der Theorie der Dirac-Gleichung übernehmen.<sup>1</sup>

### 12.1 Relativistische kinetische Energie

Aufgrund der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m^3 c^2} + \dots$$

kommt zum Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms aus Kap. 6

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \tag{12.1}$$

der Störterm

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m^3 c^2} \tag{12.2}$$

hinzu.

Im Vergleich zu  $\mathbf{p}^2/2m$  ist  $H_1$  um den Faktor  $p^2/m^2 c^2 = v^2/c^2 = (Z\alpha)^2$  kleiner, d. h.  $H_1$  ist für kleine Ladungszahl nur eine kleine Störung. Mit der Identität

---

<sup>1</sup> Referenzen finden sich auf S. 227. Siehe z. B. F. Schwabl, QM II, Abschn. 9.2.

$$H_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left( H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 \quad (12.3)$$

erhält man in erster Ordnung Störungstheorie für die Energieverschiebung im Zustand  $|nlm\rangle$

$$\begin{aligned} \Delta E_{nlm} &= \langle nlm|H_1|nlm\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left( E_n^2 + 2E_n Ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + (Ze^2)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right). \end{aligned} \quad (12.4)$$

Mit den am Ende von Abschn. 12.3 bestimmten Erwartungswerten

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{Z}{an^2} \quad (12.4a)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^2}{a^2 n^3 (l + 1/2)} \quad (12.4b)$$

und (6.24') ergibt sich für (12.4)

$$\Delta E_{nlm} = -\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left( \frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right). \quad (12.5)$$

Da  $H_1$  negativ definit ist, gilt für alle  $n$  und  $l$ :  $\langle H_1 \rangle_{nl} < 0$ , wie man auch leicht in (12.5) bestätigt.

### Bemerkungen:

- i) Die Korrektur ist von der Größenordnung  $Ry \cdot \alpha^2$ , wobei  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante ist:

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} = \frac{1}{137,036}.$$

- ii) Die Störungstheorie mit den Zuständen  $|nlm\rangle$  ist zulässig, da

$$\langle nlm|H_1|nl'm'\rangle = 0 \quad \text{für } l \neq l' \quad \text{oder } m \neq m'. \quad (12.6)$$

*Beweis:*

Es gilt  $[H_1, \mathbf{L}^2] = 0$ , woraus

$$\hbar^2[l'(l'+1) - l(l+1)]\langle nlm|H_1|nl'm'\rangle = 0 \quad (12.7a)$$

folgt. Ebenso folgt aus  $[H_1, L_z] = 0$  die Gleichung

$$\hbar(m' - m)\langle nlm|H_1|nl'm'\rangle = 0. \quad (12.7b)$$

Auch für die später einzuführenden Zustände  $|njj_zls\rangle$  verschwinden die nicht-diagonalen Matrixelemente von  $H_1$ .

## 12.2 Spin-Bahn-Kopplung

Aus der relativistischen Dirac-Gleichung folgt die Spin-Bahn-Kopplung

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r), \quad (12.8)$$

wo  $V(r) = e\Phi(r)$  die potentielle Energie im elektrostatischen Potential  $\Phi(r)$  des Kerns ist. Zum heuristischen Verständnis von (12.8) bemerken wir: Das elektrische Feld des Kerns ist  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi = -(\mathbf{x}/r)d\Phi/dr$ . Im Ruhesystem des Elektrons kreist das Proton um das Elektron, und jenes spürt ein Magnetfeld  $\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \mathbf{E}/c$ .

Die Energie des magnetischen Moments des Elektrons ist dann

$$\begin{aligned} -\frac{e}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} &= -\frac{e}{mc^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{x}) \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \Phi(r) \\ &= \frac{1}{m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r). \end{aligned} \quad (12.9)$$

Dieses Resultat ist jedoch gegenüber (12.8) um einen Faktor 2 zu groß. Die Diskrepanz entsteht, weil das Ruhesystem des Elektrons kein Inertialsystem ist. Berücksichtigt man den Effekt der Thomas-Präzession<sup>2</sup>, ergibt sich ein kinematischer Zusatzterm, der zusammen mit (12.9) das richtige Ergebnis (12.8) liefert.

Für das Wasserstoffatom ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{Ze^2}{r^3}. \quad (12.10)$$

Nun erweist es sich als zweckmäßig, den in Abschn. 10.3 studierten Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (12.11)$$

zu verwenden und

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (12.12)$$

in (12.10) einzusetzen. Die Zustände  $|l \pm 1/2, m_j, l\rangle$  diagonalisieren den Operator  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l^2 + 2l + 3/4 - 3/4 - l^2 - l \\ l^2 - 1/4 - 3/4 - l^2 - l \end{pmatrix} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l \\ -l - 1 \end{pmatrix} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle. \end{aligned} \quad (12.13)$$

<sup>2</sup> z.B.: J. D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik* (de Gruyter, Berlin 1981) S. 644 ff.

Wegen des Spin-Bahn-Terms  $H_2$  im Gesamt-Hamilton-Operator

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3$$

kommutiert  $L_z$  nicht mit  $H$ . Also bilden  $H, \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z$  keinen vollständigen Satz von Operatoren. Vielmehr sind nun die Operatoren  $H, \mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2$  ein vollständiger Satz, und die Eigenfunktionen können durch deren Eigenwerte charakterisiert werden.  $H_3$  ist in (12.20) definiert.

Die richtigen Ausgangszustände für die Störungstheorie sind deshalb

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l \rangle \\ = R_{nl}(r) \left( \alpha_{\pm} Y_{lm_j-1/2}(\vartheta, \varphi) | \uparrow \rangle + \beta_{\pm} Y_{lm_j+1/2}(\vartheta, \varphi) | \downarrow \rangle \right) . \end{aligned} \quad (12.14)$$

Die Koeffizienten  $\alpha_{\pm}$  und  $\beta_{\pm}$  sind in (10.28) definiert. Die Zustände (12.14) sind Eigenzustände von  $H_0$  mit Energieeigenwerten  $E_n$ , die  $2n^2$ -fach entartet sind, jedoch verschwinden alle nichtdiagonalen Matrixelemente des Stör-Hamilton-Operators  $H_1 + H_2 + H_3$ .

Die störungstheoretische Korrektur 1. Ordnung ergibt

$$\langle H_2 \rangle_{n, j=l \pm 1/2, l, m_j} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{2} \binom{l}{-l-1} Z e_0^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} . \quad (12.15)$$

Setzen wir

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{a^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} = \frac{m^3 c^3 \alpha^3 Z^3}{\hbar^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (12.16)$$

ein:

$$\langle H_2 \rangle_{n, j=l \pm 1/2, l} = \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} \binom{l}{-l-1} . \quad (12.17)$$

Zusammen mit dem Term, der sich aus der relativistischen kinetischen Energie ergab:

$$\langle H_1 + H_2 \rangle_{n, j=l \pm 1/2, l} = \frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right\} . \quad (12.18)$$

### Bemerkung:

Die Zustände mit  $l = 0$  bedürfen einer weiteren Diskussion.  $\langle 1/r^3 \rangle \sim 1/l$  divergiert für  $l = 0$ . Wegen des Faktors  $l$  im Matrixelement von  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$  trat diese Divergenz nicht in Erscheinung. Wenn man statt des Coulomb-Potentials einen ausgedehnten Kern zugrundelegt, ist  $\langle (1/r) \cdot dV/dr \rangle$  nicht mehr singulär für  $l = 0$ , d. h.

$$\langle H_2 \rangle_{n, j=1/2, l=0} = 0 . \quad (12.19)$$

Gleichung (12.18) gilt also nur für  $l \geq 1$ .

## 12.3 Darwin-Term

Aus der Dirac-Gleichung ergibt sich noch ein weiterer Korrekturterm, der sogenannte Darwin-Term, mit der Kernladungsdichte  $Q_{\text{Kern}}(\mathbf{x})$ :

$$H_3 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V = -\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} (4\pi e Q_{\text{Kern}}(\mathbf{x})) = \frac{\pi\hbar^2 Z e_0^2}{2m^2c^2} \delta^{(3)}(\mathbf{x}). \quad (12.20)$$

Dieser Term kann aus der „Zitterbewegung“ des Elektrons verstanden werden. Nach der relativistischen Theorie schwankt die Position eines lokalisierten Elektrons mit

$$\delta r = \frac{\hbar}{mc} = \lambda_c.$$

Das Elektron spürt deshalb im Mittel ein Potential

$$\begin{aligned} \langle V(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) \rangle &= V(\mathbf{x}) + \langle \delta\mathbf{x} \nabla V \rangle + \frac{1}{2} \langle (\delta\mathbf{x} \nabla)(\delta\mathbf{x} \nabla) V(\mathbf{x}) \rangle \\ &= V(\mathbf{x}) + \frac{1}{6} (\delta r)^2 \nabla^2 V(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (12.21)$$

Die so berechnete Korrektur ist in qualitativer Übereinstimmung in Gestalt, Vorzeichen und Größe mit dem Darwin-Term (12.20).

Wegen der  $\delta$ -Funktion ergibt sich nur für  $s$ -Wellenzustände ein Beitrag

$$\langle H_3 \rangle_{n,j,l} = \frac{\pi\hbar^2 Z e_0^2}{2m^2c^2} |\psi_{nl}(0)|^2 = \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^3} \delta_{l,0}. \quad (12.22)$$

$\langle H_3 \rangle$  ist formal identisch mit  $\langle H_2 \rangle_{n,j=1/2,l=0}$  aus (12.17).

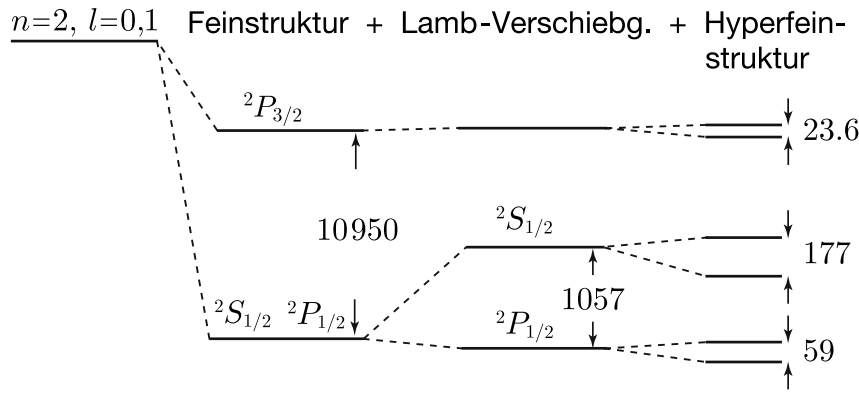
Wir haben somit für die Energieverschiebung durch alle drei relativistischen Korrekturen das Ergebnis

$$\Delta E_{n,j=l\pm 1/2,l} = \frac{\text{Ry} Z^2}{n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right\} \quad (12.23)$$

in erster Ordnung Störungstheorie. Formal identische Formeln wurden von Sommerfeld auf Grund der alten Quantentheorie nur mit dem  $p^4$ -Term aufgestellt. Tatsächlich geben jedoch drei Effekte Anlaß zu dieser Korrektur.

Wir verwenden im folgenden für ein Niveau mit dem Spin  $s$ , Bahndrehimpuls  $L$  und Gesamtdrehimpuls  $j$  die spektroskopische Bezeichnung  $^{2s+1}L_j$ . Im Wasserstoffatom ist  $2s+1=2$ . Abbildung 12.1 zeigt die Verschiebung der Niveaus (kinetische relativistische Energiekorrektur kleiner als Null) und Aufspaltung der Niveaus mit  $l \geq 1$  in  $j = l \pm 1/2$  (Spin-Bahn-Kopplung größer als Null für  $j = l + 1/2$ , kleiner als Null für  $j = l - 1/2$ ).

Die Niveaus  $^2S_{1/2}$  und  $^2P_{1/2}$  sind noch immer entartet. Dies bleibt in der Dirac-Theorie exakt in jeder Ordnung in  $\alpha$  gültig. Die Feinstruktur-Aufspaltung zwischen  $2^2P_{1/2}$  und  $2^2S_{1/2}$  einerseits und  $2^2P_{3/2}$  andererseits beträgt  $0.45 \times 10^{-4}$  eV bzw.  $1.09 \times 10^4$  MHz.



**Abb. 12.1.** Die Aufspaltung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms in MHz auf Grund der relativistischen Korrekturen, der Lamb-Verschiebung und der Hyperfeinstruktur

An dieser Stelle tragen wir die Berechnung der Mittelwerte (12.4a,b) und (12.16) nach. Man könnte diese unter Verwendung der Laguerre-Polynome direkt, aber umständlich, ausrechnen. Wir bedienen uns hier stattdessen algebraischer Methoden<sup>3</sup>.

Zur Berechnung von  $\langle 1/r \rangle$  benützen wir den *Virialsatz* für den Hamilton-Operator  $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{x})$ , den wir nun beweisen. Wir gehen aus von

$$[H, \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}] = -i\hbar \left( \frac{\mathbf{p}^2}{m} - \mathbf{x} \cdot \nabla V(\mathbf{x}) \right) . \quad (12.24)$$

Da für Eigenzustände  $|\psi\rangle$  des Hamilton-Operators  $\langle \psi | [H, \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}] | \psi \rangle = 0$  ist, folgt der *Virialsatz*

$$\left\langle \psi \left| \frac{\mathbf{p}^2}{m} \right| \psi \right\rangle - \langle \psi | \mathbf{x} \cdot \nabla V(\mathbf{x}) | \psi \rangle = 0 . \quad (12.25)$$

Für das Coulomb-Potential spezialisiert sich (12.25) auf

$$2\langle \psi | H | \psi \rangle + \left\langle \psi \left| \frac{Ze^2}{r} \right| \psi \right\rangle = 0 , \quad (12.26)$$

oder  $2E_n = -Ze^2\langle \psi | 1/r | \psi \rangle$ , woraus folgt

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{Z}{an^2} . \quad (12.4a)$$

Für die restlichen Mittelwerte schreiben wir

$$\left\langle \frac{1}{r^k} \right\rangle_{nl} = \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^k} R_{nl}^2 = \left( u_{nl}, \frac{1}{r^k} u_{nl} \right) \quad (12.27)$$

und stellen die radiale Schrödinger-Gleichung (6.11) in der dimensionslosen Variable  $y = r/a$  dar

<sup>3</sup> R. Becker, F. Sauter: *Theorie der Elektrizität*, Bd. 2 (Teubner, Stuttgart 1970)

$$Hu(y) = \varepsilon u(y) \quad (12.28)$$

mit  $\varepsilon = -Z^2/(N+l+1)^2$  und

$$H = -\frac{d^2}{dy^2} + \frac{l(l+1)}{y^2} - \frac{2Z}{y}. \quad (12.29)$$

Nun leiten wir die Schrödinger-Gleichung (12.28) nach  $l$  ab

$$\frac{\partial H}{\partial l} u + H \frac{\partial u}{\partial l} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} u + \varepsilon \frac{\partial u}{\partial l}$$

und bilden das Skalarprodukt mit  $u$

$$\left(u, \frac{\partial H}{\partial l} u\right) + \left(u, H \frac{\partial u}{\partial l}\right) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} + \varepsilon \left(u, \frac{\partial u}{\partial l}\right). \quad (12.30)$$

Setzen wir darin

$$\left(u, H \frac{\partial u}{\partial l}\right) = \left(Hu, \frac{\partial u}{\partial l}\right) = \varepsilon \left(u, \frac{\partial u}{\partial l}\right) \quad (12.31)$$

ein, dann wird aus (12.30)

$$\left(u, \frac{\partial H}{\partial l} u\right) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l}. \quad (12.32)$$

Mit

$$\frac{\partial H}{\partial l} = \frac{2l+1}{y^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} = \frac{2Z^2}{n^3}$$

folgt aus (12.32)

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3 a^2}. \quad (12.4b)$$

Schließlich differenzieren wir die Schrödinger-Gleichung nach  $y$ :

$$\frac{\partial H}{\partial y} u + H \frac{\partial u}{\partial y} = \varepsilon \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Das Skalarprodukt mit  $u$  ist

$$\left(u, \frac{\partial H}{\partial y} u\right) + \left(u, H \frac{\partial u}{\partial y}\right) = \varepsilon \left(u, \frac{\partial u}{\partial y}\right)$$

und ergibt mit (12.28)

$$\left(u, \frac{\partial H}{\partial y} u\right) = 0. \quad (12.33)$$

Nun ist

$$\frac{\partial H}{\partial y} = -\frac{2l(l+1)}{y^3} + \frac{2Z}{y^2},$$



was eingesetzt in (12.33) zusammen mit (12.4b)

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nlm} = \frac{2Z^3}{l(l+1)(2l+1)n^3a^3} \quad (12.16)$$

ergibt.

## 12.4 Weitere Korrekturen

### 12.4.1 Lamb-Verschiebung

Durch die Nullpunktschwankungen des quantisierten elektromagnetischen Feldes kommt es zu einer Verschiebung der Position des Elektrons, die zu einem Störterm von der Struktur des Darwin-Terms Anlaß gibt, wobei hier

$$\langle (\delta \mathbf{x})^2 \rangle \approx \frac{2\alpha}{\pi} \left( \frac{\hbar}{mc} \right)^2 \log \frac{1}{\alpha Z} \quad (12.34)$$

$$\Delta E_{\text{Lamb}} \approx \frac{4}{3\pi} \frac{mc^2 Z^4 \alpha^5}{n^3} \log \frac{1}{\alpha Z} \delta_{l,0}. \quad (12.35)$$

Diese grobe Rechnung ergibt für das Wasserstoffatom eine Verschiebung  $\Delta \approx 660$  MHz von  $2S_{1/2}$  gegen  $2P_{1/2}$ . Die beobachtete Verschiebung ist  $1057.862 \pm 0.020$  MHz<sup>4</sup>. Die komplette Theorie der strahlungstheoretischen Korrekturen ergibt  $1057.864 \pm 0.014$  MHz<sup>5</sup>. Gegenüber dem Darwin-Term sind die Strahlungskorrekturen um einen Faktor  $\alpha \log 1/\alpha$  kleiner. Die Strahlungskorrekturen enthalten auch  $\alpha(Z\alpha)^4$ -Terme, die numerisch etwas kleiner sind, und Verschiebungen der Niveaus  $l \neq 0$ .

### 12.4.2 Hyperfeinstruktur

Der Kern-Spin  $\mathbf{I}$  führt zum magnetischen Moment des Kerns

$$\mathbf{M} = \frac{Ze_0 g_K}{2M_K c} \mathbf{I}, \quad (12.36)$$

das ein Vektorpotential

$$\mathbf{A} = -\mathbf{M} \times \nabla(1/r) = \mathbf{M} \times \mathbf{x} \frac{1}{r^3} \quad (12.37a)$$

und ein Magnetfeld

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = - \left\{ \mathbf{M} \nabla^2 \frac{1}{r} - \nabla(\mathbf{M} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right\} \quad (12.37b)$$

erzeugt.

<sup>4</sup> W. E. Lamb, Jr., R. C. Retherford: Phys. Rev. **72**, 241 (1947)

<sup>5</sup> Siehe z. B. C. Itzykson, J.-B. Zuber: *Quantum Field Theory* (McGraw Hill, New York 1980), S. 359, 80.

Wir betrachten zunächst nur  $s$ -Elektronen. Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektrons mit dem Feld des Kerns  $\mathbf{B}$  ergibt die Hyperfeinwechselwirkung

$$H_{\text{Hyp}} = \frac{e_0}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = \frac{Ze_0^2 g_K}{2mM_K c^2} \mathbf{S} \left[ -I \nabla^2 \frac{1}{r} + \nabla(\mathbf{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right]. \quad (12.38)$$

Da  $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta^{(3)}(\mathbf{x})$  und

$$\int d^3x \left[ \nabla(\mathbf{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right] (\psi_{n,0}(r))^2 = \frac{\mathbf{I}}{3} \int d^3x \left( \nabla^2 \frac{1}{r} \right) (\psi_{n,0}(r))^2$$

für (radialsymmetrische)  $s$ -Wellenfunktionen, ergibt sich als erster Schritt für die Störungstheorie 1. Ordnung der räumliche Erwartungswert im Zustand  $|n, j = 1/2, l = 0\rangle$  als

$$\langle H_{\text{Hyp}} \rangle_{n,1/2,0} = \frac{4}{3} g_K \frac{m}{M_K} (Z\alpha)^4 mc^2 \frac{1}{n^3} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{\hbar^2}. \quad (12.39)$$

Der Vergleich mit (12.22) zeigt, daß  $\langle H_{\text{Hyp}} \rangle$  um den Faktor  $m/M_K$  kleiner als die Feinstruktur ist. Es bleibt noch der Erwartungswert bezüglich der Spin-Freiheitsgrade zu bilden.

Analog zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  des Elektrons, den wir bei der Spin-Bahn-Kopplung eingeführt haben, um  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$  zu diagonalisieren, führen wir jetzt den Gesamtspin  $\mathbf{F}$  ein

$$\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I}.$$

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} &= \frac{1}{2\hbar^2} (\mathbf{F}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{I}^2) = \frac{1}{2} [F(F+1) - \frac{3}{4} - I(I+1)] \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2}I & \text{für } F = I + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}(-I-1) & \text{für } F = I - \frac{1}{2} \end{cases}. \end{aligned}$$

Für das Wasserstoffatom haben wir  $g_K = g_P = 5.56$  und  $I = 1/2$ . Die  $s$ -Wellenzustände im Wasserstoffatom befinden sich also entweder in einem Singulettzustand ( $F = 0$ , Grundzustand) oder in einem Triplettzustand ( $F = 1$ , angeregter Zustand).

Die Aufspaltung im  $n$ -ten Niveau beträgt also für  $s$ -Elektronen

$$\begin{aligned} \Delta E_{n,1/2,0}^{\text{Hyp}} &= \frac{4}{3} g_K \frac{m}{M_K} (Z\alpha)^4 \frac{mc^2}{n^3} \frac{(2I+1)}{2} \\ \Delta E_{n,1/2,0}^{\text{Hyp}} (\text{H-Atom, } s\text{-Elektron}) &= \frac{4}{3} 5.56 \frac{1}{1840} \frac{1}{(137)^4} \frac{mc^2}{n^3}. \quad (12.40) \end{aligned}$$

Für die verschiedenen Niveaus ergibt sich:

$$\begin{aligned} 1S_{1/2}: \quad \nu &= 1420 \text{ MHz}; \quad \lambda = 21.4 \text{ cm} \\ 2S_{1/2}: \quad \nu &= \frac{1}{8} \times 1420 \text{ MHz} = 177 \text{ MHz} \\ 2P_{1/2}: \quad \nu &= \frac{1}{24} \times 1420 \text{ MHz} = 59 \text{ MHz} . \end{aligned}$$

Die 21-cm-Strahlung ist für die Astronomie sehr wichtig. Aus ihrer Intensität, Doppler-Verbreiterung und -Verschiebung ergeben sich Informationen über Dichte, Temperatur und Bewegung von interstellaren und intergalaktischen Wasserstoffwolken. Durch die Hyperfeinwechselwirkung werden alle Niveaus im Wasserstoff in Dubletts aufgespalten.

### Hyperfeinwechselwirkung einschließlich des Bahnanteils

Wir gehen wieder von den Gleichungen (12.36) und (12.37a,b) aus. Die Wechselwirkung des Bahn-Moments des Elektrons mit dem magnetischen Moment des Kerns ist

$$H_{\text{Bahn}} = \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla = -\frac{e}{mc} \frac{\mathbf{M}}{r^3} \cdot \mathbf{x} \times \mathbf{p} = -\frac{e}{mc} \frac{1}{r^3} \mathbf{M} \cdot \mathbf{L} .$$

Unter Verwendung von

$$\mathbf{B} = - \left\{ \mathbf{M} \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \left( -\frac{8\pi}{3} \right) + \frac{\mathbf{M}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{M} \cdot \mathbf{x})\mathbf{x}}{r^5} \right\} \quad (12.41)$$

ergibt sich für die gesamte Hyperfeinwechselwirkung<sup>6</sup>

$$\begin{aligned} H_{\text{Hyp}} &= H_{\text{Bahn}} + \frac{e_0}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad \text{schließlich} \\ H_{\text{Hyp}} &= \frac{Ze_0^2 g_K}{2M_K mc^2} \\ &\quad \times \left[ \frac{1}{r^3} \mathbf{I} \cdot \mathbf{L} + \frac{8\pi}{3} \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} + \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{x})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{x})}{r^5} \right] . \end{aligned} \quad (12.42)$$

#### Bemerkung:

Das Feld eines magnetischen Dipols ist singulär am Ursprung. Seine Wirkung kann zerlegt werden in einen Anteil innerhalb einer infinitesimalen Kugel mit dem Radius  $\epsilon$  und in einen Anteil außerhalb dieser Kugel. Der erste Teil wird durch die  $\delta^{(3)}(\mathbf{x})$ -Funktion in (12.41)<sup>7</sup> dargestellt und führt zur sogenannten Fermi-

<sup>6</sup> H. A. Bethe, E. E. Salpeter: *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer, Berlin, Heidelberg 1957). Die Messung der Hyperfeinaufspaltung erlaubt die Bestimmung von  $\mathbf{I}$  und  $g_K$ .

<sup>7</sup> J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed., John Wiley, 1975, S. 184.

Kontaktwechselwirkung in (12.42). Der zweite Teil (dargestellt durch die beiden letzten Terme in (12.42)) ist dem entsprechend so zu behandeln, daß man in der Berechnung seiner Matrixelemente gerade diese infinitesimale Kugel ausschließt. Der Hamilton-Operator (12.42) bildet die Grundlage für wichtige Meßmethoden in der kondensierten Materie, wie Kernspinresonanz, Myonspinresonanz, etc.

### Weitere Literatur:

Die relativistische Dirac-Gleichung, die außerhalb des Rahmens dieses Buches liegt, wird in folgenden Büchern behandelt:

- J. D. Bjorken, S. D. Drell, *Relativistische Quantenmechanik*, BI Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut Mannheim, 1964  
 C. Itzykson, J.-B. Zuber, *Quantum Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1980  
 F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene (QM II)*, 4. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, 2005

## Aufgaben zu Kapitel 12

**12.1** Relativistische Korrekturen in Positronium (Bindungszustand von Elektron und Positron).

Wie ändern sich die (relativen) Größenordnungen (verglichen mit dem Wasserstoffatom) für die Korrektur durch die relativistische Masse, die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Hyperfeinaufspaltung im Positronium?

**12.2** Studieren Sie den Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$$

auf das Energiespektrum ( $E_{n,l} = \hbar\omega(l + 2n + \frac{3}{2})$ ), vergleiche Aufgabe 17.1) eines dreidimensionalen isotropen harmonischen Oszillators.

Hinweis:  $\psi_{nlm}(\mathbf{x}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ . Diskutieren Sie die Entartung der Energieniveaus ohne und mit Spin-Bahn-Kopplung.

# 13. Atome mit mehreren Elektronen

## 13.1 Identische Teilchen

### 13.1.1 Bosonen und Fermionen

Wir betrachten  $N$  identische Teilchen (z. B. Elektronen,  $\pi$ -Mesonen). Der Hamilton-Operator

$$H = H(1, 2, \dots, N) \quad (13.1)$$

ist symmetrisch in den Variablen  $1, 2, \dots$ . Hier beinhaltet  $1 \equiv \mathbf{x}_1, \chi_1$  Orts- und Spin-Freiheitsgrad. Ebenso schreiben wir eine Wellenfunktion in der Form

$$\psi = \psi(1, 2, \dots, N) .$$

Der Permutationsoperator  $P_{ij}$  vertauscht  $i \leftrightarrow j$ ; seine Wirkung auf eine beliebige  $N$ -Teilchen-Wellenfunktion ist

$$P_{ij}\psi(\dots i, \dots, j \dots) = \psi(\dots j, \dots, i \dots) . \quad (13.2)$$

Da  $P_{ij}^2 = 1$  ist, hat  $P_{ij}$  die Eigenwerte  $\pm 1$ . Wegen der Symmetrie des Hamilton-Operators gilt für jedes Element  $P$  der Permutationsgruppe

$$PH = HP . \quad (13.3)$$

**Anmerkung:** Jedes Element  $P$  kann als Produkt von Transpositionen  $P_{ij}$  dargestellt werden. Ein Element  $P$  heißt gerade (ungerade), wenn die Zahl der  $P_{ij}$  gerade (ungerade) ist.

Sei  $\psi(1, \dots, N)$  Eigenfunktion von  $H$  mit Eigenwert  $E$ , dann gilt dies auch für  $P\psi(1, \dots, N)$ .

*Beweis:*  $H\psi = E\psi \rightarrow HP\psi = PH\psi = EP\psi$ .

Für jeden symmetrischen Operator  $S(1, \dots, N)$  gilt entsprechend (13.3)

$$[P, S] = 0 \quad \text{und}^1 \\ \langle P\psi | S | P\psi \rangle = \langle \psi | P^\dagger S P | \psi \rangle = \langle \psi | P^\dagger P S | \psi \rangle = \langle \psi | S | \psi \rangle .$$

---

<sup>1</sup> Für jede Permutation  $P$  und beliebige Zustände  $\psi$  und  $\varphi$  gilt offensichtlich  $\langle \psi | \varphi \rangle = \langle P\psi | P\varphi \rangle$ , woraus  $\langle \psi | \varphi \rangle = \langle \psi | P^\dagger P \varphi \rangle$  und somit die Unitarität  $P^\dagger = P^{-1}$  folgt.

Der Erwartungswert und allgemeiner die Matrixelemente in Zuständen  $\psi$  und  $P\psi$  eines symmetrischen Operators  $S$  sind gleich.<sup>2</sup> Da identische Teilchen von jeder Einwirkung gleichartig beeinflußt werden, sind alle physikalischen Operatoren symmetrisch und es sind somit die Zustände

$$\psi(1, \dots, N) \quad \text{und} \quad P\psi(1, \dots, N)$$

nicht voneinander zu unterscheiden. Es erhebt sich nun die Frage, ob dennoch alle diese Zustände in der Natur realisiert sind. Aus ästhetischen Erwägungen könnte man vermuten, daß die *vollkommen symmetrischen* und die *vollkommen antisymmetrischen* Zustände eine ausgezeichnete Position einnehmen. Diese sind definiert durch:

$$P_{ij}\psi(\dots i, \dots, j \dots) = \pm\psi(\dots i, \dots, j \dots) \quad (13.4)$$

für alle  $P_{ij}$ , z. B. für zwei Teilchen:

$$\psi_s(1, 2) = \psi(1, 2) + \psi(2, 1), \quad \psi_a(1, 2) = \psi(1, 2) - \psi(2, 1). \quad (13.5)$$

Ein vollkommen (anti)symmetrischer Zustand bleibt dies für alle Zeiten. (Störung  $V : \psi \rightarrow \psi + V\psi + \dots, PV\psi = VP\psi = \pm V\psi$ .)

Allgemein folgt aus  $\psi(t) = T \exp \{ i \int_0^t dt' H(t') / \hbar \} \psi(0)$  (siehe (16.9'))  
 $P\psi(t) = T \exp \{ i \int_0^t dt' H(t') / \hbar \} P\psi(0)$ .

Der experimentelle Befund besagt, daß es zwei Sorten von Teilchen, *Bosonen* und *Fermionen* gibt, deren Zustände vollkommen symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind. Fermionen haben halbzahligen, Bosonen ganzzahligen Spin. Dieser Zusammenhang zwischen Spin und Symmetrie folgt in der Quantenfeldtheorie aus dem Spin-Statistik-Theorem. Bedeutende Konsequenzen dieser beiden Symmetrien der Vielteilchenphysik sind die Fermi-Dirac-Statistik und Bose-Einstein-Statistik.

<i>Fermionen</i>	<i>Bosonen</i>
Leptonen $\nu_e, \nu_\mu, \nu_\tau$	Mesonen $\pi, K, \rho, \omega, \dots$
$e, \mu, \tau$	Photon $\gamma$
Baryonen p, n	
$\Lambda, \Sigma, \Xi, \Omega, \dots$	

Die Hadronen, also Baryonen und Mesonen, sind aus Quarks zusammengesetzt. Die fundamentalen Teilchen auf dieser Ebene sind (siehe auch Tabelle 13.1):

Leptonen	Yang-Mills-Eichbosonen <sup>3</sup>
Quarks	Higgs-Bosonen

<sup>2</sup> Umgekehrt folgt aus der Forderung, daß eine Vertauschung von identischen Teilchen keine beobachtbaren Konsequenzen haben darf, daß jede Observable

**Tabelle 13.1.** Die fundamentalen Fermionen

Ladung	Leptonen-Doublets		Antileptonen-Doublets		Ladung
0	Elektron-Neutrino	$\nu_e$	$\bar{\nu}_e$	Elektron-Antineutrino	0
-1	Elektron	$e^-$	$e^+$	Positron	+1
0	Myon-Neutrino	$\nu_\mu$	$\bar{\nu}_\mu$	Myon-Antineutrino	0
-1	Myon	$\mu^-$	$\mu^+$	Anti-Myon	+1
0	Tau-Neutrino	$\nu_\tau$	$\bar{\nu}_\tau$	Tau-Antineutrino	0
-1	Tau	$\tau^-$	$\tau^+$	Anti-Tau	+1

Ladung	Quark-Doublets		Antiquark-Doublets		Ladung
+2/3	up-Quark	u	$\bar{u}$	up-Antiquark	-2/3
-1/3	down-Quark	d	$\bar{d}$	down-Antiquark	+1/3
+2/3	charm-Quark	c	$\bar{c}$	charm-Antiquark	-2/3
-1/3	strange-Quark	s	$\bar{s}$	strange-Antiquark	+1/3
+2/3	top-Quark (truth)	t	$\bar{t}$	top-Antiquark	-2/3
-1/3	bottom-Quark (beauty)	b	$\bar{b}$	bottom-Antiquark	+1/3

Aus  $P_{ij}\psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = \psi(\dots, j, \dots, i, \dots) = -\psi(\dots, i, \dots, j, \dots)$  folgt für Fermionen

$$\psi(\dots, \mathbf{x}\sigma, \dots, \mathbf{x}\sigma, \dots) = 0. \quad (13.6)$$

Zwei Fermionen im gleichen Spin-Zustand können sich nicht am selben Ort aufhalten. Dies ist das *Pauli-Verbot*<sup>4</sup>.

**Anmerkung:** Die vollkommen symmetrischen und die vollkommen antisymmetrischen  $N$ -Teilchen-Zustände bilden die Basis zweier eindimensionaler Darstellungen der Permutationsgruppe  $S_N$ . Dies sieht man aus (13.4) und der Darstellbarkeit aller Permutationen durch Produkte von Transpositionen. Da die  $P_{ij}$  für mehr als zwei Teilchen nicht alle miteinander kommutieren, gibt es auch Wellenfunktionen, für die nicht alle  $P_{ij}$  diagonal sind. Diese sind Basisfunktionen zu höherdimensionalen Darstellungen der Permutationsgruppe. In der Natur sind diese Zustände nicht realisiert<sup>5</sup>.

$O$  symmetrisch (permutationsinvariant) ist. Bew.:  $\langle \psi | O | \psi \rangle = \langle P\psi | O | P\psi \rangle = \langle \psi | P^\dagger O P | \psi \rangle$  gilt für jedes  $\psi$  und somit  $P^\dagger O P = O$ , woraus  $PO = OP$  also die Behauptung folgt.

<sup>3</sup> Die Yang-Mills-Eichbosonen der elektroschwachen Wechselwirkung sind  $W^+$ ,  $W^-$ ,  $Z^0$  und das Photon  $\gamma$ , und die der starken Wechselwirkung die Gluonen.

<sup>4</sup> W. Pauli: Z. Phys. **31**, 765 (1925)

<sup>5</sup> A. M. L. Messiah, O. W. Greenberg: Phys Rev. **136**, B 248 (1964), **138**, B 1155 (1965)

### 13.1.2 Nicht wechselwirkende Teilchen

Für  $N$  identische nicht wechselwirkende Teilchen ist der Hamilton-Operator

$$H = \sum_{i=1}^N H(i) \quad (13.7)$$

die Summe aus  $N$  identischen Einteilchen-Hamilton-Operatoren  $H(i)$ . Aus den Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$H(i)\varphi_{\alpha_i}(i) = E_{\alpha_i}\varphi_{\alpha_i}(i), \quad (13.8)$$

wo  $\alpha_i$  die Einteilchen-Zustände numeriert, bilden wir zunächst die Produktzustände

$$\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2)\dots\varphi_{\alpha_N}(N), \quad (13.9)$$

die Eigenzustände von  $H$  mit dem Energieeigenwert

$$E = E_{\alpha_1} + \dots + E_{\alpha_N} \quad (13.10)$$

sind. Die Zustände (13.9) sind i. a. weder symmetrisch noch antisymmetrisch. Diese wollen wir nun konstruieren.

#### Für Fermionen

Für zwei Teilchen ist der antisymmetrische Zustand

$$\psi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) - \varphi_{\alpha_2}(1)\varphi_{\alpha_1}(2)), \quad (13.11)$$

und allgemein für  $N$  Teilchen

$$\begin{aligned} \psi_a(1,\dots,N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \varphi_{\alpha_1}(1) \dots \varphi_{\alpha_N}(N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (13.12)$$

Man nennt diese Determinante von Einteilchenzuständen *Slater-Determinante*. Die Antisymmetrie von (13.12) ist unmittelbar ersichtlich, da die Vertauschung von zwei Spalten der Determinante  $-1$  gibt. Der Normierungsfaktor ist  $1/\sqrt{N!}$ , weil (13.12) aus  $N!$  zueinander orthogonalen Summanden besteht.  $(-1)^P = \pm 1$  für gerade (ungerade) Permutationen. Es ist  $\psi_a(1,\dots,N) = 0$  für  $\varphi_{\alpha_i} = \varphi_{\alpha_j}$ . Kein Zustand darf mehrfach besetzt sein (Pauli-Verbot).



### Für Bosonen

$$\psi_s(1, \dots, N) = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}} \sum_{P'} P' \varphi_{\alpha_1}(1) \dots \varphi_{\alpha_N}(N) \quad (13.13)$$

$N_1$  ist die Vielfachheit von  $\alpha_1$  usw. Die Summe  $\sum_{P'}$  erstreckt sich nur über Permutationen die zu unterschiedlichen Termen führen und enthält  $N!/N_1!N_2!\dots$  verschiedene Terme.

### Freie Teilchen in einem Volumen

$N$  wechselwirkungsfreie Teilchen seien in ein Volumen  $V = L^3$  eingeschlossen. Die 1-Teilchen-Wellenfunktionen für freie Teilchen sind ebene Wellen

$$\psi_{\mathbf{p}} \sim e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}$$

$$E_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}; \quad E = \sum_1^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (13.14)$$

Wählt man periodische Randbedingungen, so erhält man folgende diskrete Impulswerte

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

Der Grundzustand von  $N$  *Bosonen* ist gegeben durch

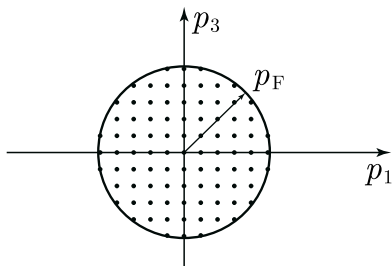
$$\mathbf{p}_i = 0 \quad (13.15)$$

für alle  $N$  Teilchen und die Gesamtenergie ist  $E = 0$ .

*Fermionen* unterliegen dem Pauli-Verbot. Demnach kann jeder Impulszustand nur zweifach besetzt werden ( $s_z = \pm\hbar/2$ ). Den Grundzustand erhält man, wenn man die  $N$  Fermionen nacheinander auf die jeweils niedrigsten Zustände setzt. Die besetzten Zustände liegen wegen (13.14) innerhalb einer Kugel im Impulsraum

$$|\mathbf{p}_i| \leq p_F, \quad (13.16)$$

der Fermi-Kugel (Abb. 13.1), deren Radius wir mit  $p_F$  bezeichnen.



**Abb. 13.1.** Fermi-Kugel – Die diskreten Impulswerte haben Abstand  $2\pi\hbar/L$

Die Zahl der Zustände innerhalb der Fermi-Kugel ist gegeben durch

$$2 \cdot \frac{4\pi(p_F/\hbar)^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{(p_F\hbar)^3}{3\pi^2} L^3 = N .$$

Daraus folgt für die Teilchenzahldichte  $n = N/L^3$

$$n = \frac{(p_F/\hbar)^3}{3\pi^2} . \quad (13.17)$$

Die Grundzustandsenergie erhält man durch Aufsummation der Einteilchenenergien

$$E = 2 \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} = 2 \left( \frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_0^{p_F} d^3 p \frac{p^2}{2m} = N \frac{3}{5} \varepsilon_F . \quad (13.18)$$

Man nennt  $\varepsilon_F = p_F^2/2m$  Fermi-Energie und  $p_F$  Fermi-Impuls.

Der entscheidende Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen, der sich für freie (= nicht wechselwirkende) Teilchen in (13.15) und (13.16) äußert, führt zu charakteristischen Unterschieden im Tieftemperaturverhalten derartiger Teilchen. (Bose-Einstein-Kondensation – lineare spezifische Wärme etc.)

**Anmerkungen:** (i) Zunächst zu den Randbedingungen: In der Abzählung der Zustände haben wir periodische Randbedingungen  $\psi_p(x+L) = \psi_p(x)$  verwendet. Wenn wir stattdessen unendlich hohe Wände annehmen, sind die Wellenfunktionen

$$\psi_{p'} = \sin \frac{p'}{\hbar} x , \quad \frac{p'}{\hbar} = \frac{\pi}{L} k , \quad k = 1, 2, 3, \dots .$$

Diese Impulswerte sind äquivalent zu

$$\frac{p'}{\hbar} = \begin{cases} \frac{2\pi}{L} n & \text{für positive } n \\ \frac{2\pi}{L} n - \frac{\pi}{L} & \text{für negative } n \end{cases}$$

Die Dichte der Impulswerte für diese beiden Randbedingungen ist also die gleiche.

(ii) Nun betrachten wir eindimensionale Bosonen in einem Ring mit Umfang  $L$ , so daß  $0 \leq \varphi < L$ . Ist der Zustand  $\psi = 1/\sqrt{L}$  überhaupt mit den Unschärferelationen verträglich?

Für diesen Zustand ist

$$\langle \psi | p_\varphi | \psi \rangle = \langle \psi | p_\varphi^2 | \psi \rangle = 0 ,$$

wo  $p_\varphi = (\hbar/i) \cdot \partial/\partial\varphi$ , also  $\Delta p_\varphi = 0$ , während  $\langle \varphi \rangle = L/2$ ,  $\langle \varphi^2 \rangle = L^2/3$  somit

$$\Delta\varphi \Delta p_\varphi = 0 .$$

Der scheinbare Widerspruch mit der Unschärferelation klärt sich wie folgt:  $(\hbar/i) \cdot \partial/\partial\varphi$  ist im Raum der periodischen Funktionen  $e^{i\varphi k}$ ,  $k = 2\pi/L$  ein hermitescher Operator. Der Operator  $\varphi$  führt jedoch aus dem Raum dieser Funktionen hinaus

$$\varphi e^{i\varphi k} |_0 \neq \varphi e^{i\varphi k} |_L$$

und für derartige Funktionen ist  $(\hbar/i) \cdot \partial/\partial\varphi$  nicht hermitesch. Deshalb gilt für  $\varphi$  und  $(\hbar/i) \cdot \partial/\partial\varphi$  der Beweis der Unschärferelation nicht.

### Zusammengesetzte Teilchen

*Beispiel H-Atom:* Ein H-Atom besteht aus 2 Fermionen, einem Proton p und einem Elektron e. Um zu sehen, ob das H-Atom ein Fermion oder ein Boson ist, untersuchen wir die Wellenfunktionen  $\psi(p_1, e_1; p_2, e_2)$  zweier H-Atome unter Vertauschung. Da p und e Fermionen sind, gilt:

$$\psi(p_1, e_1; p_2, e_2) = -\psi(p_2, e_1; p_1, e_2) = \psi(p_2, e_2; p_1, e_1) .$$

Demnach ist das H-Atom ein Boson.

Allgemein gilt: Wenn die Zahl der Fermionen in einem zusammengesetzten Teilchen ungerade ist, so ist dieses ein Fermion, andernfalls ein Boson. Zum Beispiel: Baryonen bestehen aus 3 Quarks und sind deshalb Fermionen, Mesonen bestehen aus 2 Quarks und sind deshalb Bosonen.  $^3\text{He}$  ist ein Fermion,  $^4\text{He}$  ein Boson.

## 13.2 Helium

In diesem Abschnitt wird das einfachste Mehrelektronenatom behandelt, bestehend aus zwei Elektronen im Feld eines Kerns der Kernladung  $Z$ . Für Helium ist  $Z = 2$  und für  $\text{H}^-$  ist  $Z = 1$ . Vernachlässigt man vorerst die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Bewegung des Kerns ( $m_{\text{Kern}} \gg m_{\text{Elektron}}$ ), so lautet der Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}_1^2 + \frac{1}{2m} \mathbf{p}_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} . \quad (13.19)$$

Wir führen die folgenden Abkürzungen ein

$$H = H(1) + H(2) + V , \quad (13.19a)$$

$$H(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} ; \quad i = 1, 2 \quad (13.19b)$$

$$V = \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} . \quad (13.19c)$$

Dabei ist  $H(i)$  der Wasserstoff-Hamilton-Operator, d. h. für einen Kern mit Kernladung  $Z$  und nur einem Elektron, während  $V$  die elektrostatische Abstoßung der beiden Elektronen angibt.

### 13.2.1 Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Vernachlässigt man zunächst die elektrostatische Abstoßung der Elektronen untereinander, so ist  $H$  die Summe zweier Einteilchen-Hamilton-Operatoren. Dann sind die Produktzustände

$$|\psi\rangle = |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle$$

Eigenzustände von  $H$ , wobei die Zustände  $|n_i l_i m_i\rangle$  Eigenzustände von  $H(i)$  sind, d. h. Wasserstoffzustände zu  $Z = 2$  (für He). Daher gilt

$$[H(1) + H(2)]|\psi\rangle = (E_{n_1} + E_{n_2})|\psi\rangle \quad \text{mit}$$

$$E_n = -Z^2 \text{Ry} \frac{1}{n^2} \quad (13.20)$$

und der Energie

$$E_{n_1, n_2}^0 \equiv E_{n_1} + E_{n_2} . \quad (13.21)$$

In der Tabelle 13.2 sind einige Werte der Gesamtenergie für verschiedene Hauptquantenzahlen  $n_1$  und  $n_2$  angegeben (für  $Z = 2$ ).

**Tabelle 13.2.** Energiewerte des He-Atoms für verschiedene  $n_1$ , und  $n_2$ , (13.21)

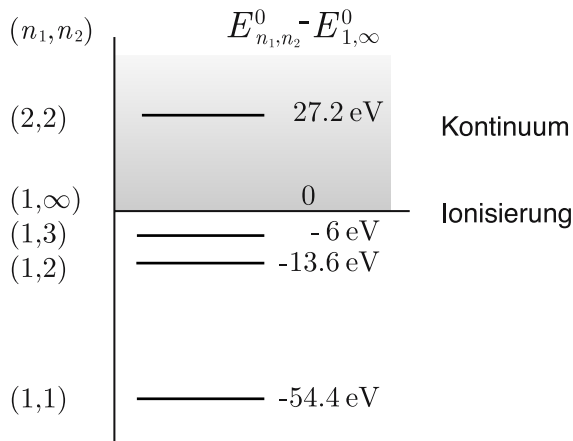
$n_1$	$n_2$	$E^0(\text{Ry})$	$E^0(\text{eV})$
1	1	-8	-108.8
1	2	-5	- 68.0
1	3	-40/9	- 60.4
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
1	$\infty$	-4	- 54.4
2	2	-2	- 27.2

Die Ionisierungsenergie für ein Helium-Atom im Grundzustand beträgt

$$E_{\text{Ion}}^0 = (E_1 + E_\infty) - 2E_1 = 4 \text{Ry} .$$

Der  $(n_1, n_2) = (2, 2)$ -Zustand liegt in der Energie höher als der einfach ionisierte  $(1, \infty)$ -Zustand und ist wie alle weiteren kein Bindungszustand. In den gebundenen, angeregten Zuständen hat eines der Elektronen die Hauptquantenzahl 1. Den  $(2, 2)$ -Zustand sieht man jedoch als Resonanz im  $\text{He}^+$ -e-Streuquerschnitt. Es ergibt sich also das folgende Energiespektrum der Abb. 13.2.

Nun müssen wir das *Pauli-Prinzip* beachten, also die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion. Diese ist das Produkt der Ortsfunktion und des Spinzustandes  $|S, m_s\rangle$ . Die Spinzustände der beiden Elektronen sind die drei symmetrischen Triplettzustände und der antisymmetrische Singulettzustand.



**Abb. 13.2.** Energiespektrum von He unter Außerachtlassung der Wechselwirkung der Elektronen (schematisch); Nullpunkt bei der Ionisierungsenergie

Entsprechend muß der Ortszustand eine antisymmetrische bzw. symmetrische Kombination der Ortseigenfunktionen  $|n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle$  sein. Für diese beiden Klassen von Zuständen sind aus historischen Gründen die folgenden Bezeichnungen üblich:

*Parahelium:* Ortsfunktion symmetrisch, Spinsingulett (antisymmetrisch)

$$\begin{aligned}
 |0\rangle &= |100\rangle |100\rangle |0, 0\rangle \\
 &\frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle |2lm\rangle + |2lm\rangle |100\rangle) |0, 0\rangle . \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{13.22a}$$

*Orthohelium:* Ortsfunktion antisymmetrisch, Spintriplett (symmetrisch). Die Antisymmetrisierung von  $|100\rangle |100\rangle$  ergibt Null, deshalb ist der niedrigste Spintriplettzustand

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle |2lm\rangle - |2lm\rangle |100\rangle) |1, m_s\rangle . \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{13.22b}$$

**Anmerkung:** Die beiden Slater-Determinanten

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle |2lm\rangle | \uparrow \downarrow \rangle - |2lm\rangle |100\rangle | \downarrow \uparrow \rangle) \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle |2lm\rangle | \downarrow \uparrow \rangle - |2lm\rangle |100\rangle | \uparrow \downarrow \rangle)$$

erfüllen ebenfalls das Pauli-Prinzip, sind aber nicht Eigenfunktionen des Gesamtspins. In diesen beiden entarteten Zuständen ist die Coulomb-Wechselwirkung  $V$  nicht diagonal. Hingegen verschwinden für entartete Eigenzustände des Gesamtspins (13.22a) und (13.22b) die nichtdiagonalen Matrixelemente von  $V$ . Deshalb sind (13.22a,b) als Ausgangszustände für die Störungstheorie geeignet. Siehe Abschn. 11.1.2.

### 13.2.2 Energieverschiebung durch die abstoßende Elektron-Elektron-Wechselwirkung

#### 13.2.2.1 Grundzustand

Nun berücksichtigen wir die Coulomb-Abstoßung der Elektronen (13.19c) störungstheoretisch. Die Energieverschiebung  $\Delta E$  im Grundzustand ergibt sich in 1. Ordnung Störungstheorie zu

$$\begin{aligned}\Delta E &= \langle 0|V|0\rangle = \langle 100|\langle 100|V|100\rangle|100\rangle \\ &= e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{|\psi_{100}(\mathbf{x}_1)|^2 |\psi_{100}(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} .\end{aligned}\quad (13.23)$$

Die Wellenfunktion  $\psi_{100}$  ist nach (6.43) gegeben durch

$$\psi_{100}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} .$$

Somit erhält man

$$\begin{aligned}\Delta E &= \left[\frac{(Z/a)^3}{\pi}\right]^2 e^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a} \\ &\quad \times \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} .\end{aligned}\quad (13.24)$$

Unter Benutzung der Formel (Aufgabe 13.1)

$$\int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} = (4\pi)^2 \frac{1}{\max(r_1, r_2)}$$

erhält man das Endresultat

$$\Delta E = \frac{5}{4} \frac{Ze^2}{2a} = \frac{5}{4} Z \frac{mc^2 \alpha^2}{2} \quad (13.25)$$

$$\Delta E = 2.5 \text{ Ry} = 34 \text{ eV} \quad \text{für } Z = 2 . \quad (13.26)$$

Die gesamte Grundzustandsenergie  $E_{1,1} = E_{1,1}^0 + \Delta E$  ergibt sich zu

$$E_{1,1} = -74.8 \text{ eV} = -5.5 \text{ Ry} , \quad (13.27a)$$

während der experimentelle Wert

$$(E_{1,1})_{\text{exp}} = -78.975 \text{ eV} = -5.807 \text{ Ry} \quad (13.27b)$$

ist.

### 13.2.2.2 Angeregte Zustände

Die Energieverschiebung  $\Delta E_{nl}^{s,t}$  für angeregte Singulett- und Triplett-Zustände in 1. Ordnung Störungstheorie ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\Delta E_{nl}^{s,t} &= \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 |\psi_{100}(\mathbf{x}_1)\psi_{nl0}(\mathbf{x}_2) \pm \psi_{nl0}(\mathbf{x}_1)\psi_{100}(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \\ &= e^2 \left[ \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{|\psi_{100}(\mathbf{x}_1)|^2 |\psi_{nl0}(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \right. \\ &\quad \left. \pm \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{\psi_{100}^*(\mathbf{x}_1)\psi_{nl0}^*(\mathbf{x}_2)\psi_{100}(\mathbf{x}_2)\psi_{nl0}(\mathbf{x}_1)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \right] \\ &\equiv J_{nl} \pm K_{nl} .\end{aligned}\tag{13.28}$$

Es genügt,  $\Delta E_{nl}^{s,t}$  für  $m = 0$  zu berechnen, da das Ergebnis wegen des verschwindenden Kommutators  $[\mathbf{L}, 1/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|] = 0$  unabhängig von  $m$  ist, wo  $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$  der totale Bahndrehimpuls ist. Die beiden Terme in der Energieverschiebung  $J_{nl}$  und  $K_{nl}$  lassen sich folgendermaßen interpretieren:  $J_{nl}$  ist die elektrostatische Wechselwirkung der beiden Ladungsverteilungen  $|\psi_{100}(\mathbf{x}_1)|^2$  und  $|\psi_{nl0}(\mathbf{x}_2)|^2$  und natürlich positiv.  $K_{nl}$  ist der Austauschterm, der von der Antisymmetrisierung der Wellenfunktion herrührt.

Unter Verwendung von

$$2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 / \hbar^2 = S(S+1) - \frac{3}{2} = \begin{cases} -\frac{3}{2} & \text{Singulett} \\ \frac{1}{2} & \text{Triplett} \end{cases}$$

läßt sich die Energieverschiebung (13.28) auch schreiben als

$$\Delta E_{nl}^{s,t} = J_{nl} - \frac{1}{2}(1 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)K_{nl} .\tag{13.29}$$

Wegen des Pauli-Prinzips ist die Energieverschiebung vom Spin-Zustand abhängig. Diese effektive Spin-Spin-Wechselwirkung ist jedoch rein elektrostatischer Natur. Auch  $K_{nl}$  ist positiv, da die antisymmetrische Ortsfunktion wegen der kleineren Elektron-Elektron-Wechselwirkung niedrigere Energie haben muß. Dies muß man natürlich formal nachprüfen (siehe Anmerkung).

**Anmerkung:** Setzt man in (13.28)

$$\begin{aligned}|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^{-1} &= \sum_{l'=0}^{\infty} P_{l'}(\cos \vartheta) \frac{\min(r_1, r_2)^{l'}}{\max(r_1, r_2)^{l'+1}} \quad \text{und} \\ P_{l'}(\cos \vartheta) &= \frac{4\pi}{2l'+1} \sum_{m=-l'}^{l'} Y_{l'm}(\Omega_1) Y_{l'm}^*(\Omega_2)\end{aligned}$$

ein, ergibt sich mit der Orthogonalitätsrelation für die Kugelflächenfunktionen

$$K_{nl} = \frac{e^2}{2l+1} \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_2) R_{10}(r_2) R_{nl}(r_1) \frac{\min(r_1, r_2)^l}{\max(r_1, r_2)^{l+1}} .$$

Da  $R_{n,n-1}$  keinen Knoten besitzt, folgt unmittelbar  $K_{n,n-1} > 0$ , für andere Werte von  $l$  kommt man durch explizite Berechnung zum gleichen Ergebnis.

### 13.2.2.3 Vergleich der $1s2s$ - und $1s2p$ -Zustände und Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Man kann den Haupteffekt der Coulomb-Abstoßung so interpretieren. Die  $2s$ - und  $2p$ -Elektronen spüren ein vom  $1s$ -Elektron abgeschirmtes Coulomb-Potential. Da das  $2s$ -Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern hat, ist für dieses die Abschirmung weniger wirksam als für ein  $2p$ -Elektron, also ist  $E_{1s2p} > E_{1s2s}$ . Die weitere Aufspaltung der  $1s2s$ - und  $1s2p$ -Niveaus kommt von der Austauschwechselwirkung (13.29), siehe Abb. 13.3. Die Triplett-Niveaus liegen wegen der Antisymmetrie der Ortswellenfunktionen und damit verringerten Coulomb-Abstoßung unterhalb der entsprechenden Singulett.

Durch die Spin-Bahn-Kopplung  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)/2$  werden die Parahelium-Niveaus nicht aufgespalten ( $2s+1 = 1$ ), die Orthohelium-Niveaus mit  $L \geq 1$  dagegen dreifach ( $2s+1 = 3$ ), z. B.:  $L = 1, J = 2, 1, 0$ . In Abb. 13.3 sind die Verschiebungen der Niveaus und in Abb. 13.4 das Termschema bis zu den  $4F$  Zuständen schematisch dargestellt. Wir verwenden die spektroskopische Notation  $^{2S+1}L_J$ , wo  $L$  der gesamte Bahndrehimpuls,  $S$  der gesamte Spin und  $J$  der Gesamtdrehimpuls sind. Die Aufspaltungen durch die Austauschwechselwirkung sind von  $O(10^{-1} \text{ eV})$  und durch die Spin-Bahn-Kopplung  $O(10^{-4} \text{ eV})$ .

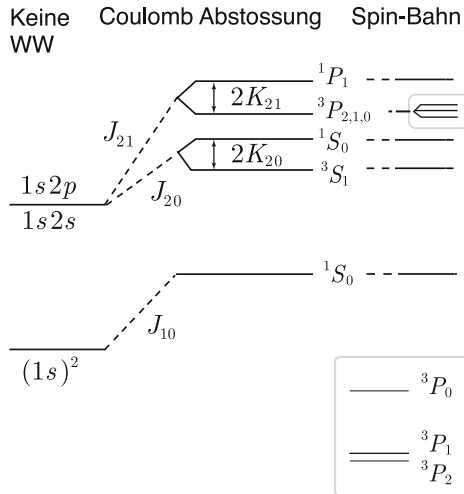
Die Energieniveaus von Helium, insbesondere die Abwesenheit eines Triplett  $1S$ -Zustandes waren im Rahmen der Bohrschen Theorie völlig unverständlich und konnten erst durch die Quantentheorie zusammen mit dem Pauli-Prinzip erklärt werden. In den Anfängen der Spektroskopie und Atomtheorie vermutete man, daß Helium ein Gemisch aus zwei Sorten von Heliumatomen wäre. Dies kam von der unterschiedlichen Aufspaltung (Singulett und Triplett) und der Tatsache, daß keine Strahlungsübergänge zwischen Para- und Orthohelium gefunden wurden. Die Triplettaufspaltung der Strahlungsübergänge innerhalb der Ortho-Zustände paßte besser in das Bild der Bohrschen Quantentheorie als die Singulettzustände, deshalb die Bezeichnung Ortho- und Para-. Im übernächsten Kapitel werden wir die Kopplung an das Strahlungsfeld  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  besprechen. Diese enthält den Spin nicht, daher gilt für elektrische Dipol- und Quadrupolübergänge ebenso wie magnetische Übergänge die Auswahlregel

$$\Delta S = 0 ,$$

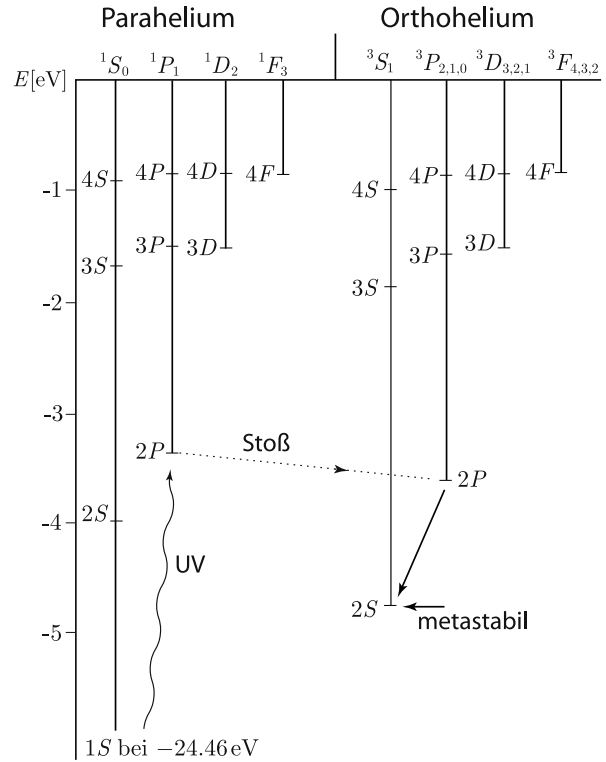
wo  $\Delta S = S_f - S_i$  die Differenz der Spinquantenzahlen nach ( $S_f$ ) und vor ( $S_i$ ) dem Übergang ist. Derartige Übergänge von Ortho- in Parahelium sind also nicht möglich, insbesondere ist der  $^3S_1$  Zustand (meta-)stabil. Auch die magnetische Kopplung des Spins an das Strahlungsfeld

$$-\mu_B \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i, t) ,$$





**Abb. 13.3.** Verschiebung der He-Niveaus auf Grund der Coulomb-Abstoßung und Spin-Bahn-Wechselwirkung (schematisch), Ausschnitt: Aufspaltung der  ${}^3P_{2,1,0}$ -Niveaus



**Abb. 13.4.** Energieniveaus von Helium, inklusive der Coulomb-Abstoßung der beiden Elektronen. Die Triplet  ${}^3P$ ,  ${}^3D$ ,  ${}^3F$  werden noch weiter in 3 Niveaus aufgespaltet

die eine Änderung von  $S$  zulassen würde, gibt in erster Ordnung keinen Beitrag, da Para- und Orthohelium-Zustände unterschiedliche räumliche Symmetrie haben und  $\mathbf{B}$  symmetrisch ist. Es wurde schon erwähnt, daß der  $(1s2s) {}^3S_1$ -Zustand metastabil ist. Wir wollen noch andeuten, welche weiteren Prozesse und höheren Übergänge geringerer Übergangswahrscheinlichkeit möglich sind. Orthohelium kann aus Parahelium durch Beschuß mit Elektronen entstehen. In der Atmosphäre ist wichtig, daß die Bestrahlung von Parahelium mit UV-Licht den Zustand  $(1s1s) {}^1S_0$  in  $(1s2p) {}^1P_1$  überführt (siehe Abb. 13.4). Stöße von  $(1s2p) {}^1P_1$ -Atomen können den Orthohelium-Zustand  $(1s2p) {}^3P$  geben. Dieser Zustand kann durch einen elektrischen Dipolübergang in das  $(1s2s) {}^3S_1$ -Niveau übergehen, denn die elektrischen Dipolübergänge sind nur durch die Auswahlregeln

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 ,$$

$$\Delta m = m_f - m_i = \begin{cases} 1 & \text{rechts-zirkular polarisiert} \\ 0 & \text{linear polarisiert} \\ -1 & \text{links-zirkular polarisiert} \end{cases}$$

eingeschränkt.

Das niedrigste Orthoniveau  $(1s2s) \ ^3S_1$  ist metastabil mit der Lebensdauer  $\tau = 10^4 \text{ sec}$ . Der Übergang in den Grundzustand erfolgt durch einen spinabhängigen, relativistischen magnetischen Dipolübergang<sup>6</sup>. Auch das  $(1s2s) \ ^1S_0$ -Niveau ist metastabil mit einer Lebensdauer  $\tau = 19.7 \text{ msec}$ , da kein elektrischer Dipolübergang nach  $(1s1s) \ ^1S_0$  möglich ist. Der wahrscheinlichste Zerfallsmechanismus besteht in der Emission von zwei Photonen<sup>7</sup>.

**Anmerkung zur Illustration der Austauschwechselwirkung:**

$$H = J - \frac{1}{2}K(1 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) = (J + K)|s\rangle\langle s| + (J - K)|t\rangle\langle t|.$$

Unter Außerachtlassen der unterschiedlichen räumlichen Wellenfunktionen sind die stationären Zustände

$$|s\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \frac{e^{-i\omega_s t}}{\sqrt{2}}, \quad \omega_s = (J + K)/\hbar,$$

$$|t\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \frac{e^{-i\omega_t t}}{\sqrt{2}}, \quad \omega_t = (J - K)/\hbar.$$

Ein allgemeiner Zustand folgt durch die Superposition

$$|\psi\rangle = a_s|s\rangle + a_t|t\rangle.$$

Nehmen wir  $a_s = a_t = 1/\sqrt{2}$ , so ergibt sich

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left( e^{-i\omega_s t} + e^{-i\omega_t t} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\downarrow\rangle + \left( -e^{-i\omega_s t} + e^{-i\omega_t t} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\uparrow\rangle \right\}$$

$$= e^{-i(\omega_s + \omega_t)t/2} \left( |\uparrow\downarrow\rangle \cos\left(\frac{\omega_t - \omega_s}{2}t\right) + i|\downarrow\uparrow\rangle \sin\left(\frac{\omega_t - \omega_s}{2}t\right) \right).$$

Im Zeitverlauf erfolgt ein Austausch der beiden Teilchen zwischen den beiden Spinzuständen  $|\uparrow\downarrow\rangle$  und  $|\downarrow\uparrow\rangle$  mit der Frequenz  $K/\hbar$ .

### 13.2.3 Variationsmethode

Die Grundzustandsenergie kann mit der Ritzschen Variationsmethode aus Abschn. 11.2 wesentlich genauer als mit der Störungstheorie berechnet werden. Bei dem Ansatz für die Wellenfunktion wollen wir der Tatsache Rechnung tragen, daß jedes der beiden Elektronen wegen der Abschirmung durch das andere effektiv eine geringere Ladungszahl  $Z^*$  sieht. Wir machen deshalb den Variationsansatz

$$|\psi\rangle = |100\rangle|100\rangle|0,0\rangle$$

$$\psi_{100}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left( \frac{Z^*}{a} \right)^{3/2} e^{-Z^*r/a} \quad (13.30)$$

<sup>6</sup> G. Feinberg, J. Sucher: Phys. Rev. Lett. **26**, 681 (1971); G. W. F. Drake: Phys. Rev. **A3**, 908 (1971)

<sup>7</sup> R. S. Van Dyck, Jr., C. E. Johnson, H. A. Shugart: Phys. Rev. **A4**, 1327 (1971); G. W. F. Drake, G. A. Victor, A. Dalgarno, Phys. Rev. **180**, 25 (1969)

mit dem Variationsparameter  $Z^*$ . Dieser ist so zu bestimmen, daß  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  minimal wird. Aus (13.19) folgt

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = 2E_0(Z^*) - 2\langle \psi | \frac{e^2(Z - Z^*)}{|\mathbf{x}_1|} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} | \psi \rangle. \quad (13.31)$$

Setzen wir

$$E_0(Z^*) = -\text{Ry } Z^{*2}, \quad (13.32a)$$

$$\langle 100 | \frac{e^2 Z^*}{|\mathbf{x}|} \frac{(Z - Z^*)}{Z^*} | 100 \rangle = 2 \text{Ry } Z^{*2} \frac{(Z - Z^*)}{Z^*}, \quad (13.32b)$$

$$\langle \psi | \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} | \psi \rangle = \text{Ry } \frac{5}{4} Z^* \quad (13.32c)$$

(siehe (13.25)) in (13.31) ein, so ergibt sich

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = -2 \text{Ry } (-Z^{*2} + 2Z^*Z - \frac{5}{8}Z^*). \quad (13.33)$$

Das Minimum von (13.33) ist bei

$$Z^* = Z - \frac{5}{16},$$

was eingesetzt in (13.33) für die Grundzustandsenergie

$$E_0 = -2(Z - \frac{5}{16})^2 \text{Ry} = \left[ -2Z^2 + \frac{5}{4}Z - 2\left(\frac{5}{16}\right)^2 \right] \text{Ry} \quad (13.34)$$

ergibt. Die beiden ersten Terme fallen mit der Störungstheorie 1. Ordnung zusammen, der dritte Term gibt demgegenüber eine Absenkung.

Für  $Z = 2$  (He) ist  $E_0 = -5.7 \text{Ry} = -77.48 \text{eV}$ , eine wesentliche Verbesserung gegenüber der ersten Ordnung Störungstheorie (13.27a,b). Für  $\text{H}^-$  ist das Resultat jedoch noch qualitativ falsch, denn  $-0.945 \text{Ry} > -1 \text{Ry}$ , d. h.  $\text{H}^-$  wäre instabil gegen den Zerfall  $\text{H}^- \rightarrow \text{H} + \text{e}^-$ ; tatsächlich ist jedoch  $\text{H}^-$  gerade noch stabil. Übrigens läßt sich im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik exakt beweisen, daß  $\text{H}^{--}$  instabil und  $\text{H}^-$  stabil ist.

Zur Verbesserung der Variationsrechnung muß man auch die Abhängigkeit der Wellenfunktion vom Abstand der beiden Teilchen berücksichtigen. Solche Rechnungen wurden mit einer großen Zahl von Variationsparametern ( $\sim 200$ ) mit phantastischer Genauigkeit durchgeführt<sup>8</sup>. Es ist dann auch notwendig, die Kernbewegung zu berücksichtigen. Nach Transformation in das Schwerpunktsystem wird die Elektronenmasse durch die reduzierte Masse ersetzt ( $\mu = Mm/(M + m)$ ), und es tritt ein Term  $(1/M)\mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2$  auf, in dem  $M$  die Kernmasse ist. Mit zunehmender Elektronenzahl würde die Anzahl der Variationsparameter immer größer werden, und es erweist sich als zweckmäßig, stattdessen Methoden zu verwenden, bei denen der Einfluß der übrigen Elektronen auf ein bestimmtes Elektron durch ein mittleres Feld (Potential) dargestellt wird.

<sup>8</sup> H. A. Bethe, R. Jackiw: *Intermediate Quantum Mechanics*, Lecture Notes in Physics (Benjamin, New York 1958)

### 13.3 Hartree- und Hartree-Fock-Näherung (Selbstkonsistente Felder)

Nun behandeln wir noch die Grundzüge der allgemeinen Theorie von eventuell ionisierten Atomen mit  $N$  Elektronen und der Kernladungszahl  $Z$ . Der Kern wird als fest angenommen, dann ist der Hamilton-Operator

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}, \quad (13.35)$$

und die zugehörige zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für die  $N$ -Elektron-Wellenfunktion  $\psi(1, \dots, N)$

$$H\psi(1, \dots, N) = E\psi(1, \dots, N). \quad (13.36)$$

Nach unserer Erfahrung mit dem Heliumatom ist eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für mehr als zwei Elektronen aussichtslos. Am einfachsten sind noch die Verhältnisse in den wasserstoffähnlichen Atomen, nämlich Anregungen von Li, Na, ... oder hochangeregte Zustände (Rydberg-Zustände). Ein derartiges Elektron bewegt sich wegen der Abschirmung durch die anderen Elektronen effektiv im Coulomb-Feld mit Ladungszahl 1. Die Korrekturen von der Ausdehnung der abschirmenden Elektronenwolke führen dazu, daß in (6.24') für die Wasserstoffniveaus  $n$  durch  $n + \Delta_l$  ersetzt wird, wo  $\Delta_l$  nur von  $l$ , aber nicht von  $n$  abhängt. Wir wollen auf diesen, in den Anfängen der Atomphysik wichtigen Spezialfall nicht weiter eingehen und nun die Methode des selbstkonsistenten Feldes also die Hartree- und Hartree-Fock-Näherung besprechen.

Hier geht man von der Vorstellung aus, daß ein beliebiges Elektron des Atoms neben dem Kernpotential effektiv ein zusätzliches Potential durch die übrigen Elektronen verspürt, so daß jedes der Elektronen durch eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung beschrieben werden kann. Das Potential in diesen Schrödinger-Gleichungen hängt von den Wellenfunktionen der übrigen Elektronen ab und muß selbstkonsistent bestimmt werden. In der Hartree-Näherung wird die Wellenfunktion durch das Produkt von Einteilchenwellenfunktionen angesetzt. Die Wellenfunktion ist nicht antisymmetrisch. Dem Pauli-Verbot wird insoweit Rechnung getragen als alle Faktoren voneinander verschieden sind. In der Hartree-Fock-Näherung ist die Wellenfunktion eine Slater-Determinante.

#### 13.3.1 Hartree-Näherung

Hier macht man für die Wellenfunktion den Produktansatz

$$\psi(1, \dots, N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_N(N), \quad (13.37a)$$

wobei die Einteilchenwellenfunktionen

$$\varphi_i(i) = \varphi_i(\mathbf{x}_i)\chi_i(m_{s_i}) \quad (13.37b)$$

Produkt von Orts- und Spinzustand sind. Der Zustand (13.37a) ist nicht antisymmetrisch. Um das Pauli-Verbot wenigstens teilweise zu berücksichtigen, müssen die Einteilchenzustände verschieden und orthogonal sein. Nun bestimmen wir die Wellenfunktionen mittels des Ritzschen Variationsprinzips, wobei wir die Normierungen

$$\int d^3x |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 = 1 \quad (13.38)$$

als Nebenbedingungen mit Lagrange-Parameter  $\varepsilon_i$  berücksichtigen. Wir haben dann

$$\langle \tilde{H} \rangle = \langle H \rangle - \sum_i \varepsilon_i \left( \int d^3x |\varphi_i(x)|^2 - 1 \right) \quad (13.39)$$

zu minimalisieren, wobei der Mittelwert mit dem Hartree-Zustand (13.37a) gebildet wird. Wir suchen hier den stationären Zustand nicht nur unter Variation von Parametern, sondern der Einteilchenwellenfunktionen. Also müssen wir die Funktionalableitung  $\delta/\delta\varphi_i(x)$  von (13.39) bilden.

Wir erinnern an die Definition der Funktionalableitung

$$\frac{\delta G[\varphi_i(x')]}{\delta \varphi_j(x)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{G[\varphi_i(x') + \varepsilon \delta_{ij} \delta(x' - x)] - G[\varphi_i(x')]}{\varepsilon} \quad (13.40)$$

mit dem wichtigen Spezialfall

$$\frac{\delta \varphi_i(x')}{\delta \varphi_j(x)} = \delta(x' - x) \delta_{ij} . \quad (13.41)$$

In (13.40) bedeutet  $G[\varphi_i(x')]$  ein Funktional der Funktionen  $\varphi_i$   $i = 1, \dots, N$ ; z. B.  $\int dx' F(\varphi_1(x'), \dots, \varphi_N(x'))$ .

Setzen wir den Hamilton-Operator und die Wellenfunktion aus (13.35) und (13.37a) in (13.39) ein, finden wir zunächst

$$\begin{aligned} \langle \tilde{H} \rangle = \sum_i \left\{ \int d^3x \left[ \varphi_i^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|} - \varepsilon_i \right) \varphi_i(\mathbf{x}) \right] + \varepsilon_i \right\} \\ + \sum_{i>j} \int d^3x \int d^3y \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j^*(\mathbf{y}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \varphi_i(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{y}) . \end{aligned} \quad (13.42)$$

Nun können wir leicht die Funktionalableitung nach  $\varphi_i^*(\mathbf{x})$  bilden. Das ergibt die *Hartree-Gleichungen* für die Wellenfunktion  $\varphi_i$ :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(\mathbf{x}_i) \right) \varphi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) , \quad \text{wo} \quad (13.43)$$

$$V_i(\mathbf{x}_i) = \sum_{j \neq i} \int d^3 x_j \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} |\varphi_j(\mathbf{x}_j)|^2. \quad (13.44)$$

Gleichung (13.43) ist leicht interpretierbar und hätte auch ohne Variationsrechnung erraten werden können. Die beiden ersten Terme sind die kinetische Energie und das Kernpotential, und der dritte Term ist das elektrostatische Potential von der Ladungsverteilung der übrigen Elektronen. Die Hartree-Gleichung für  $\varphi_i$  enthält im Potential alle übrigen Wellenfunktionen. Diese nichtlinearen Gleichungen können für Atome nur numerisch selbstkonsistent gelöst werden, d. h. man geht von Funktionen  $\varphi_1 \dots \varphi_N$  aus, bestimmt die  $V_i$  nach (13.44) und löst dann (13.43). Mit den neuen Wellenfunktionen berechnet man wieder die  $V_i$  und führt diese Iteration so lange fort, bis sich keine Änderung mehr ergibt. (Nur für translationsinvariante Probleme ist die Hartree-Näherung trivial.) Eine Vereinfachung der Lösung der Hartree-Gleichungen ergibt sich, wenn man  $V_i(\mathbf{x})$  durch das kugelsymmetrische Potential

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega_i V_i(\mathbf{x}_i)$$

nähert mit dem sphärischen Winkelement  $d\Omega_i$ .

Die Konstanten  $\varepsilon_i$  traten als Lagrange-Parameter in (13.39) auf; in den Hartree-Gleichungen haben sie die Funktion von Einteilchenenergieeigenwerten. Was ist ihre physikalische Bedeutung?

Multiplizieren wir (13.43) mit  $\varphi_i^*$  und integrieren wir über  $x$ , so ergibt sich

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & \int d^3 x \left( \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \varphi_i(\mathbf{x})|^2 - \frac{Ze^2}{r} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 \right) \\ & + \sum_{j \neq i} \int d^3 x \int d^3 y |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{y})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}. \end{aligned} \quad (13.45)$$

Da  $\varepsilon_i$  gerade aus den Termen aus  $\langle H \rangle$  (siehe (13.42)) besteht, die  $\varphi_i$  enthalten, bedeutet  $-\varepsilon_i$  die Ionisierungsenergie unter der Näherungsannahme, daß sich bei Herausnahme des Elektrons in  $\varphi_i$  die übrigen Zustände nicht ändern. Unter Verwendung von (13.42), (13.43) und (13.44) findet man noch für die Gesamtenergie

$$E \equiv \langle H \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i < j} \int d^3 x d^3 y \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{y})|^2. \quad (13.46)$$

### 13.3.2 Hartree-Fock-Näherung

Bei der Hartree-Fock-Näherung wird die Wellenfunktion inklusive des Spins als Slater-Determinante von Einteilchenwellenfunktionen – Orbitalen – angesetzt

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (13.47)$$

wo die  $\varphi_i$  wieder von der Form (13.37b) und normiert sind. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators (13.35) im Zustand (13.47) lautet

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_i \int d^3x \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \varphi_i(\mathbf{x})|^2 - \frac{Ze^2}{r} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int d^3x d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{x}')|^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{ij} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \int d^3x d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (13.48)$$

**Anmerkung:** Um (13.48) zu zeigen, betrachten wir zuerst den Erwartungswert der kinetischen Energie

$$\left( \psi, \left( - \sum_{k=1}^N \nabla_k^2 \right) \psi \right) = - \sum_{i=1}^N (\varphi_i, \nabla^2 \varphi_i) = \sum_{i=1}^N \int d^3x |\nabla \varphi_i(\mathbf{x})|^2, \quad (13.49)$$

wobei wir benützen, daß (13.47)  $N!$  aufeinander orthogonale Terme enthält und deshalb der Beitrag mit der Wellenfunktion  $\varphi_i$   $N!$  mal in (13.49) auftritt. Ebenso sehen wir

$$\left( \psi, \sum_{k=1}^N \frac{1}{|\mathbf{x}_k|} \psi \right) = \sum_{i=1}^N \int d^3x \frac{1}{|\mathbf{x}|} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2. \quad (13.50)$$

Nach den Erwartungswerten der Einteilchenoperatoren berechnen wir den Erwartungswert der Coulomb-Wechselwirkung, also eines Zweiteilchenoperators. Betrachten wir etwa einen Beitrag  $1/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$  und einen Term in (13.47), der von  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  mit Argument 1 oder 2 abhängt

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)) \dots \quad (13.51)$$

Die Punkte weisen auf die übrigen Faktoren hin. Der Beitrag von (13.51) zum Erwartungswert von  $1/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$  ist

$$\frac{1}{N!} \left( \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2), \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)) \right). \quad (13.52)$$

Nun kommt jedes Wellenfunktionspaar wie  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  genau  $N!/2$  mal in (13.47) vor, so daß der Erwartungswert insgesamt durch

$$\left( \psi, \sum_{k>l} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \psi \right) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3x d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \times \left( |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{x}')|^2 - \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}) \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right) \quad (13.53)$$

gegeben ist. Das Kronecker-Delta kommt vom Spin-Skalarprodukt der gemischten Terme in (13.52). Damit ist (13.48) gezeigt.

Verwenden wir wieder das Ritzsche Variationsverfahren mit den Nebenbedingungen (13.38), so ergibt sich als Stationariätsbedingung durch Ableitung von (13.48) nach  $\varphi_i^*$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_i(\mathbf{x}) + \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \times \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{x}') \left[ \varphi_j(\mathbf{x}') \varphi_i(\mathbf{x}) - \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right] = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}) . \quad (13.54)$$

Dies sind die *Hartree-Fock-Gleichungen*. Die Hartree-Fock-Gleichung für  $\varphi_i$  unterscheidet sich von der Hartree-Gleichung um den Term

$$\int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \left( |\varphi_i(\mathbf{x}')|^2 \varphi_i(\mathbf{x}) - \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right) = - \sum_{j \neq i} \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} . \quad (13.55)$$

Die ersten drei Terme in (13.54) exklusive  $j = i$  können wie in der Hartree-Gleichung als Hamilton-Operator eines Elektrons in dem durch die Ladung der übrigen abgeschirmten Coulomb-Potential interpretiert werden. Der vierte Term ist der *Austauschterm*. Dies ist ein nichtlokaler Term, da hier  $\varphi_i$  mit Argument  $\mathbf{x}' \neq \mathbf{x}$  auftritt. Der Austauschterm ist nur für  $m_{s_i} = m_{s_j}$  von Null verschieden. Dann ist der Ausdruck in der eckigen Klammer von (13.54) die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß sich  $i$  und  $j$  an den Orten  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{x}'$  befinden.

**Anmerkung:** Man sieht leicht, daß die Hartree-Fock-Zustände orthogonal sind: Der Zustand  $\varphi_i(\mathbf{x}_i) \chi_i(m_{s_i})$  ist orthogonal zu allen Zuständen mit  $m_{s_j} \neq m_{s_i}$ . Die Ortswellenfunktionen  $\varphi_j$  mit  $m_{s_j} = m_{s_i}$  genügen alle einer Schrödinger-Gleichung mit ein und demselben Potential:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x) \right) \varphi_i(x) + \int dx' u(x, x') \varphi_i(x') = \varepsilon_i \varphi_i(x) , \quad \text{wo}$$

$$u(x, x') = \sum_j \varphi_j^*(x') \frac{-e^2}{|x - x'|} \varphi_j(x) = u(x', x)^* .$$

Bildet man  $\int dx \varphi_j^*(x)$ , ergibt sich



$$\left( \varphi_j, \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x) \right) \varphi_i \right) + \int dx \int dx' u(x, x') \varphi_j(x) \varphi_i(x') = \varepsilon_i (\varphi_j, \varphi_i) .$$

Subtrahiert man davon die Gleichung, in der  $i \leftrightarrow j$  vertauscht sind, und benützt die Hermitizität, dann folgt  $(\varphi_i, \varphi_j) = 0$  für  $\varepsilon_i \neq \varepsilon_j$ . Für entartete Eigenwerte kann man orthogonalisieren, so daß schließlich folgt

$$(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij} . \quad (13.56)$$

Wir zeigen noch, daß auch in der Hartree-Fock-Theorie  $-\varepsilon_i$  die Ionisierungsenergie ist. Dazu bilden wir das Skalarprodukt von  $\varphi_i$  mit der rechten und linken Seite von (13.54)

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & \int d^3x \left( \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{Ze^2}{r} |\varphi_i|^2 \right) + \int d^3x d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_i^*(\mathbf{x}) \\ & \times \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{x}') \left[ \varphi_j(\mathbf{x}') \varphi_i(\mathbf{x}) - \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right] . \end{aligned} \quad (13.57)$$

Das sind gerade die Terme in  $\langle H \rangle$  von (13.48), die die Wellenfunktion  $\varphi_i$  enthalten. Also ist  $-\varepsilon_i$  die Energie, die nötig ist, um ein Teilchen im Zustand  $\varphi_i$  zu entfernen<sup>9</sup>, vorausgesetzt, daß sich dabei die übrigen Wellenfunktionen nicht ändern. Dies ist umso besser erfüllt, je größer die Teilchenzahl ist. Entsprechendes galt für das  $\varepsilon_i$  in der Hartree-Theorie. Die Hartree-Fock-Gleichungen ergeben gegenüber den Hartree-Gleichungen eine Verbesserung von 10 bis 20%. Der Austauschterm senkt die Energie ab.

## 13.4 Thomas-Fermi-Methode

Für Atome mit vielen Elektronen ist die Berechnung der Hartree- oder Hartree-Fock-Wellenfunktionen sehr aufwendig. Andererseits ergibt sich aus physikalischen Überlegungen eine Vereinfachung. Wegen der Vielzahl der Elektronen spürt jedes ein und dasselbe zeitlich konstante, effektive Potential durch die übrigen Elektronen und den Kern. Des weiteren sind die meisten Elektronen in hochenergetischen Zuständen, d. h. mit großer Hauptquantenzahl, so daß die Wellenlänge klein ist und das Potential seinen Wert über eine Wellenlänge nur wenig ändert. Wir können dann eine halbklassische Näherung verwenden und annehmen, daß innerhalb von Volumenelementen, in denen das Potential nahezu konstant ist, viele Elektronen sind, deren Zustände lokal ebene Wellen sind und deren Verteilung auf Grund der Ergebnisse für freie Fermionen (13.17) bestimmt werden kann.

Wir gehen vom Hartree-Potential  $V_i(\mathbf{x})$ , Gl. (13.44), aus und können wegen der großen Zahl von Elektronen in der Summe auch den Zustand  $\varphi_i(\mathbf{x})$  einschließen. Dann wirkt auf alle Elektronen ein und dasselbe Potential.

<sup>9</sup> *Koopmans-Theorem*, T. H. Koopmans *Physica* **1**, 104 (1933)

$$V(\mathbf{x}) = \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \sum_j \varrho_j(\mathbf{x}') - \frac{Ze^2}{r}, \text{ d. h.} \quad (13.58a)$$

$$V(\mathbf{x}) = \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} n(\mathbf{x}') - \frac{Ze^2}{r}; \quad (13.58b)$$

dabei ist  $\varrho_j(\mathbf{x}) = |\varphi_j(\mathbf{x})|^2$  die Wahrscheinlichkeitsdichte des  $j$ -ten Elektrons und  $n(\mathbf{x}) = \sum_j \varrho_j(\mathbf{x})$  die Teilchenzahldichte am Ort  $\mathbf{x}$ .

Lokal sind die Zustände halbklassische ebene Wellen  $e^{i\mathbf{p}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{x}/\hbar}$ , wobei  $\hbar/|\mathbf{p}(\mathbf{x})|$  klein im Vergleich zur räumlichen Variation von  $V(\mathbf{x})$  ist, abgesehen von der Umgebung der klassischen Umkehrpunkte. Der Zusammenhang zwischen Energie und lokalem Impuls ist

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2(\mathbf{x})}{2m} + V(\mathbf{x}). \quad (13.59)$$

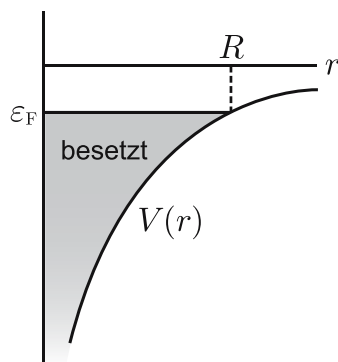
An jeder Stelle  $\mathbf{x}$  werden die Zustände mit lokalem Impuls zwischen 0 und einem Maximalwert  $|\mathbf{p}_F(\mathbf{x})|$  besetzt. Wenn wir die Energie des höchst besetzten Zustandes mit  $\varepsilon_F$  (Fermi-Energie) bezeichnen, so gilt für den lokalen Fermi-Impuls

$$|p_F(\mathbf{x})| = (2m(\varepsilon_F - V(\mathbf{x})))^{1/2}. \quad (13.60)$$

Daraus ergibt sich für die Teilchenzahldichte am Ort  $\mathbf{x}$  nach (13.17)

$$n(\mathbf{x}) = \frac{p_F^3(\mathbf{x})}{3\pi^2\hbar^3}. \quad (13.61)$$

Als nächstes bestimmen wir  $\varepsilon_F$ . Der Atomradius  $R$  ergibt sich aus der Bedingung  $V(R) = \varepsilon_F$ . Nun schirmen in einem neutralen Atom die Elektronen die Kernladung ab und es muß  $V(r) = 0$  für  $r > R$  gelten (Abb. 13.5). Daraus folgt  $\varepsilon_F = 0$ . (Für ein Ion ist  $V(r) = -(Z - N)e^2/r$  für  $r > R$ .)



**Abb. 13.5.** Effektives Potential, Fermi-Energie und besetzte Zustände

Im weiteren betrachten wir nur neutrale Atome. Setzen wir  $\varepsilon_F = 0$  in (13.60) und (13.61) ein, ergibt sich

$$n(\mathbf{x}) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3}(-2mV(\mathbf{x}))^{3/2}. \quad (13.62)$$

Die Dichte oder das Potential müssen nun selbstkonsistent aus der Integralgleichung (13.58b) in Verein mit (13.62) bestimmt werden. Stattdessen leiten wir durch Anwendung des Operators  $\nabla^2$  auf (13.58b) die Poisson-Gleichung

$$\Delta V(\mathbf{x}) = -4\pi e^2 n(\mathbf{x}) + 4\pi Z e^2 \delta^{(3)}(\mathbf{x}) \quad (13.63)$$

ab, die zusammen mit (13.62)  $n(\mathbf{x})$  bzw.  $V(\mathbf{x})$  liefert. Wegen der Radialsymmetrie ergibt sich für endliche  $r$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} (-V(r)) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3} [-2mV(r)]^{3/2}. \quad (13.63')$$

Da  $V(r)$  bei kleinen Abständen in das Kernpotential übergehen muß, ergibt sich die Randbedingung

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (13.64)$$

Deshalb führen wir die Substitution

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi(x) \quad \text{mit} \quad (13.65)$$

$$r = \frac{bx}{Z^{1/3}}, \quad b = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} a = 0.885a \quad (13.66)$$

und  $a = \hbar^2/me^2$  dem Bohrschen Radius ein. Wir erhalten die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = x^{-1/2} \chi^{3/2}(x) \quad (13.67)$$

mit den Randbedingungen  $\chi(0) = 1$ ,  $\chi(\infty) = 0$ . Die numerische Lösung von (13.67) ergibt (Abb. 13.6)

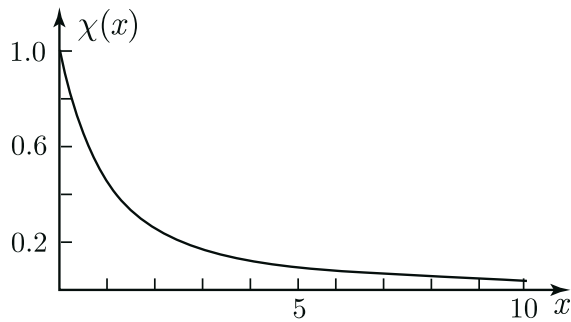
$$\chi(x) = \begin{cases} 1 - 1.59x & x \rightarrow 0 \\ \frac{144}{x^3} & x \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (13.68)$$

Die Dichte  $n(\mathbf{x})$  ergibt sich aus (13.62) und (13.66)

$$n(\mathbf{x}) = \frac{(2mZe^2)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \left( \frac{1}{r} \chi \left( \frac{r}{Z^{-1/3}b} \right) \right)^{3/2}. \quad (13.69)$$

Für kleine Abstände ist das Potential

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + 1.8 Z^{4/3} \frac{e^2}{a}. \quad (13.70)$$

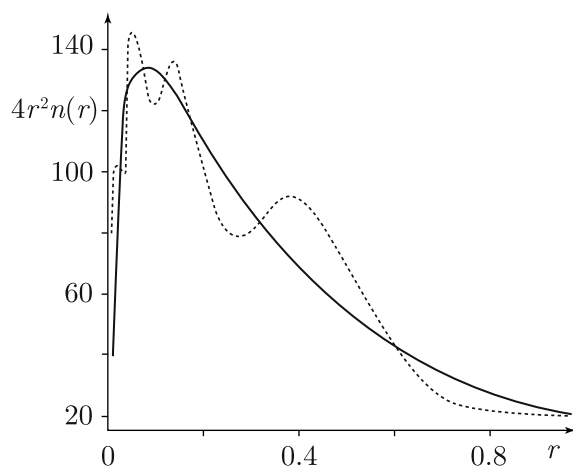


**Abb. 13.6.** Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung für neutrale Atome

Die Ausdehnung des Atoms ist unendlich, ein offensichtlich unphysikalischer Zug. Die Gestalt von  $V(r)$  und  $n(r)$  ist für alle Atome gleich, denn  $\chi$  ist eine universelle Funktion. Die typische Längenskala ist  $\sim Z^{-1/3}$ . Die numerische Lösung zeigt, daß die Hälfte der Elektronen innerhalb des Radius  $1.33 aZ^{-1/3}$  ist.

Wir können jetzt die Gültigkeit der Thomas-Fermi-Näherung abschätzen. Der Radius ist  $\sim Z^{-1/3}$  und nimmt mit wachsendem  $Z$  ab. Das Potential an einer festen Stelle ist proportional zu  $Z^{4/3}$  und deshalb nach (13.60) die typische Wellenlänge  $\sim Z^{-2/3}$ . Die charakteristische Länge, über die sich das Potential wesentlich ändert, ist  $\sim Z^{-1/3}$ . Somit ist das Verhältnis der beiden letzten Größen  $Z^{-1/3}$ . Dieses Verhältnis wird umso kleiner, je größer  $Z$  ist. In diesem Grenzfall wird auch die statistische Behandlung als freies Elektrogas besser gerechtfertigt. Die Thomas-Fermi-Theorie wird exakt im Limes  $Z \rightarrow \infty$ <sup>10</sup>.

Die radiale Verteilungsfunktion für die Thomas-Fermi-Näherung  $D(r) = 4r^2n(r)$  ist in Abb. 13.7 dargestellt und mit der Hartree-Näherung verglichen.



**Abb. 13.7.** Radiale Verteilungsfunktion  $4r^2n(r)$  für Quecksilber Hg (—): Thomas-Fermi, (- - -): Hartree

Die Gesamt-Energie des Thomas-Fermi-Atoms ist gegeben durch  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = 1/2 E_{\text{pot}}$ , wobei das Virialtheorem benutzt wurde. Die potentielle Energie setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

<sup>10</sup> E. Lieb, B. Simon: Adv. Math. **23**, 22 (1977)

$$E_{\text{pot}} = -Ze^2 \int d^3x \frac{n(\mathbf{x})}{r} + \frac{1}{2}e^2 \iint d^3x d^3x' \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|};$$

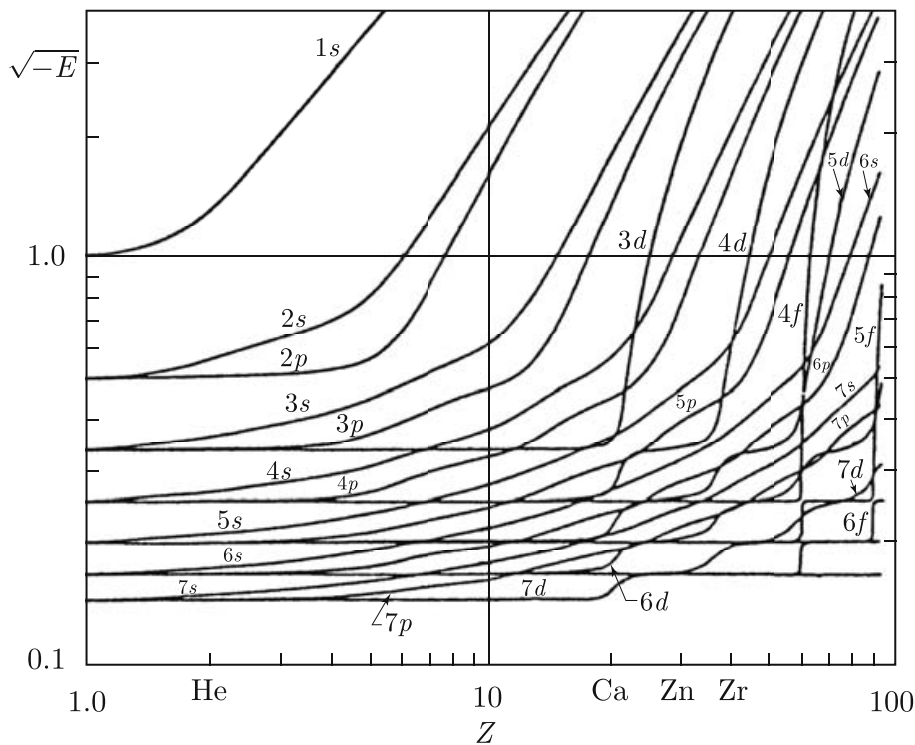
wegen  $\int d^3x n(\mathbf{x}) = Z$  findet man die Proportionalität  $E \sim E_{\text{pot}} \sim -Z^{7/3}$ . Die numerische Rechnung liefert  $E = -20.8 Z^{7/3}$  eV.

Die Thomas-Fermi-Theorie hat folgende Schwächen. Sie ist ungenau für kleine  $r$ , da dort die Variation des Potentials zu stark wird. Sie ist auch ungenau für große Abstände, da dort die Wellenlänge nicht mehr klein ist, weil der Abstand von Energie zu Potential gegen Null geht. Außerdem wird die Dichte klein, und die statistische Behandlung wird ungerechtfertigt. Dies ist der Ursprung des unphysikalischen unendlich großen Atomradius. Die meisten Elektronen liegen jedoch im Bereich  $a/Z < r < a$  und in diesem Bereich ist die Thomas-Fermi-Theorie brauchbar.

Man kann auch Austausch-Effekte in die Thomas-Fermi-Theorie einbauen, dann ergibt sich die *Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung*<sup>11</sup>

$$\chi'' = x \left( \sqrt{\frac{\chi}{x}} + \beta \right)^3 \quad \text{mit} \quad (13.71)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{b}{aZ^{4/3}}} \frac{1}{\pi\sqrt{2}} = 0.2118 Z^{-2/3}.$$



**Abb. 13.8.** 1-Elektron-Energieniveaus im modifizierten Thomas-Fermi-Dirac-Potential<sup>12</sup>

<sup>11</sup> H.A. Bethe, R. Jackiw: *Intermediate Quantum Mechanics*, Lecture Notes in Physics (Benjamin, New York 1958)

<sup>12</sup> R. Latter: *Phys. Rev.* **99**, 510 (1955)

Für  $Z \rightarrow \infty$  ist sie identisch mit der Thomas-Fermi-Gleichung. Die Lösungen von (13.71) sind nicht mehr universell, sondern hängen von  $Z$  ab. Wir erwähnen noch eine Berechnung der 1-Elektron-Zustände als Funktion von  $Z$  für das Thomas-Fermi-(Dirac)-Potential<sup>12</sup> Die Energie der Orbitale für das Thomas-Fermi-Dirac-Potential ist als Funktion von  $Z$  in Abb. 13.8 dargestellt. Diese Theorie zeigt die Auffüllung der Energieniveaus mit wachsendem  $Z$  in der Reihenfolge  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d$ . Man sieht auch die näherungsweise Entartung von  $4s$  und  $3d$  im Bereich von  $20 < Z < 30$  (Eisenreihe). Die Besetzung geht zwischen  $Z = 31$  (Ga) und  $Z = 36$  (Kr) weiter mit der  $4p$ -Schale. Dann folgt die  $5s$ -Schale und die  $4d$ -Schale. Hier würde für das Thomas-Fermi-Potential ab  $Z = 39$  zuerst die  $5p$ -Schale aufgefüllt werden.

### 13.5 Atomaufbau und Hundzsche Regeln

Das effektive Potential der Hartree- und Hartree-Fock-Gleichungen ist kein  $1/r$ -Potential. In guter erster Näherung kann das Potential jedoch als kugelsymmetrisch angenommen werden. Die Energieeigenwerte  $\varepsilon_{nl}$  hängen nun von  $l$  ab und die Eielektronwellenfunktionen sind

$$\varphi_i = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)\chi(m_s), \tag{13.72}$$

$$\chi(m_s) = \chi_{\pm},$$

wobei  $R_{nl}$  aus den Hartree- bzw. Hartree-Fock-Gleichungen zu bestimmen ist. Die Eigenfunktionen mit Drehimpuls  $l$  werden mit ansteigender Energie durch  $n$  ( $n = l + 1, l + 2, \dots$ ) numeriert (Abb. 13.9).

	$l$	0	1	2
$n$				
3		—	—	—
2		—	—	
1		—		

**Tabelle 13.3.** Entartungsgrad der ersten Schalen

$l$	$s, 0$	$p, 1$	$d, 2$	$f, 3$
Entartung	2	6	10	14

**Abb. 13.9.** Numerierung der Energieniveaus

Zu einem festen Paar von  $n$  und  $l$  gibt es  $(2S + 1)(2l + 1) = 2(2l + 1)$  verschiedene Zustände (Orbitale) (Tabelle 13.3). Die Menge dieser  $2(2l + 1)$  Eielektronenzustände nennt man eine Schale. (Bezeichnung:  $(n, l)$ , wobei man wie beim Wasserstoffatom für  $l = 0, 1, 2, \dots$  die Symbole  $s, p, d, \dots$  benutzt.) So hat z. B. die  $1s$ -Schale 2 Zustände, die  $2p$ -Schale 6 Zustände, usw.

Durch sukzessives Auffüllen der Orbitale in aufeinanderfolgenden Schalen erhält man alle Elemente des *Periodensystems*. Siehe Seite 419. Der Elektronenzustand eines Atoms wird durch Angabe der besetzten Orbitale, oder wie man auch sagt, durch die *Konfiguration* charakterisiert. Z. B. sind in Kohlenstoff C  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  zwei Elektronen in der 1s-Schale, 2 in der 2s- und 2 in der 2p-Schale. Die Konfigurationen der leichtesten Elemente sind

H	$1s$
He	$(1s)^2$
Li	$(1s)^2 2s$
Be	$(1s)^2 (2s)^2$
B	$(1s)^2 (2s)^2 2p$ .

Für gegebenes  $n$  werden nacheinander  $s, p, \dots$  Orbitale aufgefüllt. Je kleiner  $l$  ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeitsdichte am Kern und umso weniger merkt das betreffende Elektron von der Abschirmung durch die anderen Elektronen. Im weiteren geben wir die Orbitale der inneren, gefüllten Schalen nicht mehr an. In Fortsetzung der oben begonnenen Konfigurationen des Periodensystems überspringen wir die Elemente Kohlenstoff C bis Fluor F, bei denen die 2p-Schale sukzessive aufgefüllt wird. Mit Neon wird die 2p-Schale abgeschlossen: Ne  $(2p)^6$ .

Von Natrium Na bis Argon Ar werden analog zu 2s und 2p die 3s- und 3p-Schalen aufgefüllt. Im weiteren Verlauf wird jedoch nicht mit der 3d-Schale begonnen, sondern bei Kalium K folgt zuerst ein 4s-Elektron und das Periodensystem setzt sich in folgender Weise fort ( $E_{4s} \approx E_{3d}$ ):

K	$4s$
Ca	$(4s)^2$
Sc	$(4s)^2 3d$ .

Mit den Übergangsmetallen der IV. Reihe wird von Scandium Sc bis Zink Zn die 3d-Schale besetzt. Nachdem nun alle Orbitale mit  $n = 3$  verbraucht sind, geht es weiter mit der 4p-Schale. Die entsprechenden Elemente sind den im Periodensystem darüberstehenden 3p-Elementen chemisch ähnlich.

Die V. Reihe des Periodensystems wird analog aufgefüllt, d. h. die 4f-Zustände bleiben zunächst leer.

Die VI. Reihe beginnt mit Cs  $6s$ , Ba  $6s^2$ , La  $6s^2 5d$ , wird dann jedoch nicht mit der Ausbildung der 5d-Schale fortgeführt, sondern die 4f-Schale wird nun sukzessive aufgebaut. Das erste Element nach Lanthan ist Ce  $6s^2 5d 4f$ . Nachdem der Auffüllungsprozeß mit Lu  $6s^2 5d 4f^{14}$  beendet ist, werden in der Folge ab Hf  $6s^2 5d^2 4f^{14}$  die Übergangsmetalle der 5d-Schale gebildet.

Der Aufbau der VII. Reihe entspricht dem der VI. Nach Aktinium Ac  $7s^2 6d$  wird ab Protactinium Pa  $6d 5f^2$  die 5f-Schale konkurrierend mit 6d aufgefüllt.



Die Elemente, bei denen  $d$ - oder  $f$ -Schalen besetzt werden, nennt man *Übergangselemente*. Die Elemente, bei denen die  $d$ -Schalen aufgefüllt werden, nennt man *Übergangsmetalle* ( $3d$ -Eisengruppe,  $4d$ -Palladiumgruppe und  $5d$ -Platingruppe).

Die Elemente auf Lanthan folgend sind die Lanthanoide oder seltenen Erden, diejenigen auf Actinium folgend die Actinoide. Wir bemerken noch, daß bei den seltenen Erden Gd und Tb wieder ein  $5d$ -Orbital besetzt wird. Wichtig ist, daß das chemische Verhalten der Übergangselemente durch die äußersten  $s$ -Elektronen bestimmt wird. Dies hat z. B. zur Folge, daß die seltenen Erden chemisch eng verwandt sind und in Kristallen leicht gegeneinander substituierbar sind. Generell wird das chemische Verhalten durch die äußeren Elektronen bestimmt und ist deshalb bei Elementen in derselben Spalte des Periodensystems ähnlich.

Wir besprechen noch das *Ionisierungspotential*, das ist die Bindungsenergie des am schwächsten gebundenen Elektrons.

Atome mit einem  $s$ -Elektron außerhalb geschlossener Schalen haben die niedrigste Bindungsenergie (H, Li, Na, ...). Das zweite  $s$ -Elektron wird stärker gebunden (He, Be, Mg, ...) wegen der höheren Kernladung. Das nächste Elektron besetzt die sonst leere  $p$ -Schale, was mit einem Abfall der Bindungsenergie (B, Al) einhergeht. Mit zunehmendem Ausbau der  $p$ -Schale wächst zunächst die Bindungsenergie wieder an, bis es beim vierten Elektron, das der halb gefüllten Schale hinzugefügt werden muß, erneut zu einem Rückgang kommt. Dieser Umstand erklärt sich aus der Tatsache, daß bis zum dritten Elektron alle Spins parallel ausgerichtet, und somit die drei verschiedenen Ortsfunktionen total antisymmetrisch werden können. Das vierte Elektron hat entgegengesetzten Spin, und die Ortsfunktion ist nicht mehr total antisymmetrisch. Von Ga an ergibt sich wieder ein ähnliches Bild (Abb. 13.10).

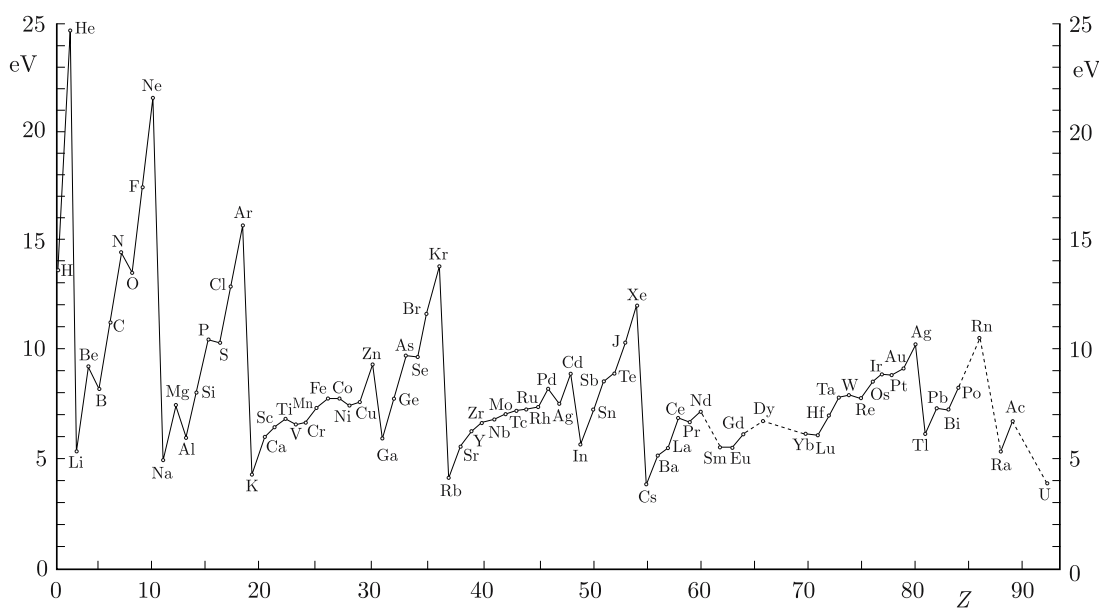


Abb. 13.10. Ionisierungspotential als Funktion von  $Z$



Nachdem wir nun die Elektronenkonfigurationen der Elemente kennen, müssen wir noch die Quantenzahl  $L$  des Gesamtbahndrehimpulses

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i$$

und die Quantenzahl  $S$  des Gesamtspins

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i$$

bestimmen. Wenn eine Schale nicht voll aufgefüllt ist, sind mehrere Werte für  $S$  und  $L$  möglich.

Zunächst lassen wir die Spin-Bahn-Kopplung außer acht, so daß der Hamilton-Operator durch (13.35) gegeben ist, der Drehimpuls mit diesem kommutiert,  $[H, \mathbf{L}] = 0$ , und  $L$  somit eine gute Quantenzahl ist. Die Eigenzustände von  $H$  sind gleichzeitig Eigenzustände von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$ , wegen der Rotationsinvarianz hängt die Energie nicht von  $L_z$  ab.

Obwohl  $[H, \mathbf{S}_i] = 0$  für jedes einzelne  $\mathbf{S}_i$  ist, sind die Eigenfunktionen nach der Antisymmetrisierung nur Eigenfunktionen von  $\mathbf{S}^2$  und  $S_z$ . Die Energie hängt auch von  $S$  ab, denn je größer  $S$  ist, umso antisymmetrischer ist die Ortsfunktion und umso kleiner wird die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander.

Soweit wurde nur die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt. Mit *Spin-Bahn-Kopplung* sind die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$ ,  $J$ , wo  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  der Gesamtdrehimpuls ist. Die Werte von  $J$  sind  $L+S, \dots, |L-S|$ . Dies sind  $2S+1$  Werte für  $L > S$  bzw.  $2L+1$  für  $L < S$ . Für  $L \geq S$  gibt  $2S+1$  die Multiplizität der Energierterme mit Bahndrehimpuls  $L$  an. Da die Energie von  $J$  abhängt, spalten die zu einem  $L$  und  $S$  gehörigen Niveaus in  $2S+1$ -Multiplett auf.

Welcher dieser Zustände hat die niedrigste Energie? Das Ergebnis ist wichtig für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften von Atomen und Ionen. Mit den semiempirischen, auf einfachen physikalischen Argumenten beruhenden *Hundschen Regeln* kann man den *Grundzustand* bestimmen.

## Hundsche Regeln

Unter Beachtung des Pauli-Prinzips werden die Zustände so besetzt, daß

1.  $S$  maximal
2.  $L$  maximal
3. Für nicht mehr als halb gefüllte Schalen  $^{2S+1}L_{J=|L-S|}$ . Für mehr als halb gefüllte Schalen  $^{2S+1}L_{J=L+S}$ .

Wir deuten die Begründung der Hundschen Regeln an.

1. Je größer der Spin ist, umso antisymmetrischer ist die Ortswellenfunktion und umso kleiner die Coulomb-Wechselwirkung, da die Ortswellenfunktion für verschwindenden Teilchenabstand, also dort wo die Coulomb-Wechselwirkung am stärksten wäre, verschwindet.

2. Je größer der gesamte Bahndrehimpuls  $L$  ist, umso weiter sind die Elektronen vom Zentrum und deshalb auch voneinander entfernt. Da die Coulomb-Wechselwirkung mit  $1/r$  abnimmt, wird die Coulomb-Abstoßung geringer, allerdings nicht so ausgeprägt wie bei 1.

3. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist von der Form

$$V_{\text{SB}} = \sum_i \alpha_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad \text{mit} \quad \alpha_i = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i},$$

Gl. (12.8), wo  $V(r_i)$  die potentielle Energie des selbstkonsistenten Feldes ist.

Berechnet man nun die erste Ordnung Störungstheorie, so folgt für einen Zustand mit den Quantenzahlen  $L$  und  $S$

$$\langle \mathbf{L}_i \rangle \propto \langle \mathbf{L} \rangle, \quad \langle \mathbf{S}_i \rangle \propto \langle \mathbf{S} \rangle.$$

Der Hamilton-Operator ist also äquivalent zu  $V_{\text{SB}} = A \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$  mit einem Koeffizienten  $A$ . Aus

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

folgt, daß für  $A > 0$  der günstigste Wert von  $J$   $|L - S|$  ist, während für  $A < 0$  der günstigste Wert von  $J$   $L + S$  ist. Zur Berechnung von  $A$  bemerken wir, daß die  $\alpha_i$  positiv und unabhängig von  $m_i$  sind. Falls nur eine Schale unvollständig gefüllt ist, und diese höchstens bis zur Hälfte, sind nach der 1. Hundschen Regel die Spins parallel, d. h. es ist  $\mathbf{S}_i = \mathbf{S}/n$ , wobei  $n$  die Zahl der Elektronen ist. Somit folgt für den Spin-Bahn-Hamilton-Operator

$$V_{\text{SB}} = \sum_i \alpha_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}/n \sim \frac{1}{n} \alpha \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad \text{Also ist} \quad A = \frac{\alpha}{n} = \frac{\alpha}{2S} > 0.$$

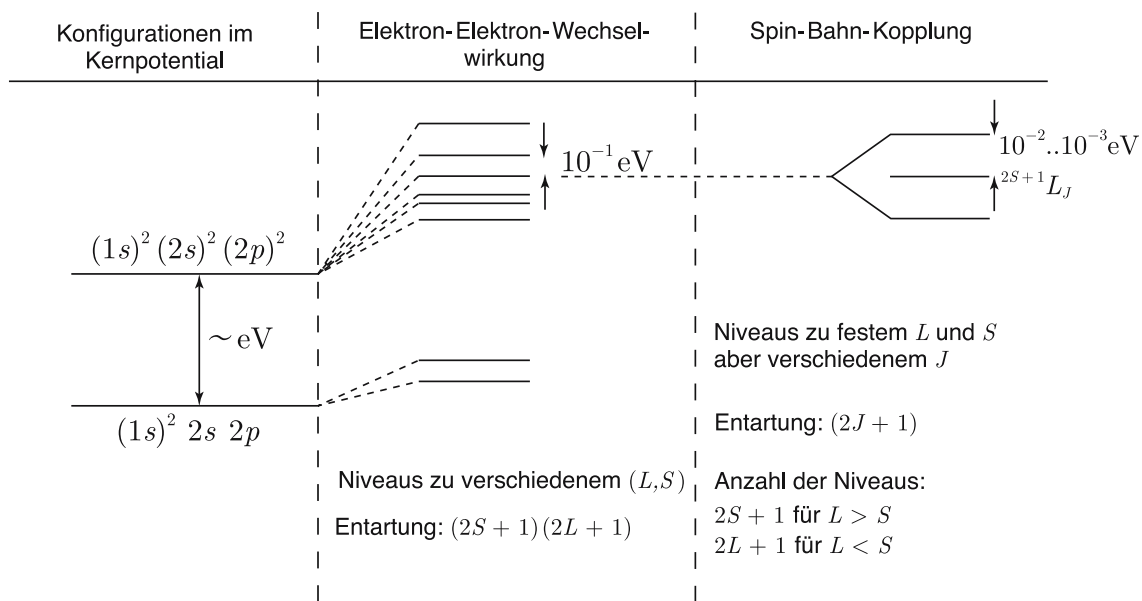
Für eine mehr als zur Hälfte gefüllte Schale, denken wir uns die freien Konfigurationen zunächst ergänzt und dann wieder abgezogen. Für die gefüllte Schale wäre  $V_{\text{SB}} = 0$ . Es bleibt  $V_{\text{SB}} = -\sum_i \alpha_i \mathbf{L}_i \mathbf{S}_i$ , wobei über die Löcher summiert wird. Der Gesamtspin und der Gesamtdrehimpuls sind  $\mathbf{S} = -\sum_i \mathbf{S}_i$  und  $\mathbf{L} = -\sum_i \mathbf{L}_i$ . Es folgt mit der gleichen Argumentation wie vorhin nun  $A = -\alpha/2S$ . Für eine höchstens halb gefüllte Schale ist  $A > 0$  und  $J = |L - S|$ , während für eine mehr als halb gefüllte Schale  $A < 0$  und  $J = L + S$  ist. Für eine halb gefüllte Schale aus Orbitalen mit Drehimpuls  $l$  ist nach den beiden ersten Hundschen Regeln  $S = (2l + 1)/2$  und  $L = 0$  und deshalb  $L + S = |L - S| = S$ .

Wir wollen die Hundschen Regeln noch an einigen Beispielen anwenden:

- He  $(1s)^2$ : Im Grundzustand ist wegen der Antisymmetrisierung  $S = 0$  und nicht  $S = 1$ , also  $^1S_0$ .

- B  $(1s)^2(2s)^22p$ : Die abgeschlossenen  $1s$  und  $2s$  Schalen haben  $J = L = S = 0$ . Also ist  $S = 1/2$  und  $L = 1$ ; es bleibt zu vergleichen  ${}^2P_{1/2}$  und  ${}^2P_{3/2}$ . Da die  $2p$ -Schale weniger als halb voll ist, findet man nach der 3. Hundschen Regel  ${}^2P_{1/2}$ .
- C  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ : Die 1. Hundsche Regel verlangt  $S = 1$ . Wegen des Pauli-Verbots kann nun  $L$  nicht 2 sein, da die beiden Bahndrehimpulsquantenzahlen  $m_l$  voneinander verschieden sein müssen. Es ergibt  $m_l = 0$  und 1 als maximales  $L$  den Wert  $L = 1$ . Da die Schale weniger als halb gefüllt ist, wählt die 3. Hundsche Regel aus  $J = 0, 1, 2$  den kleinsten Wert, also  ${}^3P_0$ .
- N  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ : Der maximale Wert des Spins ist  $3/2$ . Die möglichen Werte von  $L$  sind 3, 2, 1, 0. Da die Spinfunktion vollkommen symmetrisch ist, muß die Ortsfunktion vollkommen antisymmetrisch sein, dazu benötigt man alle 3 Wellenfunktionen mit  $m_l = 1, 0, -1$ . Also ist  $L = 0$  und  $J = 3/2$ , also  ${}^4S_{3/2}$ .

Die Aufspaltung der Niveaus innerhalb einer Konfiguration kommt von der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Schematisch ist die Aufspaltung in Abb. 13.11 dargestellt.



**Abb. 13.11.** Aufspaltung der Energieniveaus, schematisch, Energieskala wächst nach rechts

Wir haben in der obigen Diskussion vorausgesetzt, daß die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen sehr viel größer als die Spin-Bahn-Kopplung ist. Dann sind  $L$  und  $S$  gute Quantenzahlen und man spricht von  $L$ - $S$ -Kopplung oder *Russel-Saunders-Kopplung*. Diese Verhältnisse sind in leichten Atomen realisiert. Falls die Spin-Bahn-Kopplung gegenüber  $L$ - und  $S$ -abhängigen Teilen der Coulomb-Energie dominiert, wird jedes Elektron durch seinen Gesamtdrehimpuls  $j$  charakterisiert. Die  $j$  werden zu  $J$  des Atoms

zusammengesetzt: man nennt dies *j-j-Kopplung*. Die *j-j-Kopplung* ist auch in schweren Atomen nie in reiner Form realisiert.

### Literatur zu Kapitel Atome:

Bransden B. H., Joachain C. J., *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, New York, 1983

Bethe H. A., Salpeter E. E., *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Plenum, New York, 1957

Friedrich H., *Theoretical Atomic Physics*, 3rd ed., Springer, Berlin Heidelberg, 2005

Landau L. D., Lifschitz E. M., *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd. 3, Akademie-Verlag, Berlin, 1973

### Aufgaben zu Kapitel 13

**13.1** Zur Störungstheorie für das Helium-Atom.

(a) Zeigen Sie, daß das Raumwinkelintegral

$$\int \frac{d\Omega}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} = \frac{4\pi}{\max\{r_1, r_2\}}$$

ergibt ( $r_i \equiv |\mathbf{x}_i|$ ).

(b) Berechnen Sie ausgehend von (13.24) die Energieverschiebung (13.25) infolge der Elektron-Elektron-Wechselwirkung für den Grundzustand.

**13.2** Zeigen Sie für  $l = n - 1$ , daß der in (13.28) definierte Austauschterm

$$K_{nl} = \int d^3x_1 \int d^3x_2 \frac{\psi_{100}^*(\mathbf{x}_1)\psi_{nl0}^*(\mathbf{x}_2)\psi_{100}(\mathbf{x}_2)\psi_{nl0}(\mathbf{x}_1)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}$$

positiv ist, indem Sie die Rechenschritte der Anmerkung von Seite 239 ergänzen.

**13.3** Bestimmen Sie mit Hilfe der Hundschen Regeln die Werte von Gesamtspin  $S$ , Gesamtbahndrehimpuls  $L$  und Gesamtdrehimpuls  $J$  für die  $3d$ -Schalen der Übergangsmetalle Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti und Sc.

**13.4** Erklären Sie aufgrund der Hundschen Regeln, warum der Grundzustand von Kohlenstoff  ${}^3P_0$  und von Sauerstoff  ${}^3P_2$  ist.

**13.5** Die Einteilchenzustände  $\varphi_{\alpha_i}(i)$  mögen ein vollständiges Orthonormalsystem bilden. Zeigen Sie, daß die Zustände  $\psi_a(1, \dots, N)$  und  $\psi_s(1, \dots, N)$  von (13.12) und (13.13) vollständige Orthonormalsysteme in den Zustandsräumen der rein antisymmetrischen und rein symmetrischen Zustände bilden.

**13.6** Betrachten Sie ein „Atom“, das durch den Hamiltonoperator

$$H = T + V, \\ T = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}, \quad V = - \sum_i \frac{e_i e_K}{|\mathbf{x}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

beschrieben wird. Es sei  $|\psi\rangle$  ein stationärer Zustand, d. h.  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ .  
Beweisen Sie das *Virialtheorem*

$$\langle\psi|T|\psi\rangle = -\frac{1}{2}\langle\psi|V|\psi\rangle$$

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \frac{1}{2}\langle\psi|V|\psi\rangle .$$

Anleitung: Wenden Sie den Dilationsoperator  $U(\beta)^{-1}xU(\beta)=xe^\beta$  und  $U(\beta)^{-1}pU(\beta)=pe^{-\beta}$  auf den Hamilton-Operator an. Leiten Sie den Erwartungswert des transformierten Hamilton-Operators nach  $\beta$  ab und setzen Sie  $\beta = 0$ .

**13.7** Finden Sie eine explizite Darstellung für den Dilationsoperator aus Aufgabe 13.6.

Anleitung: Verwenden Sie die Baker-Hausdorff Identität.

# 14. Zeeman-Effekt und Stark-Effekt

Nun wollen wir die Theorie der Atom-Niveaus in einem Magnetfeld wieder aufgreifen. In Abschn. 7.3 haben wir nur das magnetische Bahnmoment berücksichtigt. Die mangelnde Übereinstimmung des sog. normalen Zeeman-Effektes mit dem Experiment führte zur Entdeckung des Spins. Nun betrachten wir die komplette Theorie des Zeeman-Effektes, und zwar zunächst für das Wasserstoffatom und dann für Mehrelektronenatome. Außerdem wird in diesem Kapitel die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Energieniveaus von Atomen untersucht.

## 14.1 Wasserstoffatom im Magnetfeld

Der Hamilton-Operator

$$H = H_{\text{Coul}} + H_{\text{rel}} + H_Z \quad (14.1)$$

setzt sich aus dem Coulomb-Term  $H_{\text{Coul}}$  von (12.1), den relativistischen Korrekturen  $H_{\text{rel}} = H_1 + H_2 + H_3$  aus Kap. 12 und dem Zeeman-Term

$$H_Z = -\frac{e}{2mc}(L_z + 2S_z)B = -\frac{e}{2mc}(J_z + S_z)B \quad (14.2)$$

zusammen, wobei wir das Magnetfeld längs der  $z$ -Richtung legen.

Je nach Stärke des Magnetfeldes werden wir in einem Basis-System arbeiten, in welchem zunächst der in  $H_{\text{rel}}$  enthaltene Spin-Bahn-Term  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$  diagonalisiert und dann der Zeeman-Term störungstheoretisch behandelt wird, oder umgekehrt.

Wir erinnern daran, daß  $H_{\text{rel}}$  in erster Ordnung Störungstheorie zur Feinstruktur-Energieverschiebung

$$\Delta E_{n,j}^0 = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^4} \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right\} \quad (14.3)$$

führt. Die dabei auftretenden Zustände sind

$$|n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle. \quad (14.4)$$

### 14.1.1 Schwaches Feld

Falls das Magnetfeld schwächer als  $10^5$  G ist, kann der Zeeman-Term als Störung gegenüber den relativistischen Korrekturen betrachtet werden. Die geeigneten Ausgangszustände sind dann die Zustände (14.4). Die Feinstrukturverschiebung der Wasserstoffniveaus auf Grund des zweiten Terms von  $H$  ist in (14.3) angegeben.

Benützen wir (10.28), so finden wir

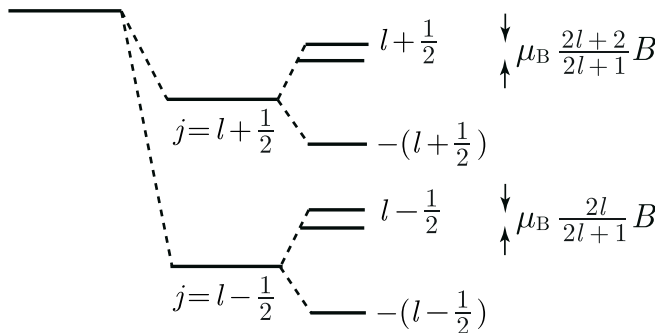
$$\begin{aligned} \langle n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l | S_z | n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l \rangle \\ = \frac{\hbar}{2} (\alpha_{\pm}^2 - \beta_{\pm}^2) = \pm \frac{\hbar m_j}{2l + 1}. \end{aligned} \quad (14.5)$$

Da  $J_z$  in den Zuständen (14.4) den Eigenwert  $\hbar m_j$  besitzt, ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie die Zeeman-Aufspaltung

$$\langle H_Z \rangle_{l \pm \frac{1}{2}, m_j, l} = \mu_B B m_j \left( 1 \pm \frac{1}{2l + 1} \right). \quad (14.6)$$

Durch das Magnetfeld werden alle entarteten Niveaus aufgespaltet. Im Unterschied zum „normalen“ Zeeman-Effekt hängt die Größe der Aufspaltung von  $l$  ab. Die Zeeman-Aufspaltung ist in Abb. 14.1 schematisch dargestellt.

Wir bemerken noch, daß es zulässig war, nicht-entartete Störungstheorie zu verwenden. Für entartete  $j$ , wie z. B. das  $2S_{1/2}$ - und  $2P_{1/2}$ -Niveau haben die beiden räumlichen Wellenfunktionen (hier  $l = 0$  und  $1$ ) unterschiedliche Parität und deren Matrixelement von  $H_Z$  verschwindet.



**Abb. 14.1.** „Anomaler“ Zeeman-Effekt. Die Niveaus  $l \pm 1/2$  werden durch das Feld in  $2l + 2$  und  $2l$  Niveaus aufgespaltet

### 14.1.2 Starkes Feld, Paschen-Back-Effekt

Wenn das Feld so stark ist, daß die Zeeman-Energie groß gegen die relativistischen Korrekturterme ist, gehen wir aus von den Zuständen

$$|n, l, m_l\rangle |m_s\rangle \quad \text{mit} \quad |m_s\rangle = |\uparrow\rangle \quad \text{oder} \quad |\downarrow\rangle,$$

die  $H_{\text{Coul}}$  und auch  $H_Z$  diagonalisieren.

Die Energieaufspaltung der Wasserstoffniveaus ist dann

$$\Delta E_{n,l,m_l,m_s}^Z = \frac{e_0 \hbar}{2mc} (m_l + 2m_s) B = \mu_B (m_j + m_s) B . \quad (14.7)$$

Die relativistischen Korrekturen können dann noch in 1. Ordnung Störungstheorie berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \langle H_{\text{rel}} \rangle_{n,l,m_l,m_s} &= -\frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^4} \left( \frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} \right) + \zeta(n,l) m_l m_s \\ \zeta(n,l) &= \frac{Ze_0^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,l} = \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} . \end{aligned} \quad (14.8)$$

### 14.1.3 Zeeman-Effekt für beliebiges Magnetfeld

Nach diesen Grenzfällen behandeln wir nun das Wasserstoffatom für beliebiges Feld. Für Felder, die zwischen den beiden Extremfällen liegen, müssen wir die entartete Störungstheorie auf die Summe  $H_{\text{rel}} + H_Z$  anwenden. Das heißt, wir müssen Linearkombinationen der Zustände

$$|n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle$$

finden, für die die Nichtdiagonalelemente von  $H_{\text{rel}} + H_Z$  verschwinden. Wir gehen von

$$|n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle$$

aus, weil in diesem der komplizierte Teil  $H_{\text{rel}}$  diagonal ist (14.3). Wir müssen noch die Matrixelemente von  $H_Z$  berechnen. Diese verschwinden für unterschiedliche  $n$  und  $l$ ; z. B. folgt aus  $[\mathbf{L}^2, J_z + S_z] = 0$  die Relation

$$(l(l+1) - l'(l'+1)) \langle \dots l | (J_z + S_z) | \dots l' \rangle = 0 ,$$

also kann das Matrixelement von  $J_z + S_z$  nur für  $l' = l$  von Null verschieden sein. Aus  $[H_{\text{Coul}}, J_z + S_z] = 0$  folgt die Richtigkeit der Behauptung auch für  $n$ . Weiter folgt aus  $[S_z, J_z] = 0$  die Relation

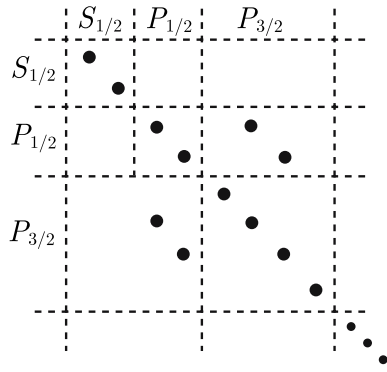
$$(m'_j - m_j) \langle \dots m_j \dots | S_z | \dots m'_j \dots \rangle = 0 ,$$

so daß alle Matrixelemente mit verschiedenen  $m_j$  verschwinden. Die Struktur der Matrix  $J_z + S_z$  ist in Abb. 14.2 für  $(n \geq 2)S_{1/2}, P_{1/2}, P_{3/2}$  durch Punkte für die endlichen Matrixelemente charakterisiert.

Die nicht verschwindenden Matrixelemente sind also mit (10.28) die Diagonalelemente

$$\langle n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l | (J_z + S_z) | n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l \rangle = \hbar m_j \left( 1 \pm \frac{1}{2l+1} \right) \quad (14.9)$$




**Abb. 14.2.** Zur Struktur der Matrix  $J_z + S_z$ 

und die Nichtdiagonalelemente

$$\langle n, l + \frac{1}{2}, m_j, l | (J_z + S_z) | n, l - \frac{1}{2}, m_j, l \rangle = -\frac{\hbar}{2l+1} \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - m_j^2}. \quad (14.10)$$

Die Zustände  $S_{1/2}$ ,  $m_j = \pm 1/2$  und  $P_{3/2}$ ,  $m_j = \pm 3/2$  treten nur in Diagonalelementen auf und erhalten deshalb durch  $H_Z$  keine Beimischung. Für diese Zustände und allgemein für

$$|n, j = l + \frac{1}{2}, m_j = \pm(l + \frac{1}{2}), l\rangle$$

ist folglich die Energieverschiebung durch (14.6) gegeben, die sich auf

$$(\Delta E^Z)_{n, j=l+1/2, m_j=\pm(l+1/2), l} = \pm \mu_B B(l+1) \quad (14.11)$$

reduziert.

Für die verbleibenden Zustände ( $|m_j| < l + 1/2$ ) müssen wir diejenigen Linearkombinationen

$$|\pm\rangle = \sum_{(\pm)} a_{\pm} |n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle \quad (14.12)$$

finden, die  $H_{\text{rel}} + H_Z$  in den  $2 \times 2$  Unterräumen diagonalisieren. Die Koeffizienten  $a_{\pm}$  und die Energieverschiebung  $\Delta E$  auf Grund von  $H_{\text{rel}} + H_Z$  ergeben sich mit (14.3), (14.9) und (14.10) aus der Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{n, l+1/2}^0 + \mu_B B m_j \frac{2l+2}{2l+1} - \Delta E & -\mu_B B \sqrt{(l + \frac{1}{2})^2 - m_j^2} / (2l+1) \\ -\mu_B B \sqrt{(l + \frac{1}{2})^2 - m_j^2} / (2l+1) & \Delta E_{n, l-1/2}^0 + \mu_B B m_j \frac{2l}{2l+1} - \Delta E \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = 0. \quad (14.13)$$

Führen wir die Feinstrukturaufspaltung

$$\Delta = \Delta E_{n, l+1/2}^0 - \Delta E_{n, l-1/2}^0 = \frac{mc^2(\alpha Z)^4}{2n^3 l(l+1)} \quad (14.14)$$

ein, finden wir die Lösung der charakteristischen Gleichung von (14.13)

$$\Delta E_{\pm} = \Delta E_{n,l-1/2}^0 + \mu_B B m_j + \frac{\Delta}{2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \Delta \mu_B B \frac{m_j}{2l+1} + \frac{1}{4}(\mu_B B)^2}. \quad (14.15)$$

Daraus können wir wieder die beiden Grenzfälle gewinnen:

i)  $\Delta \gg \mu_B B$

$$\Delta E_{\pm} = \Delta E_{n,l\pm 1/2}^0 + \mu_B B m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right) \pm \frac{1}{4} \frac{\mu_B^2 B^2}{\Delta} \left(1 - \frac{4m_j^2}{(2l+1)^2}\right) \dots, \quad (14.16)$$

in Übereinstimmung mit der Summe von (14.3) und (14.6).

ii)  $\Delta \ll \mu_B B$

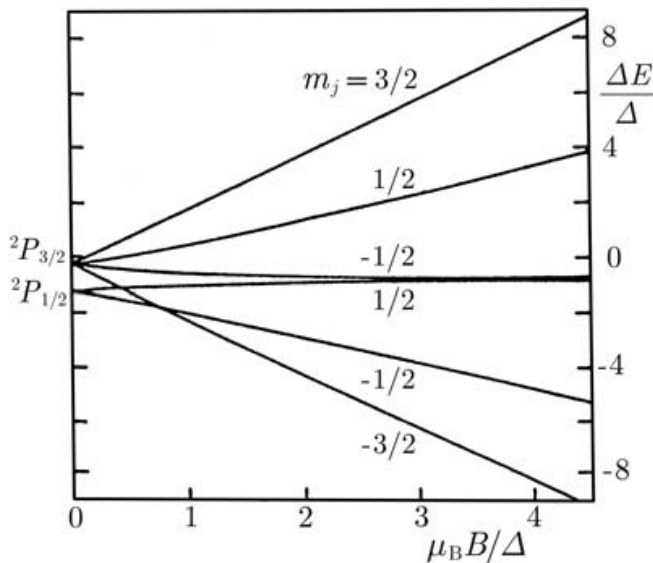
$$\Delta E_{\pm} = \Delta E_{n,l-1/2}^0 + \mu_B B \left(m_j \pm \frac{1}{2}\right) + \frac{\Delta}{2} \left(1 \pm \frac{2m_j}{2l+1}\right) \pm \frac{\Delta^2}{4\mu_B B} \left(1 - \frac{4m_j^2}{(2l+1)^2}\right). \quad (14.17)$$

Substituiert man  $m_j = m_l \pm 1/2$ ,  $m_s = \mp 1/2$  und verwendet man (14.3) und (14.14), ergibt sich Übereinstimmung mit (14.8).

Für  $n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $P_{3/2}$  und  $P_{1/2}$  ist für  $B \rightarrow 0$

$$\Delta = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{32}, \quad \frac{\Delta E_{2,3/2}^0}{\Delta} = -\frac{1}{4}, \quad \frac{\Delta E_{2,1/2}^0}{\Delta} = -\frac{5}{4}.$$

Die Energieverschiebung für alle  $P_{3/2}$ - und  $P_{1/2}$ -Niveaus ist in Abb. 14.3 dargestellt.



**Abb. 14.3.** Relative Energieverschiebung  $\Delta E/\Delta$  als Funktion des reduzierten Magnetfeldes  $\mu_B B/\Delta$  für  $n = 2$  und  $P_{1/2}$ ,  $P_{3/2}$

In diesen Betrachtungen wurde der diamagnetische Term  $e^2[\mathbf{x} \times \mathbf{B}]^2/8mc^2$  (siehe Abschn. 7.2 und 7.7) außer acht gelassen. Dies ist für Atome unter Laborbedingungen in der Regel gerechtfertigt. Wie schon in Abschn. 7.2 erwähnt wurde, führen Magnetfelder, wie sie an der Oberfläche von Neutronensternen herrschen, zu wesentlichen Änderungen der Atomstruktur auf Grund des diamagnetischen Terms.

Diese Effekte sind auch bei sogenannten „flachen Störstellen“ in Halbleitern von Bedeutung. Eine einfach geladene Störstelle in einem Halbleiter bindet ein Elektron ganz analog dem Wasserstoffatom. Allerdings wird das Coulomb-Potential durch die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters verkleinert  $V(r) = -e_0^2/\epsilon r$ , und die Masse des Elektrons ist durch die effektive Masse  $m^*$  zu ersetzen. Deshalb ist das Rydberg in dieser Situation durch  $Ry = m^*e_0^4/2\epsilon^2\hbar^2$  und die Zyklotronfrequenz durch  $\hbar\omega_c = e_0\hbar B/m^*c$  gegeben. In InSb (Indium-Antimonid) ist  $m^* = m/77$  und  $\epsilon = 15$ . Das Verhältnis  $\hbar\omega_c/Ry$  ist deshalb gegenüber dem freien Wasserstoffatom um  $(\epsilon/m^*)^2 = (15 \times 77)^2 \approx 1.3 \times 10^6$  größer. Man kann somit ohne weiteres ein Verhältnis von  $\hbar\omega_c/Ry \approx 10$  realisieren und damit im Labor in Bereiche vorstoßen, in denen die Theorie wasserstoffartiger Atome in starken Magnetfeldern<sup>1</sup> relevant wird.

## 14.2 Mehrelektronenatome

Für das Mehrelektronenatom gehen wir vom totalen Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  und vom totalen Spin  $\mathbf{S}$  aller Elektronen und deren Summe  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  aus. Der Zeeman-Hamilton-Operator lautet

$$H_Z = \frac{e_0}{2mc}(L_z + 2S_z)B = \frac{e_0}{2mc}(J_z + S_z)B. \quad (14.18)$$

### 14.2.1 Schwaches Magnetfeld

Für schwaches Magnetfeld sind die Ausgangszustände

$$|J, M_J, L, S\rangle. \quad (14.19)$$

Diese sind Eigenzustände von  $\mathbf{J}^2$ ,  $J_z$ ,  $\mathbf{L}^2$  und  $\mathbf{S}^2$ , nicht aber von  $S_z$ , und wir benötigen  $\langle S_z \rangle$ . Wir können hier nicht auf das Wigner-Eckhardt-Theorem zurückgreifen, das das Verhältnis von  $\langle J_z \rangle / \langle S_z \rangle$  sofort liefert, sondern müssen

<sup>1</sup> Das Wasserstoffatom in starken Magnetfeldern wird z. B. in folgenden Arbeiten behandelt: C. Alderich, R. L. Greene: Phys. Stat. Sol. (b) **93**, 343 (1979) und H. Hasegawa, in *Physics of Solids in Intense Magnetic Fields*, hrsg. v. E. D. Haidemenakis, Plenum, New York 1969, S. 246.

uns einer kurzen elementaren Rechnung bedienen. Wir gehen aus von der Identität

$$\mathbf{S}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\mathbf{S} = -i\hbar\mathbf{S} \times \mathbf{L}, \quad (14.20)$$

welche aus  $[S_i, S_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_k$  folgt, und bilden deren äußeres Produkt mit  $\mathbf{J}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \times \mathbf{J}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\mathbf{S} \times \mathbf{J} &= -i\hbar(\mathbf{S} \times \mathbf{L}) \times \mathbf{J} \\ &= -i\hbar\{\mathbf{L}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - \mathbf{S}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})\} = i\hbar\{-\mathbf{J}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) + \mathbf{S}\mathbf{J}^2\}. \end{aligned} \quad (14.21)$$

Bilden wir nun den Erwartungswert von (14.21) in Zustand  $|J, M_J, L, S\rangle$  und benützen, daß  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  diagonal ist, so verschwindet die linke Seite und wir finden

$$\langle \mathbf{S}\mathbf{J}^2 \rangle = \langle \mathbf{J}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) \rangle. \quad (14.22)$$

Mit  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = (\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)/2$  ergibt sich

$$\langle S_z \rangle = \langle J_z \rangle (J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)) / 2J(J+1) \quad (14.23)$$

und die Energieaufspaltung

$$\Delta E = \mu_B g_J M_J B, \quad \text{wobei} \quad (14.24)$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (14.25)$$

der zwischen 1 und 2 liegende *Landé-g-Faktor* ist.

**Anmerkung:** Dieses Ergebnis entspricht dem klassischen Bild, daß  $\mathbf{J}$  konstant längs  $\mathbf{B}$  orientiert ist und  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{L}$  um  $\mathbf{J}$  präzedieren (Abb. 14.4)

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= \frac{e}{2m} \mathbf{J}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) / J^2 \\ &= \frac{e}{2m} \mathbf{J} \left( \frac{1}{2}(\mathbf{L}^2 + \mathbf{J}^2 - \mathbf{S}^2) + \mathbf{S}^2 + \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 \right) / J^2 \\ &= \frac{e}{2m} \mathbf{J} \left\{ 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right\}. \end{aligned}$$

Gleichung (14.25) führt im Spezialfall des Wasserstoffs  $S = 1/2$ ,  $L, J = L \pm 1/2$  auf das frühere Ergebnis (14.6).

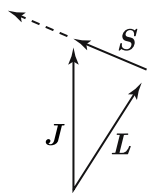


Abb. 14.4. Klassische Interpretation des Landé-g-Faktors

### 14.2.2 Starkes Magnetfeld, Paschen-Back-Effekt

Wenn die Zeeman-Energie die relativistische Aufspaltung übersteigt, sind die geeigneten Basiszustände  $|L, M_L, S, M_S\rangle$ , in denen  $\mathbf{L}^2$ ,  $L_z$ ,  $\mathbf{S}^2$  und  $S_z$  diagonal sind und auch  $H_Z$ . Dann ist die Energieaufspaltung

$$\Delta E = \mu_B B (M_L + 2M_S) + \zeta(n, L, S) M_L M_S . \quad (14.26)$$

Dies entspricht dem klassischen Bild (Abb. 14.5), daß  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{L}$  unabhängig voneinander um  $\mathbf{B}$  rotieren, so daß  $S$ ,  $S_z$ ,  $L$ ,  $L_z$  und  $J_z$ , nicht aber  $J$  konstant bleiben. Der zweite Term kommt auch hier von der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

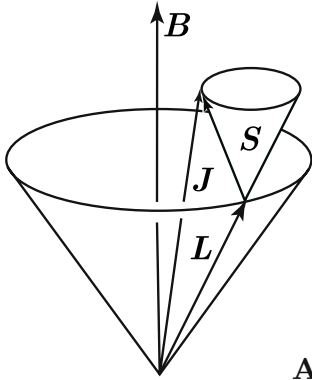


Abb. 14.5. Klassische Vektoraddition für starkes Magnetfeld

### 14.3 Stark-Effekt

Wir untersuchen nun den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Energieniveaus des Wasserstoffatoms. Der ungestörte Hamilton-Operator  $H_{\text{Coul}}$  ist in (12.1) angegeben und die Störung

$$H_1 = -e\mathcal{E} \cdot \mathbf{x} = -e\mathcal{E}z \quad (14.27)$$

stellt die Wechselwirkung des Elektrons mit dem in  $z$ -Richtung angelegten elektrischen Feld  $\mathcal{E}$  dar. Da das atomare elektrische Feld von der Größenordnung  $E_0/ea \approx 10^{10} \text{ Vm}^{-1}$  ist, kann die Störungstheorie für im Labor realisierbare Felder auf jeden Fall angewendet werden.

Wir schicken einige allgemeine, aus der Symmetrie folgende Aussagen über die Matrixelemente  $\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle$  von  $z$  in der Basis der Eigenzustände  $|n, l, m\rangle$  des Coulomb-Potentials voraus. Aus  $[L_z, z] = 0$  folgt

$$\langle n, l, m | [L_z, z] | n', l', m' \rangle = (m - m') \langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle = 0 ,$$

und daraus die Auswahlregel

$$m' = m. \quad (14.28a)$$

Betrachtet man eine Spiegelungsoperation, so sieht man, daß das Matrixelement  $\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle$  nur für Zustände unterschiedlicher Parität endlich sein kann. Im Zusammenhang mit der elektrischen Dipolstrahlung wird gezeigt

$$l' = l \pm 1. \quad (14.28b)$$

Nur wenn die „Auswahlregeln“ (14.28a,b) erfüllt sind, kann das Matrixelement von  $z$  verschieden von Null sein.

### 14.3.1 Energieverschiebung des Grundzustandes

Wegen (14.28b) verschwindet für den Grundzustand des Wasserstoffatoms der Beitrag 1. Ordnung Störungstheorie. Die zweite Ordnung lautet

$$E_1^2 = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 \mathcal{E}^2 \frac{|\langle n, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1 - E_n}, \quad (14.29)$$

wobei schon die Auswahlregeln (14.28a,b) eingingen und die  $E_n$  die ungestörten Energieniveaus von  $H_{\text{Coul}}$  bezeichnen. Aufgrund der atomaren Größenverhältnisse liegen diese Energieverschiebungen in der Größenordnung von  $E_1^2 \approx -a^3 \mathcal{E}^2$ , wo  $a$  für den Bohrschen Radius steht. Der exakte Wert beträgt

$$E_1^2 = -\frac{9}{4} a^3 \mathcal{E}^2. \quad (14.30)$$

Durch Vergleich mit  $(-1/2)\alpha_p \mathcal{E}^2$  folgt für die Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms im Grundzustand unmittelbar

$$\alpha_p = \frac{9}{2} a^3. \quad (14.31)$$

Zusammenfassend stellen wir fest, daß es im Grundzustand keinen Stark-Effekt erster, sondern nur zweiter Ordnung gibt.

### 14.3.2 Angeregte Zustände

Die  $n = 2$  Zustände des Wasserstoffatoms  $|2, 0, 0\rangle$ ,  $|2, 1, 0\rangle$ ,  $|2, 1, 1\rangle$ ,  $|2, 1, -1\rangle$  sind vierfach entartet. Wir müssen die entartete Störungstheorie verwenden und zu einer Basis übergehen, in der die Nichtdiagonalelemente von  $z$  verschwinden.

Die beiden Zustände  $|2, 1, \pm 1\rangle$  haben wegen (14.28a) keine endlichen Nichtdiagonalelemente mit den drei übrigen Zuständen und bleiben in der neuen Basis ungeändert. Da außerdem wegen (14.28b)

$$\langle 2, 1, \pm 1 | z | 2, 1, \pm 1 \rangle = 0,$$

werden sie in erster Ordnung in  $\mathcal{E}$  nicht verschoben und ergeben nur einen quadratischen Stark-Effekt. Es bleibt noch die mit  $|2, 0, 0\rangle$  und  $|2, 1, 0\rangle$  gebildete Matrix zu diagonalisieren, was auf die Eigenwertgleichung

$$-e\mathcal{E} \begin{pmatrix} \langle 2, 0, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle & \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle \\ \langle 2, 1, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle & \langle 2, 1, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E^1 \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (14.32)$$

führt. Die Diagonalelemente verschwinden aus Paritätsgründen (14.28b). Das verbleibende Matrixelement ist

$$\langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle = \frac{1}{8a^4} \int_0^\infty dr r^4 e^{-r/a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \int_{-1}^1 d\eta \eta^2 = -3a. \quad (14.33)$$

Somit ergibt sich für die Eigenwertgleichung (14.32)

$$\begin{pmatrix} E^1 & -3ea\mathcal{E} \\ -3ea\mathcal{E} & E^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0.$$

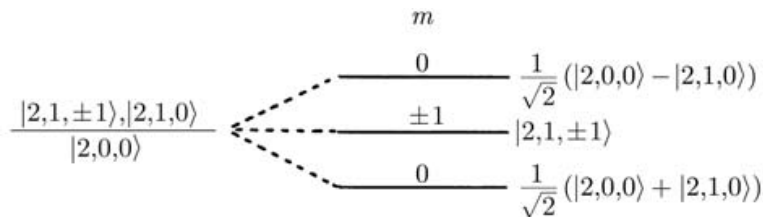
Deren Eigenwerte sind

$$E^1 = \pm 3e_0 a \mathcal{E}, \quad (14.34)$$

wo  $e = -e_0$  eingesetzt wurde, und die zugehörigen Eigenvektoren lauten

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (14.35)$$

Für diese Zustände existiert ein Stark-Effekt erster Ordnung. Die Aufspaltung in  $O(\mathcal{E})$  ist schematisch in Abb. 14.6 dargestellt. Ein Wasserstoffatom im ersten angeregten Zustand verhält sich, als hätte es ein Dipolmoment der Größe  $3ae_0$ , das sich zum Feld parallel und antiparallel orientieren kann, und in zwei Zuständen keine Komponente längs des Feldes besitzt.



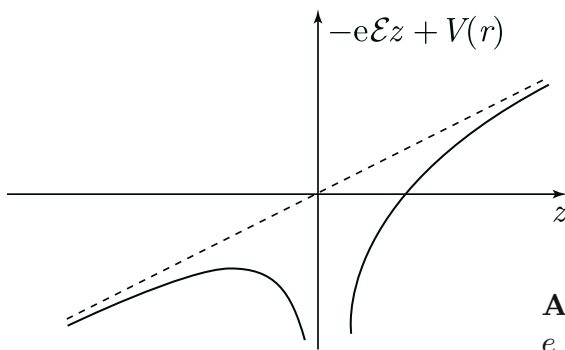
**Abb. 14.6.** Aufspaltung der  $n = 2$  Zustände in erster Ordnung in  $\mathcal{E}$

Wir schließen noch einige Bemerkungen an:

(i) Die Störung (14.27) bricht die Rotationsinvarianz. Es ist  $[\mathbf{L}^2, \mathbf{x}] \neq 0$ , und deshalb werden Zustände mit verschiedenem  $l$  gemischt.

(ii) Die Feinstruktur braucht für Feldstärken größer als  $10^3$  V/cm nicht berücksichtigt zu werden, weil dann die Aufspaltung durch das elektrische Feld größer ist als die Feinstrukturaufspaltung. Für kleinere Felder müßte man von den Eigenzuständen von  $\mathbf{J}$  ausgehen. In Linearkombinationen der Zustände  $2S_{1/2}$  und  $2P_{1/2}$  ergibt sich auch dann ein Stark-Effekt erster Ordnung.

(iii) Man könnte gegen die Verwendung der Störungstheorie beim Stark-Effekt grundsätzlich Bedenken haben. Wie aus Abb. 14.7 ersichtlich ist, sind die Bindungszustände genau genommen gar nicht stabil, sondern nur metastabil. Jedoch ist die Tunnelwahrscheinlichkeit so enorm klein, daß die Störungstheorie ausreicht, um die Lage dieser metastabilen Niveaus zu berechnen.



**Abb. 14.7.** Potential beim Stark-Effekt,  $e = -e_0$

(iv) Schließlich wollen wir noch einige allgemeine Schlüsse aus den Ergebnissen für das Wasserstoffatom ziehen. Für nichtentartete Niveaus gibt es kein permanentes Dipolmoment, sondern nur ein induziertes. Für entartete Zustände mit unterschiedlicher Parität können permanente Dipolmomente auftreten. Die exakte Entartung ist allerdings nur im Coulomb-Potential wegen der durch den Lenzschen Vektor erzeugten zusätzlichen Symmetrie vorhanden.

Andererseits ist physikalisch klar, daß im Falle nahe beisammenliegender Niveaus unterschiedlicher Parität effektiv ein permanentes Dipolmoment vorhanden ist. Diese Situation liegt in Molekülen wie HCl und  $\text{NH}_3$  vor. Der Grundzustand dieser Moleküle ist symmetrisch. Der antisymmetrische Zustand liegt energetisch nur knapp höher. Aus diesen beiden Zuständen lassen sich Linearkombinationen mit einem endlichen Dipolmoment  $d$  bilden, das tatsächlich realisiert ist, wenn die Energie  $\mathcal{E}d$  sehr viel größer als der vorhin erwähnte Energieunterschied ist.



**Aufgaben zu Kapitel 14**

**14.1** Zum Stark-Effekt: Berechnen Sie die Energieverschiebung zweiter Ordnung für den Grundzustand des Wasserstoffatoms  $E_1^2$ , Gleichung (14.29)–(14.30).

Anleitung: Anstatt der Ausführung der Summe in (14.29), leiten Sie eine Differentialgleichung für die störungstheoretische Korrektur erster Ordnung zur Wellenfunktion her (Methode von Dalgarno und Lewis: A. Dalgarno and J. T. Lewis, Proc. Roy. Soc. (London) **A 233**, 70 (1955)).

# 15. Moleküle

## 15.1 Qualitative Überlegungen

Die Grundbausteine von Molekülen sind zwar Kerne und Elektronen; da sie bei Energiezufuhr aber in Atome dissoziieren, sind sie naheliegenderweise als Bindungszustände von Atomen anzusehen. Die Bestimmung der Energieniveaus und selbst des Grundzustandes von Molekülen ist erheblich komplizierter als bei Atomen. Die Elektronen bewegen sich in einem von mehreren Kernen erzeugten, anziehenden, nicht rotationssymmetrischen Potential. Man muß sich natürlich auch überlegen, inwieweit die Kernbewegung berücksichtigt werden muß. Hier ergibt sich nun eine wesentliche Vereinfachung für die Theorie von Molekülen durch das kleine Verhältnis von Elektronenmasse  $m$  zu Kernmasse  $M$ <sup>1</sup>:

$$\frac{m}{M} \approx 10^{-3} - 10^{-5}. \quad (15.1)$$

Deshalb bewegen sich die Kerne langsamer, haben eine kleine Nullpunktenergie und sind somit gut lokalisiert. Die Elektronen „sehen“ zu jedem Zeitpunkt effektiv ein statistisches Potential. Durch die Vibration der Kerne werden die elektronischen Wellenfunktionen adiabatisch deformiert.

Die Kerne eines Moleküls können folgende Bewegungen ausführen: Translation, Rotation und Vibration. Zur Abschätzung der typischen Energien dieser Bewegungen betrachten wir zuerst die typische elektronische Energie eines Valenzelektrons, d. h. eines Elektrons, dessen Wellenfunktion sich über das gesamte Molekül ausdehnt. Wenn die Ausdehnung des Moleküls  $a$  ist, so ergibt sich nach der Unschärferelation und dem Virialsatz

$$E_{\text{el}} \approx \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar/a)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}. \quad (15.2)$$

Zur Abschätzung der Vibrationsenergie bemerken wir, daß die potentielle Energie für jede Normalschwingung (Eigenschwingung des Moleküls) die Oszillatorform  $M\omega^2 R^2/2$  hat, wo  $M$  etwa die Kernmasse ist und  $R$  die Auslenkung der Schwingung. Wenn  $R \approx a$  ist, wird diese Energie ungefähr  $E_{\text{el}}$  sein, also

---

<sup>1</sup>  $m_e = 0.911 \times 10^{-27}$  g,  $m_p = 1.6725 \times 10^{-24}$  g.

$$\frac{M\omega^2 a^2}{2} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2}.$$

Für die Schwingungsfrequenz folgt somit

$$\omega \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{\hbar}{ma^2},$$

und die zugehörige Energie ist

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_{\text{el}}. \quad (15.3)$$

Die Rotationsenergie des Moleküls ist

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2} = \frac{m}{M} E_{\text{el}}, \quad (15.4)$$

wo für das Trägheitsmoment  $I = Ma^2$  gesetzt wurde. Die elektronische Energie, die Vibrationsenergie und die Rotationsenergie stehen zueinander jeweils im Verhältnis  $(m/M)^{1/2}$ .

Die Frequenzen der Übergänge zwischen elektronischen Niveaus liegen im Sichtbaren und Ultravioletten, die der Vibrationen im Infraroten und die der Rotationen im fernen Infrarot. Aus der Vibrationsfrequenz können wir auch die typische Kerngeschwindigkeit und die Auslenkung der Vibrationen (das Schwankungsquadrat) abschätzen. Die Nullpunktsenergie teilt sich zu gleichen Teilen auf in kinetische und potentielle Energie, d. h.

$$\frac{P^2}{2M} = \frac{M\omega^2 R^2}{2} = \frac{\hbar\omega}{2}, \quad \text{oder} \quad P = \left(\frac{M}{m}\right)^{1/4} \frac{\hbar}{a}.$$

Daraus folgt für die Kerngeschwindigkeit

$$v_{\text{K}} = \frac{P}{M} = \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} \frac{\hbar}{ma} = \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} v_{\text{el}} \quad (15.5)$$

und für die Vibrationsauslenkung

$$R = \left(\frac{\hbar}{M\omega}\right)^{1/2} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} a, \quad (15.6)$$

d. h.  $v_{\text{K}}/v_{\text{el}} \approx 10^{-3}$  und  $R/a \approx 10^{-1}$ . Die Geschwindigkeit der Kerne ist sehr viel kleiner als die Elektronengeschwindigkeit und ihre Auslenkung kleiner als der Molekülradius  $a$ .

## 15.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Der gesamte Hamilton-Operator für Elektronen und Kerne lautet

$$H = T_e + T_K + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad \text{mit} \quad (15.7)$$

$$T_e = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad T_K = \sum_K \frac{\mathbf{P}_K^2}{2M_K}.$$

Die Terme in  $H$  stehen für die kinetische Energie der Elektronen und der Kerne, und die Wechselwirkung der Elektronen, der Elektronen mit den Kernen und der Kerne. Die Impulse und Koordinaten der Kerne sind  $\mathbf{P}_K$  und  $\mathbf{X}_K$  und der Elektronen  $\mathbf{p}_i$  und  $\mathbf{x}_i$ .

Bevor wir die gesamte Wellenfunktion der Elektronen und der Kerne betrachten, lassen wir zuerst die Kernbewegung gänzlich außer acht, d. h. wir halten die Koordinaten  $\mathbf{X}$  fest. Die Wellenfunktion der Elektronen  $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})$  bei festen Kernlagen  $\mathbf{X}$  bestimmt sich dann aus

$$(T_e + V_{ee} + V_{eK})\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = E^{\text{el}}(\mathbf{X})\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}). \quad (15.8)$$

In der Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})$  und in  $E^{\text{el}}(\mathbf{X})$  treten die Kernlagen nur als Parameter auf. Für das weitere definieren wir

$$\varepsilon(\mathbf{X}) = V_{KK}(\mathbf{X}) + E^{\text{el}}(\mathbf{X})$$

die Summe aus der Wechselwirkungsenergie der Kerne und dem Energieeigenwert der wechselwirkenden Elektronen im Kernpotential.

Für die Wellenfunktion des gesamten Moleküls machen wir den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})\Phi(\mathbf{X}), \quad (15.9)$$

das ist das Produkt aus einer Wellenfunktion für die Kerne und der Wellenfunktion der Elektronen bei festen Kernen. Aus  $H\Psi = E\Psi$  folgt

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})(T_K + V_{KK}(\mathbf{X}) + E^{\text{el}}(\mathbf{X}))\Phi(\mathbf{X}) &= \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})E\Phi(\mathbf{X}) \\ &- \sum_K \frac{-\hbar^2}{2M_K} [\Phi(\mathbf{X})\nabla_{\mathbf{X}}^2\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) + 2\nabla_{\mathbf{X}}\Phi(\mathbf{X})\nabla_{\mathbf{X}}\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})]. \end{aligned} \quad (15.10)$$

Wir multiplizieren (15.10) mit  $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})^*$  und integrieren über  $\mathbf{x}$ . Unter Vernachlässigung der Terme, die von der zweiten Zeile folgen, ergibt sich die *Born-Oppenheimer-Gleichung*:

$$(T_K + \varepsilon(\mathbf{X}))\Phi(\mathbf{X}) = E\Phi(\mathbf{X}). \quad (15.11)$$

In die Born-Oppenheimer-Gleichung, die effektive Schrödinger-Gleichung für die Kerne, geht neben der Coulomb-Abstoßung die von den Kernorten abhängige Energie der Elektronen ein. Die Gleichgewichtskordinaten der Kerne ergeben sich aus den Minima der  $\varepsilon(\mathbf{X})$ . Die Kerne arrangieren sich so,

daß die Summe aus ihrer Coulomb-Abstoßung und der elektronischen Energie minimal ist. Die Schwingungsfrequenzen der Kerne ergeben sich aus den zweiten Ableitungen von  $\varepsilon(\mathbf{X})$ .

Nun müssen wir noch die vorhin vernachlässigten Terme abschätzen. Der zweite Term aus der zweiten Zeile von (15.10) ist

$$\int d^3x \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})^* \frac{\partial}{\partial X_i} \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \sim \frac{\partial}{\partial X_i} \int d^3x |\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})|^2 = 0 ,$$

da Bindungszustände immer als reell angenommen werden können und die Norm unabhängig von  $\mathbf{X}$  ist. Der 1. Term wird für den ungünstigsten Fall starker Kopplung  $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = \psi(\mathbf{x} - \mathbf{X})$  abgeschätzt:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \Phi(\mathbf{X}) \int d^3x \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})^* \nabla_{\mathbf{X}}^2 \psi(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \\ & = -\hbar^2 \frac{\Phi(\mathbf{X})}{2M} \int d^3x \psi(\mathbf{x} - \mathbf{X})^* \nabla_{\mathbf{x}}^2 \psi(\mathbf{x} - \mathbf{X}) \\ & = \frac{m}{M} E_{\text{kin}}^{\text{el}} \Phi(\mathbf{X}) \ll |E^{\text{el}}| \Phi(\mathbf{X}) . \end{aligned}$$

In der obigen Herleitung der Born-Oppenheimer-Näherung wurde nur eine einzige elektronische Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{x}|\mathbf{X})$  berücksichtigt. Man muß jedoch untersuchen, ob nicht auch Beimischungen anderer elektronischer Zustände wichtig sind. Zum Beispiel könnten für die Kernbewegung im elektronischen Grundzustand auch Matrixelemente mit angeregten Zuständen eine Rolle spielen. Der systematische Ausgangspunkt ist die völlig allgemeine Entwicklung

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \Phi_{\alpha}(\mathbf{X}) , \quad (15.12)$$

wobei die angeregten Zustände  $\psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X})$  die Schrödinger-Gleichung

$$(T_e + V_{ee} + V_{eK}) \psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = E_{\alpha}^{\text{el}}(\mathbf{X}) \psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \quad (15.13)$$

erfüllen. Die Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion (15.12) ist

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha'} \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) [T_K + V_{KK} + E_{\alpha'}^{\text{el}}(\mathbf{X}) - E] \Phi_{\alpha'}(\mathbf{X}) \\ & = - \sum_K \sum_{\alpha'} \left( -\frac{\hbar^2}{2M_K} \right) (2 \nabla_{\mathbf{X}} \Phi_{\alpha'} \nabla_{\mathbf{X}} \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) + \Phi_{\alpha'} \nabla_{\mathbf{X}}^2 \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X})) . \end{aligned} \quad (15.14)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit  $\psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X})^*$  und integriert über die Koordinaten der Elektronen, ergibt sich

$$(T_K + V_{KK} + E_{\alpha}^{\text{el}}(\mathbf{X}) - E) \Phi_{\alpha}(\mathbf{X}) = 0 . \quad (15.15a)$$

Dabei haben wir die Terme, die von der rechten Seite von (15.14) herrühren, vernachlässigt. Diese müssen wir noch abschätzen. Der zweite Term enthält

$$\frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{X}}^2 \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) = \frac{m}{M} \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{x}}^2 \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}),$$

und ist deshalb um den Faktor  $m/M$  kleiner als die elektronische kinetische Energie. Zur Abschätzung des ersten Terms setzen wir für die Kernwellenfunktion die Oszillatorwellenfunktion  $\exp\{-(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0)^2 M\omega/2\hbar\}$  ein:

$$\begin{aligned} & \nabla_{\mathbf{X}} \Phi_{\alpha'}(\mathbf{X}) \nabla_{\mathbf{X}} \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \\ & \sim (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) \frac{M\omega}{\hbar} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0)^2 M\omega}{2\hbar}\right\} \nabla_{\mathbf{X}} \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \\ & \sim \frac{M\omega}{\hbar} \Phi_{\alpha'}(\mathbf{X}) (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}). \end{aligned}$$

Es sei  $\boldsymbol{\delta} = \mathbf{X} - \mathbf{X}_0$  eine typische Kernausslenkung, dann folgt

$$\begin{aligned} (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) \nabla_{\mathbf{X}} \psi_{\alpha'} & \approx \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X} + \boldsymbol{\delta}) - \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \\ & \approx \psi_{\alpha'}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\delta}|\mathbf{X}) - \psi_{\alpha'}(\mathbf{x}|\mathbf{X}). \end{aligned}$$

Diese Terme sind somit von der Größenordnung

$$\frac{M\omega}{\hbar} \cdot \frac{\hbar^2}{2M} \approx \hbar\omega \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_{\text{el}}.$$

Die vernachlässigten Matrixelemente sind um  $m/M$  und  $(m/M)^{1/2}$  kleiner als die elektronische Energie. Sie sind deshalb sehr viel kleiner als die Abstände der elektronischen Niveaus und führen nur zu einer vernachlässigbaren Korrektur.

Mit diesen Vernachlässigungen haben wir in (15.15a) wieder die *Born-Oppenheimer*-Gleichung hergeleitet. Die Kerne bewegen sich in einem effektiven Potential, das sich aus der Kern-Abstoßung und der elektronischen Energie zusammensetzt. Wir erhalten also zu jedem  $\psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X})$  unabhängige Born-Oppenheimer-Gleichungen für  $\Phi_{\alpha}(\mathbf{X})$ . Die aus (15.15a) folgenden Energieeigenwerte  $E_{\alpha n}$  des Moleküls hängen von  $\alpha$  ab und werden mit  $n$  numeriert; die zugehörigen stationären Zustände des Moleküls lauten dann

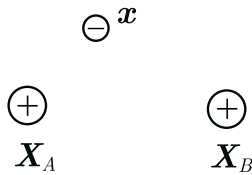
$$\psi_{\alpha n}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \psi_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{X}) \Phi_{\alpha n}(\mathbf{X}). \quad (15.15b)$$

Wir werden im weiteren die elektronische Energie für feste Kernpositionen berechnen. Aus den Minima ergeben sich die molekularen Bindungszustände.

### 15.3 Das $\text{H}_2^+$ -Molekül

Zuerst betrachten wir das ionisierte  $\text{H}_2$ -Molekül; dort bewegt sich ein Elektron im anziehenden Potential zweier Protonen an den festen Stellen  $\mathbf{X}_A$  und  $\mathbf{X}_B$  (Abb. 15.1). Der Hamilton-Operator für das Elektron lautet

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_B|}. \quad (15.16)$$



**Abb. 15.1.** Zum ionisierten Wasserstoffmolekül

Dieses Problem ist exakt lösbar<sup>2</sup>; dennoch werden wir uns hier mit einer qualitativen Variationslösung begnügen. Als Variationsansatz nehmen wir die Superposition von  $1s$ -Atom-Wellenfunktionen, die wegen der Spiegelsymmetrie symmetrisch oder antisymmetrisch sind:

$$\psi_{\pm} = C_{\pm}[\psi_A(\mathbf{x}) \pm \psi_B(\mathbf{x})]. \quad (15.17)$$

Die beiden um die Kerne  $A$  und  $B$  konzentrierten  $1s$ -Wellenfunktionen sind

$$\psi_A(\mathbf{x}) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp\{-|\mathbf{x} - \mathbf{X}_A|/a\}. \quad (15.18)$$

Die Normierungskonstanten ergeben sich aus der Überlappung der Wellenfunktionen  $\psi_A$  und  $\psi_B$ :

$$\int d^3x |\psi_{\pm}(\mathbf{x})|^2 = C_{\pm}^2 (2 \pm 2S(R)) \quad \text{mit}$$

$$S(R) = \int d^3x \psi_A(\mathbf{x})\psi_B(\mathbf{x}) = \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{R^2}{3a^2}\right) e^{-R/a}, \quad (15.19)$$

wo  $R = |\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_B|$  der Kernabstand ist und  $S(R)$  das Überlappungsintegral darstellt. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators in den Zuständen (15.17) ist

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\pm} &= (2 \pm 2S)^{-1} (\langle A|H|A \rangle + \langle B|H|B \rangle \pm 2\langle A|H|B \rangle) \\ &= (1 \pm S)^{-1} (\langle A|H|A \rangle \pm \langle A|H|B \rangle), \quad \text{wobei} \end{aligned} \quad (15.20)$$

<sup>2</sup> Die Schrödinger-Gleichung ist in sphäroidalen Koordinaten separierbar. Siehe z. B. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. I. Electronic Structure of Molecules* (McGraw Hill, New York 1974)

$$\begin{aligned}\langle A|H|A\rangle &= \int d^3x \psi_A(\mathbf{x}) H \psi_A(\mathbf{x}) = E_1 + \frac{e^2}{R} - \int d^3x \psi_A^2(\mathbf{x}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} \\ &= E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a}\end{aligned}\quad (15.21)$$

und

$$\int d^3x \psi_A^2(\mathbf{x}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} = \frac{e^2}{R} \left(1 - e^{-2R/a} \left(\frac{R}{a} + 1\right)\right)$$

verwendet wurde. Hier ist  $E_1 = -1 \text{ Ry}$  die Grundzustandsenergie eines Wasserstoffatoms. Des weiteren ist

$$\begin{aligned}\langle A|H|B\rangle &= \int d^3x \psi_A(\mathbf{x}) H \psi_B(\mathbf{x}) \\ &= \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) S(R) - \int d^3x \psi_A(\mathbf{x}) \psi_B(\mathbf{x}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|},\end{aligned}\quad (15.22)$$

wobei das Austauschintegral durch

$$A(R) = \int d^3x \psi_A(\mathbf{x}) \psi_B(\mathbf{x}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} = \frac{e^2}{a} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-R/a}\quad (15.23)$$

definiert ist. Daraus ergibt sich für  $\varepsilon_{\pm}(R) \equiv \langle H \rangle_{\pm}$

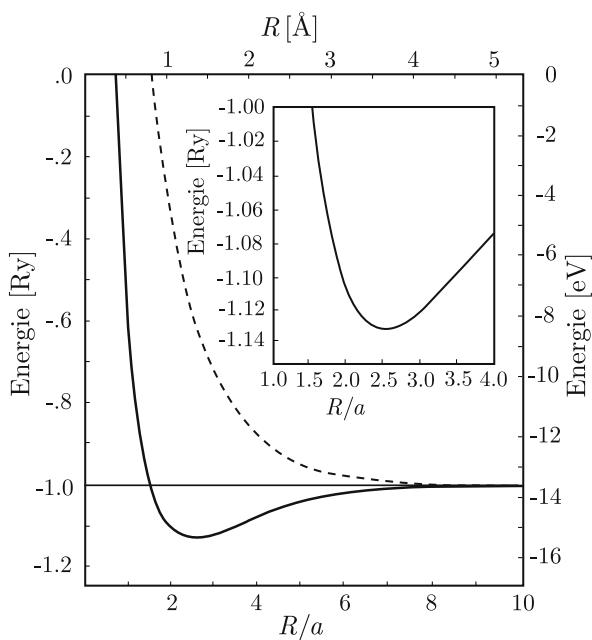
$$\begin{aligned}\varepsilon_{\pm}(R) &= (1 \pm S)^{-1} \left[ E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a} \right. \\ &\quad \left. \pm \left( E_1 + \frac{e^2}{R} \right) S \mp \frac{e^2}{a} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-R/a} \right].\end{aligned}\quad (15.24)$$

In Abb. 15.2 ist  $\varepsilon_{\pm}(R)$  als Funktion des Abstandes  $R$  dargestellt.  $\varepsilon_+(R)$  hat ein Minimum, aber  $\varepsilon_-(R)$  nicht. Daraus ist ersichtlich, daß die symmetrische Wellenfunktion bindend und die antisymmetrische Wellenfunktion abstoßend ist, weil  $\psi_+(\mathbf{x})$  im Gebiet zwischen den beiden Kernen größer ist als  $\psi_-(\mathbf{x})$ , welches in der Halbierungsebene verschwindet. Daß die potentielle Energie wegen der sich addierenden Kernpotentiale dort relativ stark attraktiv ist, erklärt den Unterschied der elektronischen Energie. Zur weiteren Erläuterung ist in Abb. 15.3  $\varepsilon_{\pm}(R) - e^2/R$ , also die reine elektronische Energie ohne die Coulomb-Abstoßung der Kerne dargestellt,  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ .

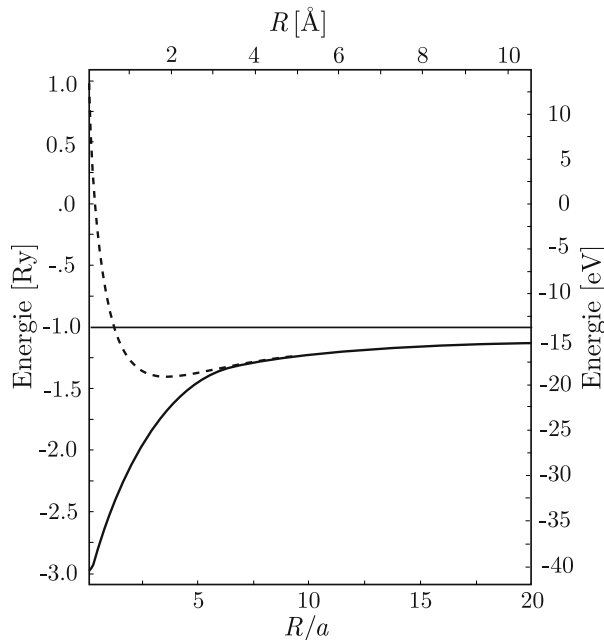
Die exakte Grundzustandsenergie ist niedriger als  $\varepsilon_+(R)$ . Die Werte der Bindungsenergie und des Kernabstandes von  $\text{H}_2^+$  sind  $-2.79 \text{ eV}$  und  $1.06 \text{ \AA}$  gegenüber den Variationsergebnissen von  $-1.76 \text{ eV}$  und  $1.32 \text{ \AA}^3$ .

<sup>3</sup> Als Referenz für die Bindungsenergie  $E_{\text{H}_2^+}$  wird der dissoziierte Zustand,  $p + \text{H}$ , genommen; d. h.  $E_{\text{H}_2^+} = E_{\text{min}} + 1 \text{ Ry}$ , wo  $E_{\text{min}}$  die Energie am Minimum ist (Abb. 15.2). Diese Rechnung liefert wegen (11.15) eine obere Schranke für die Bindungsenergie. Diese kann durch Einführung einer effektiven Ladungszahl  $Z^*$  als Variationsparameter in (15.18) verbessert werden.





**Abb. 15.2.**  $\epsilon_+(R)$  (—) und  $\epsilon_-(R)$  (- - -) als Funktionen von  $R$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$

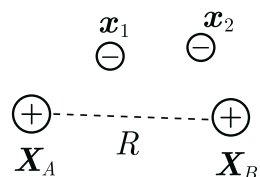


**Abb. 15.3.**  $\epsilon_{\pm}(R) - e^2/R$ . Bezeichnung wie in Abb. 15.2

### 15.4 Das Wasserstoffmolekül H<sub>2</sub>

Der Hamilton-Operator für die beiden Elektronen des Wasserstoffmoleküls lautet (Abb. 15.4)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_B|} . \quad (15.25)$$



**Abb. 15.4.** Zum Wasserstoffmolekül

Aus der Sicht eines der beiden Elektronen ergibt sich folgendes Bild: Zusätzlich zum Potential der Kerne kommt noch das abstoßende Potential des anderen Elektrons. Ist das andere Elektron in einem symmetrischen Zustand, so ergibt sich insgesamt ein schwächeres symmetrisches Potential. Die Wellenfunktion des betrachteten Elektrons ist entweder symmetrisch oder antisymmetrisch. Auch hier gibt es antisymmetrische (abstoßende) und symmetrische (anziehende) Wellenfunktionen (Orbitale). Falls ein und derselbe molekulare, symmetrische Einelektronenzustand durch zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spinorientierungen besetzt ist, wird sich für die Bindungsenergie des

Wasserstoffmoleküls  $E_{H_2}$

$$|E_{H_2}| < 2|E_{H_2^+}|$$

ergeben, wo  $E_{H_2^+}$  die des ionisierten Wasserstoffmoleküls ist.

Es gibt zwei prinzipielle Näherungsverfahren, um das H<sub>2</sub>-Problem zu behandeln: Die eine Methode besteht in der Konstruktion von Molekülbahnen, also Einteilchenwellenfunktionen für das Molekül, die mit Elektronen besetzt sind. Der andere Zugang ist die Heitler-London-Methode, die im Aufbau der Zweiteilchen-Wellenfunktionen aus den Einelektron-Wellenfunktionen (isolierter) Wasserstoffatome besteht.

### Methode der Molekülbahnen (molecular orbitals)

Hier ist der Ansatz für die Wellenfunktion der beiden Elektronen

$$\psi_s(1, 2) = [\psi_A(\mathbf{x}_1) + \psi_B(\mathbf{x}_1)][\psi_A(\mathbf{x}_2) + \psi_B(\mathbf{x}_2)]\chi_{\text{sing}}/2[1 + S(R)] . \quad (15.26)$$

Der räumliche Teil ist das Produkt der H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekül-Wellenfunktion  $\psi_+(\mathbf{x}_1)$  und  $\psi_+(\mathbf{x}_2)$ . Die Spins sind wegen des Pauli-Prinzips im Singulettzustand. Einen Triplettzustand kann man nur durch

$$[\psi_+(\mathbf{x}_1)\psi_-(\mathbf{x}_2) - \psi_-(\mathbf{x}_1)\psi_+(\mathbf{x}_2)]\chi_{\text{trip}}/\sqrt{2} .$$

bilden. Er enthält einen nichtbindenden Faktor und hat höhere Energie.

Der Ansatz (15.26) hat folgende Schwächen: Bei kleinen Abständen ist die Wellenfunktion ein Produkt von 1s-Wasserstoff-Wellenfunktionen statt Helium-Wellenfunktionen. Bei großen Abständen zeigt sich eine weitere Schwäche. Dazu betrachten wir den ausmultiplizierten Ausdruck

$$\begin{aligned} \psi_s(1, 2) \propto & [\psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_A(\mathbf{x}_2) + \psi_B(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2)] \\ & + [\psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) + \psi_A(\mathbf{x}_2)\psi_B(\mathbf{x}_1)] . \end{aligned}$$

In den Termen der ersten Klammer sind beide Elektronen um das gleiche Atom konzentriert. Für große Abstände sollte jedoch nur die zweite Klammer vorhanden sein, denn H+H ist energetisch günstiger als p+H<sup>-</sup>. Dennoch gibt diese Wellenfunktion eine brauchbare obere Schranke für die Bindungsenergie, da dafür der molekulare Abstand der Kerne maßgeblich ist.

### Heitler-London-Methode

Hier ist der Ansatz für den Singulett- und Triplett-Zustand

$$\psi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}} [\psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) + \psi_B(\mathbf{x}_1)\psi_A(\mathbf{x}_2)]\chi_{\text{sing}} \quad (15.27a)$$

$$\psi_t(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S^2)}} [\psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) - \psi_B(\mathbf{x}_1)\psi_A(\mathbf{x}_2)] \chi_{\text{trip}} \quad (15.27b)$$

durch die symmetrische und antisymmetrische Überlagerung von Einzela-  
tomzuständen gegeben. Für große Abstände  $|\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_B|$  beschreiben diese  
Zustände separierte Wasserstoffatome, was eine Verbesserung gegenüber der  
Methode der Molekülbahnen darstellt. Für kleine Abstände trifft die gleiche  
Kritik wie bei der Methode der Molekülbahnen zu. Der quantitative Unter-  
schied in den Bindungsenergien der beiden Zustände (15.26) und (15.27a) ist  
relativ gering.

Der Erwartungswert des Hamilton-Operators  $H$  in den Heitler-London-  
Zuständen (15.27a,b) liefert folgende obere Schranken der tatsächlichen Ener-  
gie:

$$\varepsilon_t^s = \langle H \rangle_t^s = (\langle AB|H|AB \rangle \pm \langle AB|H|BA \rangle) / (1 \pm S^2). \quad (15.28)$$

Hier bedeutet

$$\begin{aligned} \langle AB|H|AB \rangle &= \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) H \psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) \\ &= \langle BA|H|BA \rangle \end{aligned} \quad (15.29a)$$

$$\begin{aligned} \langle AB|H|BA \rangle &= \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1)\psi_B(\mathbf{x}_2) H \psi_B(\mathbf{x}_1)\psi_A(\mathbf{x}_2) \\ &= \langle BA|H|AB \rangle. \end{aligned} \quad (15.29b)$$

Mit der Schrödinger-Gleichung für die  $1s$ -Wellenfunktionen

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\frac{1}{2}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_{\frac{1}{2}} - \mathbf{X}_A|} \right) \psi_B^A(\mathbf{x}_{\frac{1}{2}}) = E_1 \psi_B^A(\mathbf{x}_{\frac{1}{2}}) \quad (15.30)$$

kann man (15.29a) in der Form

$$\langle AB|H|AB \rangle = 2E_1 + Q \quad (15.31)$$

darstellen, wobei wir die Coulomb-Energie  $Q$

$$\begin{aligned} Q &= \int d^3x_1 \int d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1)^2 \psi_B(\mathbf{x}_2)^2 \\ &\quad \times \left[ \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}_A|} \right] + \frac{e^2}{R} \\ &= -2 \int d^3x_1 \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} \psi_A(\mathbf{x}_1)^2 \\ &\quad + \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1)^2 \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_B(\mathbf{x}_2)^2 + \frac{e^2}{R} \end{aligned} \quad (15.32)$$

eingeführt haben. Die Terme nach dem zweiten Gleichheitszeichen sind der  
Reihe nach: Zweimal die Coulomb-Wechselwirkung des um  $A$  konzentrierten

Elektrons mit dem Kern  $B$ , die gleich der Coulomb-Wechselwirkung des um den Kern  $B$  konzentrierten Elektrons mit  $A$  ist, die Coulomb-Abstoßung der Elektronen und die Coulomb-Abstoßung der Kerne.

Für (15.29b) ergibt sich mit (15.25) und (15.30)

$$\langle AB|H|BA\rangle = S^2 2E_1 + A. \quad (15.33)$$

Die Austauschenergie  $A$  ist durch

$$\begin{aligned} A &= S^2 \frac{e^2}{R} + \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1) \psi_B(\mathbf{x}_2) \psi_A(\mathbf{x}_2) \psi_B(\mathbf{x}_1) \\ &\quad \times \left[ \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}_A|} \right] \\ &= S^2 \frac{e^2}{R} + \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\mathbf{x}_1) \psi_B(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_B(\mathbf{x}_1) \psi_A(\mathbf{x}_2) \\ &\quad - 2S \int d^3x_1 \frac{e^2 \psi_A(\mathbf{x}_1) \psi_B(\mathbf{x}_1)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_A|} \end{aligned} \quad (15.34)$$

definiert. Sie ist ein Maß für das Quadrat der Überlappung der Wellenfunktionen, gewichtet mit den potentiellen Energien. Die Austauschenergie ist ein Effekt des Zusammenspiels von Quantenmechanik (Pauli-Prinzip) und Coulomb-Wechselwirkung.

Nun setzen wir (15.29)–(15.34) in (15.28) ein und erhalten für die Energien im Singulett- und Triplettzustand

$$\varepsilon_t^s = 2E_1 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2}. \quad (15.35)$$

Die Coulomb- und Austauschenergie sind Funktionen des Kernabstands. Die Coulomb-Energie  $Q$  ist positiv und überall klein. Abgesehen von ganz kleinen Abständen ist die Austauschenergie negativ und überwiegt die Coulomb-Energie, deshalb ist der Singulettzustand bindend, der Triplettzustand nicht. Physikalisch rührt das daher, daß für die Singulettfunktion die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Kernen groß ist, während sie im Triplettzustand in der Ebene senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne einen Knoten hat. Zwar ist die Coulomb-Abstoßung der Elektronen im Singulettzustand größer, dies wird aber überwogen durch die Anziehung der Ladungsverteilung im Zwischenbereich durch die Kerne links und rechts davon. Quantitativ ist diese Rechnung unbefriedigend; es ergibt sich für den Kernabstand  $R_0 = 0.8 \times 10^{-8}$  cm statt des experimentellen Wertes  $0.7395 \times 10^{-8}$  cm. Dennoch zeigt sie den Ursprung der homöopolaren Bindung des Wasserstoffmoleküls.

**Anmerkung:** Die expliziten Ausdrücke für  $Q$  und  $A$  lauten<sup>4</sup>

$$Q = \frac{e^2}{a\varrho} e^{-2\varrho} \left( 1 + \frac{5}{8}\varrho - \frac{3}{4}\varrho^2 - \frac{1}{6}\varrho^3 \right) \quad (15.36)$$

$$A = \frac{e^2}{a} \left\{ \frac{S^2}{\varrho} \left[ 1 + \frac{6}{5}(C + \ln \varrho) \right] - e^{-2\varrho} \left( \frac{11}{8} + \frac{103}{20}\varrho + \frac{49}{15}\varrho^2 + \frac{11}{15}\varrho^3 \right) + \frac{6M}{5\varrho} [M \operatorname{Ei}(-4\varrho) - 2S \operatorname{Ei}(-2\varrho)] \right\}$$

$$C = 0.57722$$

$$\operatorname{Ei}(x) = - \int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi$$

$$M = \left( 1 - \varrho + \frac{1}{3}\varrho^2 \right) e^{\varrho}$$

$$S = \left( 1 + \varrho + \frac{\varrho^2}{3} \right) e^{-\varrho} .$$

An dieser Stelle würde sich natürlich eine weitere Diskussion der kovalenten (homöopolaren) Bindung anbieten. Da diese notgedrungen nur qualitativ sein könnte, wollen wir darauf verzichten. Zum Abschluß dieses Abschnitts geben wir noch eine Aufstellung der Größenordnungen der Bindungsenergien, wie sie in Festkörpern für die verschiedenen Bindungstypen auftreten:

Homöopolare = Kovalente Bindung	10 eV
Ionische Bindung	10 eV
Van-der-Waals-Bindung	0.1 eV
Metallische Bindung	1–5 eV
Wasserstoffbrücken-Bindung	0.1 eV

## 15.5 Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls: Schwingungs- und Rotationsniveaus

In den beiden vorhergehenden Abschnitten haben wir die effektive potentielle Energie der Kerne und deren Minimum bestimmt. Natürlich kann man aus der Born-Oppenheimer-Gleichung auch die angeregten Zustände der Kerne berechnen. Wir wollen im folgenden die Schwingungs- und Rotationszustände von zweiatomigen Molekülen wie z. B. HCl bestimmen. In diesem Fall ist die Born-Oppenheimer-Gleichung (15.11) eine Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung, die wie in Abschn. 6.4 durch die Einführung von

<sup>4</sup> Y. Sugiura: Z. Phys. **45**, 484 (1927)

Schwerpunkts- und Relativkoordinaten und Abseparation des Schwerpunktsanteiles auf eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung reduziert werden kann. Mit  $\mathbf{x} = \mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2$  bezeichnen wir die Relativkoordinate der beiden Kerne 1 und 2. Dann ergibt sich aus der Born-Oppenheimer-Gleichung (15.11)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \varepsilon(r) \right] \psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) . \quad (15.37)$$

Hier haben wir die reduzierte Masse  $m = M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)$  eingeführt und erinnern daran, daß die effektive potentielle Energie nur vom Abstand der beiden Kerne  $r = |\mathbf{x}|$  abhängt. Wir haben in (15.37) wieder ein rotations-symmetrisches Problem vorliegen.

Mit dem Ansatz  $\psi(\mathbf{x}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  erhält man

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \varepsilon(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R_{nl}(r) = ER_{nl}(r) . \quad (15.38)$$

Hier tritt als neues effektives Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = \varepsilon(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (15.39)$$

auf. Wie in früheren Kapiteln führt die Substitution

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r} \quad \text{auf} \quad (15.40)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u_{nl}(r) = Eu_{nl}(r) . \quad (15.41)$$

Für kleine  $l$  hat  $V_{\text{eff}}$  ein von der Drehimpulsquantenzahl  $l$  abhängiges Minimum, welches wir mit  $r_l$  bezeichnen. In dessen Umgebung können wir  $V_{\text{eff}}$  in eine Taylor-Reihe entwickeln

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{eff}}(r_l) + \frac{1}{2} m\omega_l^2 (r - r_l)^2 + \dots , \quad (15.42)$$

wo  $m\omega_l^2 = (d^2 V_{\text{eff}} / dr^2)|_{r_l}$ . Für kleine Auslenkungen können wir in (15.42) nach dem harmonischen Term abbrechen und erhalten nach Einführung von  $x = r - r_l$  aus (15.41)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \varepsilon(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_l^2} + \frac{m\omega_l^2}{2} x^2 \right] u = Eu , \quad (15.43)$$

die Schrödinger-Gleichung eines harmonischen Oszillators. Deren Energieeigenwerte sind

$$E = \varepsilon(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l} + \hbar\omega_l \left( n + \frac{1}{2} \right) , \quad (15.44)$$

worin das effektive Trägheitsmoment  $I_l = mr_l^2$  eingeht. Die zugehörigen stationären Zustände sind

$$u_{nl} = A_n H_n \left( \frac{x}{x_{0l}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{x}{x_{0l}} \right)^2 \right\} \quad (15.45)$$

mit  $x_{0l} = (\hbar/m\omega_l)^{1/2}$ . Die Wellenfunktionen  $u_{nl}$  erfüllen zwar nicht die Bedingung  $u(r=0) = 0$ , aber dies tut der Genauigkeit der Energieeigenwerte keinen Abbruch, da  $u(0) \propto \exp\{-(r_l/x_{0l})^2/2\}$  im Exponenten das Quadrat des Verhältnisses von Kernabstand zu Schwingungsamplitude enthält (siehe auch (15.6) und deshalb exponentiell klein ist.

Die Energieeigenwerte (15.44) setzen sich aus der effektiven elektronischen Energie, der Rotationsenergie und der Vibrationsenergie zusammen.

Die Rotationsniveaus entsprechen einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.1\text{--}1$  cm und liegen im fernen Infrarot- und Mikrowellenbereich, während die Vibrationsniveaus bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 2 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3}$  cm im Infraroten liegen. Die Quantennatur dieser Anregungen äußert sich in einer makroskopischen Eigenschaft von Gasen, der spezifischen Wärme. Die klassische spezifische Wärme ist  $7k_B/2$  (drei Freiheitsgrade der Translation, zwei der Rotation, zwei der Vibration). Diesen Wert findet man nur bei hohen Temperaturen. Im Experiment und auf Grund der Quantenstatistik zeigt sich, daß bei Erniedrigung der Temperatur zuerst die Vibrationen bei  $10^3$  K und dann die Rotationen einfrieren.

## 15.6 Van-der-Waals-Kraft

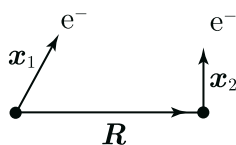
Diese ist wichtig bei Edelgasen (He, Ne, Ar, Kr, Xe) und bei Verbindungen von großen Molekülen. Die Ladungsverteilung der Edelgase ist sphärisch symmetrisch, aber nicht statisch; deshalb kommt es zu einer Wechselwirkung von fluktuierenden Dipolmomenten.

Qualitativ können wir uns das Zustandekommen der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Atomen folgendermaßen vorstellen. Das fluktuierende Dipolmoment des ersten Atoms induziert ein Dipolmoment am zweiten Atom (Abb. 15.5). Das Potential des ersten Atoms ist  $\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{x}/r^3$ , und das elektrische Feld des ersten Atoms

$$\frac{1}{R^3} \left[ -\mathbf{p}_1 + 3 \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})\mathbf{R}}{R^2} \right].$$

Dieses bewirkt ein induziertes Dipolmoment am zweiten Atom

$$\mathbf{p}_2 = \frac{\alpha_2}{R^3} \left[ -\mathbf{p}_1 + 3 \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})\mathbf{R}}{R^2} \right],$$



**Abb. 15.5.** Zur Van-der-Waals-Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome: Kernabstand  $\mathbf{R}$ , Elektronen  $e^-$

( $\alpha_2$ , Polarisierbarkeit). Die Wechselwirkungsenergie der beiden Dipolmomente ist

$$W = \frac{1}{R^3} \left[ \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3 \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^2} \right] = -\frac{\alpha_2}{R^6} p_{1i} (\delta_{ij} + 3\delta_{i1}\delta_{j1}) p_{1j} < 0 .$$

Dies ergibt eine anziehende Wechselwirkung  $\sim -e^2 r_0^5 / R^6$ .

Wir kommen nun zur quantenmechanischen Theorie der van-der-Waals-Wechselwirkung. Wir wollen diese für zwei Wasserstoffatome aufstellen und bezeichnen die Koordinaten und Impulse der beiden Elektronen mit  $\mathbf{x}_1$  ( $\mathbf{x}_2$ ) und  $\mathbf{p}_1$  ( $\mathbf{p}_2$ ) und den Abstandsvektor der beiden Kerne mit  $\mathbf{R}$ . Der Hamilton-Operator der beiden Elektronen lautet

$$H = H_1(\mathbf{x}_1) + H_2(\mathbf{x}_2) + W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{R}) , \quad \text{wo} \quad (15.46)$$

$$H_2 = \frac{1}{2m} \mathbf{p}_2^2 - \frac{e_0^2}{|\mathbf{x}_2|} \quad \text{und} \quad (15.47a)$$

$$W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{R}) = \frac{e_0^2}{R} + \frac{e_0^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|} - \frac{e_0^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{x}_2|} - \frac{e_0^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{x}_1|} . \quad (15.47b)$$

Die Entwicklung

$$(1+x)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 + \dots$$

ergibt für große Distanzen die Dipolwechselwirkung

$$W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{R}) = \frac{e_0^2}{R^3} \left( \mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_2 - 3 \frac{(\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{x}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^2} \right) . \quad (15.47b')$$

Der Einfluß von  $W$  wird nun störungstheoretisch bestimmt. Die Wasserstoffeigenzustände  $|n_1\rangle$  und  $|n_2\rangle$  genügen

$$H_1|n_1\rangle = E_{n_1}|n_1\rangle , \quad H_2|n_2\rangle = E_{n_2}|n_2\rangle . \quad (15.48)$$

Die Änderung der Grundzustandsenergie ist

$$\Delta E(R) = \langle 00|W|00\rangle + \sum'_{n_1 n_2} \frac{|\langle 00|W|n_1 n_2\rangle|^2}{E_{00} - E_{n_1 n_2}} . \quad (15.49)$$

Hier bedeutet  $E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}$ , und der Strich am Summenzeichen besagt, daß über  $n_1 = n_2 = 0$  nicht summiert wird. Für Atome ohne Dipolmoment, wie zum Beispiel Wasserstoffatome im Grundzustand oder Edelgase, ist der erste Term Null. Der zweite Term ist immer negativ, wir schätzen ihn für Wasserstoffatome ab. Wir legen  $\mathbf{R}$  in die  $x$ -Richtung, dann können wir den zweiten Term in der Form  $-e_0^4 A / R^6$  mit



$$A = \sum'_{n_1 n_2} \frac{|\langle 00|w|n_1 n_2\rangle|^2}{E_{n_1 n_2} - E_{00}} \quad (15.50)$$

und  $w = (-2x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2)$  schreiben.

Die Grundzustandswellenfunktion des Wasserstoffatoms ist sphärisch symmetrisch, ebenso wie bei den Edelgasen. Also ist

$$\langle 00|w|0n_2\rangle = \langle 00|w|n_1 0\rangle = 0 .$$

Im Zwischenzustand müssen beide Elektronen in einen angeregten Zustand gehen. Der Energienenner

$$E_{n_1 n_2} - E_{00} = \left(-\frac{1}{2} + 2\right) \text{Ry} \dots (0 + 2) \text{Ry}$$

variiert deshalb zwischen  $+3/2$  und  $+2 \text{Ry}$ . Näherungsweise folgt deshalb

$$A \approx \frac{a}{e_0^2} \sum'_{n_1 n_2} |\langle 00|w|n_1 n_2\rangle|^2 = \frac{a}{e_0^2} \langle 00|w^2|00\rangle$$

mit dem Bohrschen Radius  $a$ . Benützt man

$$\langle 0|x^2|0\rangle = \frac{1}{3} \langle 0|r^2|0\rangle = \frac{4\pi}{3} \int dr r^4 \frac{e^{-2r/a}}{4\pi a^3} = a^2$$

$$\langle 00|w^2|00\rangle = 6a^4 ,$$

dann folgt

$$\begin{aligned} V(R) &= -\frac{6e_0^2 a^5}{R^6} \quad \text{Van-der-Waals-Wechselwirkung} \\ &\sim -\frac{e_0^2 \alpha_1 \alpha_2}{a R^6} , \quad \alpha_i \sim a^3 \quad \text{Polarisierbarkeit} . \end{aligned} \quad (15.51)$$

Die genaue Auswertung der Summe (15.50) durch London und Eisenschitz gab anstelle des Faktors 6 in (15.51) den Wert 6.47.

Die hier vorgeführte Rechnung basiert auf dem statischen Coulomb-Potential. Tatsächlich beruht die elektrische Wechselwirkung auf dem Austausch von Photonen, ist also nicht instantan, sondern pflanzt sich mit Lichtgeschwindigkeit  $c$  fort. Die Ausbreitungszeit des Lichts ist  $\tau_{\text{Licht}} = 2R/c$ , die charakteristische „Umlaufzeit“ der Elektronen im Atom  $\tau = 1/me^4$ . Für kleine Abstände ist

$$\tau_{\text{Licht}} \ll \tau , \quad R \ll \lambda \left( \approx \frac{e^2 a}{\hbar c} \sim 10^{-6} \text{ cm} \right) ,$$

und es ergibt sich  $V(R) \sim -1/R^6$  wie oben.

Für große Abstände ( $R \gg \lambda$ ) werden Retardierungseffekte wesentlich, und es ergibt sich statt (15.51)

$$V(R) = -\frac{23}{4\pi} \hbar c \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^7}, \quad (15.52)$$

d. h.  $R^7$  ersetzt  $R^6$ . [Anders ausgedrückt, ist die atomare Energie in (15.51)  $e_0^2/a$  ersetzt durch  $\hbar c/R$ , die Energie von Photonen mit der Wellenlänge  $R$ .]<sup>5</sup>

### Weitere Literatur

J. C. Slater: *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. I, Electronic Structure of Molecules* (McGraw Hill, New York 1963)

M. Weissbluth: *Atoms and Molecules* (Academic Press, New York 1978)

## Aufgaben zu Kapitel 15

**15.1** Berechnen Sie die Grundzustandsenergie des  $\text{H}_2^+$  Moleküls, indem Sie in die Elektron-Wellenfunktion

$$\psi = \left( \frac{Z^*}{\pi a^3} \right)^{1/2} e^{-Z^* r a}$$

den Variationsparameter  $Z^*$  einführen.

**15.2** Berechnen Sie die zum  $\text{H}_2^+$ -Molekül eingeführten Integrale  $S$  und  $A$ ; Gleichungen (15.19) und (15.23).

**15.3** Zeigen Sie, daß das  $\text{He}_2^{3+}$ -Molekül nicht existiert.

**15.4** Betrachten Sie Aufgabe 3.18 als einfaches Modell für ein Molekül, das aus zwei Kernen an den Positionen  $x = +a$  und  $x = -a$  und einem Elektron besteht. Nehmen Sie zusätzlich an, daß zwischen den beiden Kernen ein abstoßendes Potential  $V_{KK}(a) = \epsilon\lambda/2a$  ( $\epsilon > 0$ ) herrsche. Die Gesamtenergie des Systems als Funktion des Abstandes der beiden Kerne ist gegeben durch die Summe der Energie des Elektrons und dem Potential der Kerne. Zeigen Sie, daß der Zustand gerader Parität für genügend kleines  $\epsilon$  stabil ist.

Anleitung: Zeigen Sie qualitativ, daß die Gesamtenergie als Funktion des Abstandes ein Minimum besitzt.

**15.5** Lösen Sie die vorhergehende Aufgabe durch einen Variationsansatz analog dem in Abschn. 15.3 behandelten  $\text{H}_2^+$  Problem.

Hinweis: Verwenden Sie als Ansatz die Summe bzw. Differenz der Lösungen für die einzelnen  $\delta$ -Potentiale und finden Sie heraus, welche Funktionen den kleineren Wert ergeben.

$$\left( \frac{d}{dx} \operatorname{sgn} x = 2\delta(x) \right)$$

<sup>5</sup> H. B. G. Casimir, D. Polder: *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948); E.A. Power: *Advances in Chemical Physics XII*, ed. by J.O. Hirschfelder (Interscience, London 1967)

**15.6** Die Wechselwirkung der Kerne in einem zweiatomigen Molekül kann durch

$$V(r) = V_0 \left( \frac{a^2}{r^2} - \frac{2a}{r} \right), \quad V_0 > 0 \quad \text{und} \quad a > 0$$

beschrieben werden. Lösen Sie die Schrödingergleichung für den gebundenen Zustand und finden Sie die Energieeigenwerte. Überlegen Sie die Analogien zum Wasserstoff-Atom.

Hinweis: Setzen Sie wie beim H-Atom  $\psi \sim \frac{u}{\rho}$ ,  $\rho = \frac{r}{a}$  und faktorisieren Sie aus  $u$  das Lösungsverhalten für  $\rho \rightarrow \infty$  und  $\rho \rightarrow 0$ . Die im Ursprung regulären Lösungen der resultierenden Differentialgleichung von der Gestalt

$$\left( z \frac{d^2}{dz^2} + (c - z) \frac{d}{dz} - a \right) F = 0$$

sind die konfluenten hypergeometrischen Funktionen  $F(a, c, z)$ .

**15.7** Vergleichen Sie die Rotationsniveaus mit den Vibrationsniveaus für ein  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ -Molekül mit dem Lenard-Jones-Potential

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r} \right)^6 \right], \quad \epsilon = 3.1 \cdot 10^{-12} \text{ eV}, \quad d = 3.3 \text{ \AA}.$$

Anleitung: Da der Gleichgewichtsabstand  $r_l$  nur schwach vom Drehimpuls abhängt, kann man das effektive Potential um  $r_0$  entwickeln.

Es ist vorteilhaft,  $b = \frac{\hbar^2}{m d^2}$  zu berechnen und das Potential durch  $b$  und  $x_0 = \frac{r_0}{d}$  auszudrücken. Stellen Sie sowohl die Rotations- als auch die Schwingungsenergie als Funktionen in den Größen  $x_0$ ,  $b$ ,  $\epsilon$  und  $l$  dar.

Geben Sie die Energien in eV, Hz und K an.

**15.8** Der Hamilton-Operator für einen starren Körper ist durch

$$H = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{1}{2I'_\alpha} (L'_\alpha)^2$$

gegeben, wobei  $L'_\alpha$  die Komponenten des Drehimpulses im mitrotierenden System sind. Bestimmen Sie die Eigenwerte für ein zweiatomiges Molekül.

Anleitung:  $[L'_\alpha, L'_\beta] = -i\hbar \epsilon_{\alpha\beta\gamma} L'_\gamma$ . Führen Sie  $L_\alpha = -L'_\alpha$  ein und benützen Sie die axiale Rotationssymmetrie.

**15.9** Lösen Sie die zeitunabhängige Schrödingergleichung für das Kronig-Penney-Modell

$$V(x) = \lambda \sum_n \delta(x - na).$$

Hier läuft  $n$  über alle ganzen Zahlen und  $a$  ist die Gitterkonstante.

## 16. Zeitabhängige Phänomene

### 16.1 Heisenberg-Darstellung für einen zeitabhängigen Hamilton-Operator

Bislang studierten wir Probleme, die durch einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator dargestellt werden konnten. Mit Auffindung der stationären Zustände war das quantenmechanische Anfangswertproblem durch

$$|\psi, t\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi, 0\rangle = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} \langle n|\psi, 0\rangle |n\rangle \quad (16.1)$$

gelöst.

Falls der Hamilton-Operator neben einem zeitunabhängigen  $H_0$  auch einen zeitabhängigen Teil  $V(t)$  enthält,

$$H(t) = H_0 + V(t) , \quad (16.2)$$

können wir entweder die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H(t) |\psi, t\rangle \quad (16.3)$$

zu lösen versuchen oder die sogleich zu besprechenden Heisenberg-Gleichungen. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (16.3) kann formal durch

$$|\psi, t\rangle = U(t, t_0) |\psi, t_0\rangle \quad (16.4)$$

dargestellt werden.  $U(t, t_0)$  gibt an, wie sich ein beliebiger Anfangszustand  $|\psi, t_0\rangle$  im Laufe der Zeit entwickelt. Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt folgende Bestimmungsgleichung für  $U(t, t_0)$ :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0) , \quad (16.5)$$

die unter der Anfangsbedingung

$$U(t_0, t_0) = 1 \quad (16.6)$$

zu lösen ist. Für zeitunabhängiges  $H$  finden wir unmittelbar

$$U(t, t_0) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} H(t - t_0) \right\} ,$$

ein Resultat, das bereits aus Abschn. 8.5 bekannt und gleichbedeutend mit (16.1) ist. Für infinitesimale Zeitdifferenzen folgt aus der Schrödinger-Gleichung

$$|\psi, t + dt\rangle = \left( 1 - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \right) |\psi, t\rangle \quad \text{und somit allgemein} \quad (16.7)$$

$$U(t + dt, t) = 1 - \frac{i}{\hbar} H(t) dt . \quad (16.8)$$

Nun können wir  $U(t, t_0)$  als Produkt von infinitesimalen Zeitentwicklungsoperatoren (16.8) darstellen

$$U(t, t_0) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} H(t_0 + \Delta(n-1)) \Delta \right\} \dots \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} H(t_0) \Delta \right\} , \quad (16.9)$$

wobei das Zeitintervall  $(t - t_0)$  zerlegt wurde in  $n$  infinitesimale Teilintervalle  $\Delta = (t - t_0)/n$ ,  $n \rightarrow \infty$ . Aus (16.9) sieht man sofort, daß  $U(t, t_0)$  unitär ist:

$$U(t, t_0)^\dagger U(t, t_0) = U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) = 1 . \quad (16.10)$$

Wir definieren nun den Heisenberg-Operator  $O_H(t)$  zum Schrödinger-Operator  $O$  durch

$$O_H(t) = U(t, t_0)^\dagger O U(t, t_0) . \quad (16.11)$$

Da  $U(t, t_0)$  der gleichen Differentialgleichung genügt wie  $\exp\{-iHt/\hbar\}$  im zeitunabhängigen Fall, folgt genauso wie in Abschn. 8.5 die Bewegungsgleichung (Heisenberg-Gleichung)

$$\frac{d}{dt} O_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H_H(t), O_H(t)] + \frac{\partial}{\partial t} O_H(t) . \quad (16.12)$$

Der letzte Term in (16.12) tritt nur für Operatoren

$$O_H(t) = O(\mathbf{x}_H(t), \mathbf{p}_H(t), \mathbf{S}_H(t), \dots; t) \quad (16.13)$$

auf, die explizit von der Zeit abhängen (letztes Argument in (16.13)). Der Heisenberg-Zustand ist durch

$$|\psi\rangle_H = U(t, t_0)^\dagger |\psi, t\rangle \quad (16.14)$$

definiert. Also ist  $|\psi\rangle_H = |\psi, t_0\rangle$  und deshalb unabhängig von der Zeit:

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle_H = 0 . \quad (16.15)$$

Genauso wie in (8.59) gilt für die Matrixelemente von Operatoren

$$\langle \psi, t | O | \varphi, t \rangle = \langle \psi |_{\text{H}} O_{\text{H}}(t) | \varphi \rangle_{\text{H}} . \quad (16.16)$$

**Anmerkung:** Wir bemerken noch, daß (16.9) auch kompakt in der Form

$$U(t, t_0) = T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right\} \quad (16.9')$$

geschrieben werden kann, wo  $T$  der Zeitordnungsoperator ist, der die danach auftretenden Faktoren in aufeinanderfolgender Zeit von rechts nach links ordnet, z. B.:

$$T(H(t_1)H(t_2)) = \Theta(t_1 - t_2)H(t_1)H(t_2) + \Theta(t_2 - t_1)H(t_2)H(t_1) .$$

Denn (16.9) läßt sich folgendermaßen umformen:

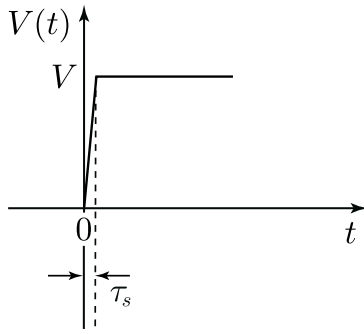
$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= T \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar} H(t_0 + \Delta(n-1))\Delta} \dots e^{-\frac{i}{\hbar} H(t_0)\Delta} \right\} \\ &= T e^{-\frac{i}{\hbar} \{H(t_0 + \Delta(n-1)) + \dots + H(t_0)\}\Delta} . \end{aligned}$$

Hier wurde benützt, daß die Operatoren  $H(t_0 + \Delta(n-1)), H(t_0 + \Delta(n-2)), \dots$  innerhalb eines zeitgeordneten Produktes als kommutierend behandelt werden können, und daß für kommutierende Größen  $e^A e^B = e^{A+B}$  ist. Im Grenzfall  $\Delta \rightarrow 0$  erhält man somit (16.9').

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung oder der Heisenberg-Gleichungen ist für zeitabhängiges  $H(t)$  nur in Einzelfällen möglich: etwa für harmonische Oszillatoren oder niedrigdimensionale Systeme wie z. B. die Bewegung eines Spins der Größe  $1/2$  im Magnetfeld. In aller Regel muß man jedoch Näherungsmethoden verwenden.

## 16.2 Sudden Approximation (Plötzliche Parameteränderung)

Zur Illustration des Anwendungsbereiches dieser Näherungsmethode geben wir folgendes Beispiel an: Ein Atomkern emittiert ein  $\alpha$ -Teilchen. Die Elektronen müssen sich der neuen, um 2 Einheiten verminderten Kernladung anpassen. Dabei ist die für die Umstrukturierung der Elektronenhülle charakteristische Zeit wesentlich größer als die Dauer des  $\alpha$ -Zerfalls. Also befinden sich die Elektronen unmittelbar nach dem Zerfall noch im selben Zustand wie vorher. Die Frage ist z. B., mit welcher Wahrscheinlichkeit die Elektronen nachher im Grundzustand sind. Die allgemeine Problemstellung ist folgende: Der Hamilton-Operator (16.2) sei für  $t \leq 0$  zeitunabhängig,  $H = H_0$ , gehe dann innerhalb der „Schaltzeit“  $\tau_s$  in  $H = H_0 + V$  über und bleibe danach zeitunabhängig (Abb. 16.1). Dabei setzen wir voraus, daß  $\tau_s$  wesentlich kürzer sei als die für die Umstrukturierung des Systems charakteristische Zeit  $\tau_{\text{ch}}$ , d. h.  $\tau_s \ll \tau_{\text{ch}}$ . In diesem Sinne erfolge die Änderung „plötzlich“. Wie groß ist z. B. die Wahrscheinlichkeit, daß das betrachtete System nachher in einem angeregten Zustand ist, wenn es vorher im Grundzustand war?



**Abb. 16.1.** Plötzliche Änderung des zeitabhängigen Teils des Hamilton-Operators (16.2)

Die stationären Zustände von  $H_0$  (vorher) seien

$$|n^0, t\rangle = e^{-iE_n^0 t/\hbar} |n^0\rangle,$$

und die stationären Zustände von  $H_0 + V$  (nachher)

$$|\bar{n}, t\rangle = e^{-i\bar{E}_{\bar{n}} t/\hbar} |\bar{n}\rangle.$$

Wenn das System vor der Änderung im Zustand  $|\psi, t\rangle$  war, dann ist es auf Grund der Voraussetzung  $\tau_s \ll \tau_{\text{ch}}$  auch unmittelbar danach in diesem. Die weitere Zeitentwicklung erfolgt gemäß

$$|\bar{\psi}, t\rangle = \sum_{\bar{n}} e^{-i\bar{E}_{\bar{n}} t/\hbar} |\bar{n}\rangle \langle \bar{n} | \psi, 0 \rangle. \quad (16.17)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Übergang von  $|\psi\rangle$  nach  $|\bar{n}\rangle$  stattfindet, ist

$$P_{\psi \rightarrow \bar{n}} = |\langle \bar{n} | \psi, 0 \rangle|^2. \quad (16.18)$$

Die „sudden approximation“ ist nur für Übergänge zwischen diskreten Zuständen brauchbar. Bei Übergängen ins Kontinuum ist die Bedingung  $\tau_s \ll \tau_{\text{ch}}$  nicht erfüllt.

## 16.3 Zeitabhängige Störungstheorie

### 16.3.1 Störungsentwicklung

Wir setzen nun voraus, daß der zeitabhängige Teil  $V(t)$  im Hamilton-Operator (16.2) klein gegenüber  $H_0$  sei und als Störung betrachtet werden kann. Außerdem sei  $V(t) = 0$  für Zeiten  $t \leq t_0$ .

Für  $t \leq t_0$  befinde sich das System in Zustand  $|\psi^0, t\rangle$ , welcher der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^0, t\rangle = H_0 |\psi^0, t\rangle \quad (16.19)$$

genügt. Mit Einschalten der Störung entwickelt sich daraus ein Zustand  $|\psi, t\rangle$ , der die neue Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = [H_0 + V(t)] |\psi, t\rangle \quad (16.20)$$

und die Anfangsbedingung

$$|\psi, t\rangle = |\psi^0, t\rangle \quad \text{für } t \leq t_0 \quad (16.21)$$

erfüllen muß.

Für die systematische Entwicklung der Störungstheorie ist es zweckmäßig, den Teil der Zeitentwicklung, der auf Grund von  $H_0$  erfolgt und grundsätzlich als bekannt vorausgesetzt wird, abzuseparieren. Dazu gehen wir zur *Wechselwirkungsdarstellung* (auch Dirac-Darstellung genannt) über. Die Zustände in der Wechselwirkungsdarstellung  $|\psi, t\rangle_I$  sind durch (Abschn. 8.5.3)

$$|\psi, t\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} |\psi, t\rangle \quad (16.22)$$

definiert. Die Bewegungsgleichung in der Wechselwirkungsdarstellung erhalten wir, indem wir (16.22) nach der Zeit ableiten und die Schrödinger-Gleichung (16.20) verwenden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I = -H_0 |\psi, t\rangle_I + e^{iH_0 t/\hbar} [H_0 + V(t)] |\psi, t\rangle,$$

also

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I = V_I(t) |\psi, t\rangle_I. \quad (16.23)$$

Hier wurde der Störoperator in der Wechselwirkungsdarstellung

$$V_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (16.24)$$

definiert.

Anstatt (16.20) können wir die Schrödinger-Gleichung in der Wechselwirkungsdarstellung (16.23) lösen. Die Zeitintegration ergibt

$$|\psi, t\rangle_I = |\psi, t_0\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi, t'\rangle_I, \quad (16.25)$$

eine Integralgleichung, die durch iteratives Einsetzen folgende Reihenentwicklung in  $V_I(t)$  ergibt:

$$\begin{aligned} |\psi, t\rangle_I &= |\psi, t_0\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi, t_0\rangle_I \\ &+ \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') |\psi, t_0\rangle_I + \dots \end{aligned} \quad (16.26)$$



Diese Entwicklung bezeichnet man als Neumann-Reihe. Sie erlaubt prinzipiell, bei Zutreffen der Voraussetzungen der Störungstheorie, den Zustand in beliebiger Ordnung im Störoperator zu berechnen. Wir werden uns hier auf Anwendungen beschränken, in denen die Reihe bereits nach dem ersten Term abgebrochen werden kann.

### 16.3.2 Übergänge 1. Ordnung

Das System sei anfangs im Eigenzustand

$$|m, t\rangle = e^{-iH_0 t/\hbar}|m\rangle = e^{-iE_m t/\hbar}|m\rangle$$

des ungestörten Hamilton-Operators  $H_0$ . Gesucht wird die Wahrscheinlichkeit, nach der Wirkung von  $V(t)$  das System zur Zeit  $t$  im Zustand

$$|n, t\rangle = e^{-iH_0 t/\hbar}|n\rangle = e^{-iE_n t/\hbar}|n\rangle$$

zu finden. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für diesen Übergang ist

$$\langle n, t|\psi, t\rangle = \langle n|e^{iH_0 t/\hbar}|\psi, t\rangle = \langle n|\psi, t\rangle_I . \quad (16.27)$$

Setzen wir den Anfangszustand

$$|\psi^0, t\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar}|m, t\rangle = |m\rangle$$

in (16.26) ein, finden wir in 1. Ordnung in  $V_I(t)$

$$|\psi, t\rangle_I = |m\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t')|m\rangle . \quad (16.28)$$

Damit ergibt sich für die Übergangsamplitude

$$\begin{aligned} \langle n, t|\psi, t\rangle &= \delta_{n,m} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle n|V_I(t')|m\rangle \\ &= \delta_{n,m} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(E_n - E_m)t'/\hbar} \langle n|V(t')|m\rangle . \end{aligned} \quad (16.29)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{mn}(t)$  von  $|m\rangle$  in einen anderen orthogonalen Zustand  $|n\rangle$  ist das Betragsquadrat dieses Ausdrucks:

$$P_{mn}(t) = |\langle n, t|\psi, t\rangle|^2 = \left| \frac{1}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(E_n - E_m)t'/\hbar} \langle n|V(t')|m\rangle \right|^2 . \quad (16.30)$$

### 16.3.3 Übergänge in ein kontinuierliches Spektrum, Goldene Regel

Wir wenden nun (16.30) auf Übergänge in ein kontinuierliches Spektrum von Endzuständen an. Beispiele dafür sind:

- die Streuung: Hier geht der Impuls  $\mathbf{k}$  eines Teilchens in  $\mathbf{k}'$  über. Die Störungstheorie erster Ordnung führt auf die Bornsche Näherung der Streutheorie;
- $\alpha$ -Zerfall: Auch hier liegen die Endzustände, die Impulse der  $\alpha$ -Teilchen in einem Kontinuum;
- optische Übergänge: Ein angeregter Zustand geht in einen niedrigeren unter Emission eines Photons über, dessen Impuls kontinuierlich variiert.

Wir werden später diese konkreten Beispiele wieder aufgreifen, jedoch zunächst die allgemeine Theorie derartiger Übergänge aufstellen.

Wir betrachten zunächst eine Störung, die zur Zeit  $t = 0$  eingeschaltet wird und sich dann nicht mehr ändert,

$$V(t) = V \cdot \Theta(t) . \quad (16.31)$$

Wir können hier nicht die „sudden approximation“ verwenden, da Übergänge innerhalb eines Kontinuums von Zuständen in beliebig kurzer Zeit erfolgen.

Setzen wir (16.31) in (16.30) ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i(E_n - E_m)t'/\hbar} \langle n|V|m\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{nm}t} - 1}{\omega_{nm}} \langle n|V|m\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left[ \frac{\sin(\omega_{nm}t/2)}{\omega_{nm}/2} \right]^2 |\langle n|V|m\rangle|^2 \quad \text{mit} \end{aligned} \quad (16.32)$$

$$\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar . \quad (16.33)$$

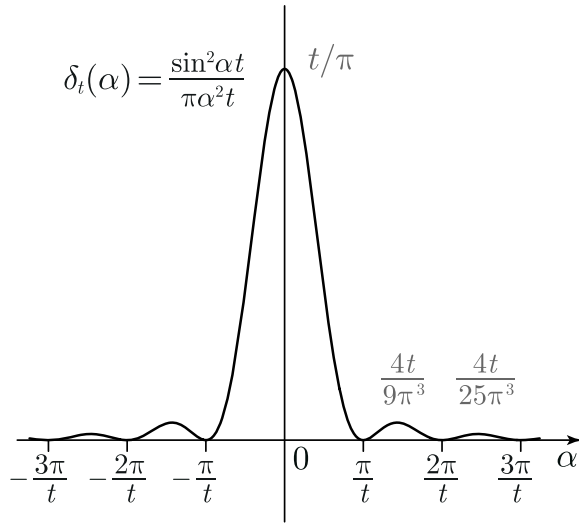
Zur weiteren Auswertung von (16.32) betrachten wir die Funktionenfolge

$$\delta_t(\alpha) = \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi \alpha^2 t} , \quad (16.34a)$$

die als Funktion von  $\alpha$  in Abb. 16.2 dargestellt ist. Sie hat die Eigenschaften

$$\delta_t(\alpha) \begin{cases} = t/\pi & \text{für } \alpha = 0 \\ \leq 1/\pi \alpha^2 t & \text{für } \alpha \neq 0 \end{cases} , \quad (16.34b)$$

und  $\int_{-\infty}^{\infty} dy \sin^2 y/y^2 = \pi$ . Für eine Testfunktion  $F(\alpha)$  gilt

Abb. 16.2. Die Funktion  $\delta_t(\alpha)$ 

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \delta_t(\alpha) F(\alpha) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\sin^2 y}{\pi y^2} F\left(\frac{y}{t}\right) = F(0), \quad (16.34c)$$

also ist die Funktionenfolge  $\delta_t(\alpha)$  eine Darstellung der  $\delta$ -Funktion:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta_t(\alpha) = \delta(\alpha). \quad (16.34d)$$

Für lange Zeiten erhalten wir also von (16.32)

$$P_{mn}(t) = t \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n|V|m\rangle|^2. \quad (16.35)$$

Daraus ergibt sich die Übergangsrate, also die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$\Gamma_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n|V|m\rangle|^2. \quad (16.36)$$

Da wir hier Übergänge in Zustände eines kontinuierlichen Spektrums behandeln, ist die Übergangsrate in eine Gruppe von Zuständen von Interesse; zum Beispiel bei der Streuung in alle Zustände mit der Wellenzahl in einem bestimmten Winkelbereich. Wir setzen voraus, daß das Matrixelement für alle diese Endzustände gleich ist und führen die Zustandsdichte  $\varrho(E_n)$  der Endzustände ein:  $\varrho(E_n)dE_n$  gibt die Zahl der Zustände im Intervall  $dE_n$  an. Dann ist die Übergangsrate in diese Menge von Zuständen

$$\sum_n \Gamma_{mn} = \int dE_n \varrho(E_n) \Gamma_{mn} = \varrho(E_m) \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V|m\rangle|^2. \quad (16.37)$$

Die Energie des in das Matrixelement von (16.37) eingehenden Endzustandes  $|n\rangle$  muß gleich  $E_m$  sein.

Die Formeln (16.36), (16.37) und deren Analoga für periodisch variierende Potentiale  $V(t)$  wurden von Pauli 1928 hergeleitet und werden wegen ihrer vielfältigen Anwendungen nach Fermi als „Goldene Regel“ bezeichnet<sup>1</sup>.

Wir wollen hier noch einige Bemerkungen zur Gültigkeit der Goldenen Regel einschieben. Hierfür müssen wir wieder zu unserer ursprünglichen Darstellung der  $\delta$ -Funktion  $\delta_t[(E_n - E_m)/2\hbar]$  in (16.34a) zurückkehren. Für jedes endliche  $t$  ist die Breite dieser Funktion  $4\pi\hbar/t$ . Damit sie durch eine  $\delta$ -Funktion ersetzt werden darf, muß die Breite der Energieverteilung der Endzustände  $\Delta E$  sehr viel größer sein als  $2\pi\hbar/t$  (Abb. 16.3). Als zweite Bedingung haben wir, daß viele Endzustände innerhalb dieser  $\delta$ -artigen Funktion liegen, nur dann können wir diese Menge von Zuständen durch eine Zustandsdichte charakterisieren. Nennen wir den Abstand der Energieniveaus  $\delta\varepsilon$ , haben wir somit die Bedingungen

$$\Delta E \gg \frac{2\pi\hbar}{t} \gg \delta\varepsilon \quad \text{oder} \quad \frac{2\pi\hbar}{\Delta E} \ll t \ll \frac{2\pi\hbar}{\delta\varepsilon} .$$

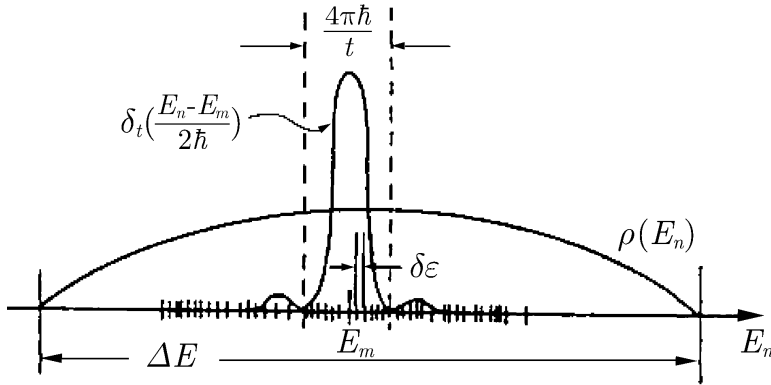


Abb. 16.3. Die Funktion  $\delta_t((E_n - E_m)/2\hbar)$ , die Zustandsdichte  $\rho(E_n)$  und der Abstand der Endzustände

#### 16.3.4 Periodische Störung

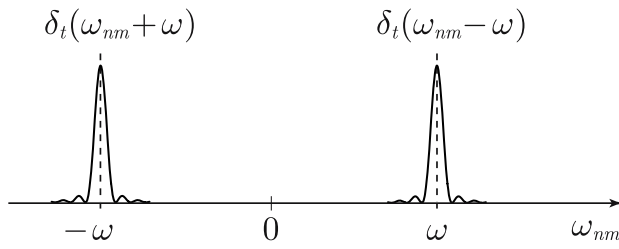
Nun erweitern wir die Goldene Regel noch auf den Fall, daß die zur Zeit  $t = 0$  eingeschaltete Störung periodisch mit der Zeit variiert. Dies liegt etwa bei einem periodischen äußeren elektrischen Feld vor. Allgemein ist

$$V(t) = \Theta(t)(F e^{-i\omega t} + F^\dagger e^{i\omega t}) , \quad (16.38)$$

wobei  $F$  ein Operator ist. Für die später noch zu behandelnde Kopplung an das elektromagnetische Feld ist  $V$  in (16.43) angegeben.

<sup>1</sup> W. Pauli: „Über das  $H$ -Theorem vom Anwachsen der Entropie vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik“. In: *Probleme der modernen Physik, Arnold Sommerfeld zum 60. Geburtstag* (Hirzel, Leipzig 1928);

E. Fermi: *Nuclear Physics* (Univ. Chicago Press, Chicago 1950) p. 148



**Abb. 16.4.** Frequenzabhängigkeit des Übergangsmatrixelementes, schematisch

Dann ist das Übergangsmatrixelement (Abb. 16.4)

$$\langle n, t | \psi, t \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \left[ e^{i(\omega_{nm} - \omega)t'} \langle n | F | m \rangle + e^{i(\omega_{nm} + \omega)t'} \langle n | F^\dagger | m \rangle \right]. \quad (16.39)$$

Wegen der Nichtüberlappung der beiden  $\delta$ -artigen Funktionen tragen die gemischten Terme im Absolutbetragsquadrat von (16.39) nichts bei:

$$|\langle n, t | \psi, t \rangle|^2 = t \frac{2\pi}{\hbar^2} [\delta(\omega_{nm} - \omega) |\langle n | F | m \rangle|^2 + \delta(\omega_{nm} + \omega) |\langle n | F^\dagger | m \rangle|^2].$$

Daraus ergibt sich für die Übergangsrate

$$\begin{aligned} \Gamma_{mn} &= \frac{2\pi}{\hbar} [\delta(E_n - E_m - \hbar\omega) |\langle n | F | m \rangle|^2 \\ &\quad + \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) |\langle n | F^\dagger | m \rangle|^2]. \end{aligned} \quad (16.40)$$

## 16.4 Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld

### 16.4.1 Hamilton-Operator

Eine wichtige Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie, insbesondere der Goldenen Regel, ist die Theorie der Emissions- und Absorptionsvorgänge von Photonen. Der uns bekannte Hamilton-Operator eines Elektrons im elektromagnetischen Feld ist

$$H = \frac{1}{2m} \left[ \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right]^2 + e\Phi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}), \quad (16.41)$$

wobei in diesem Abschnitt der Spin außer acht gelassen wird. Daraus folgt für Atome mit mehreren Elektronen der ungestörte Hamilton-Operator

$$H_0 = \sum_i \left( \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{x}_i) \right) \quad (16.42)$$

und der zeitabhängige Wechselwirkungsterm

$$V(t) = \sum_i \left( -\frac{e}{2mc} \{ \mathbf{p}_i, \mathbf{A}(\mathbf{x}_i, t) \} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{x}_i, t) + e\Phi(\mathbf{x}_i, t) \right), \quad (16.43)$$

wobei wir über die Elektronen summieren. Mit der Teilchendichte und Teilchenstromdichte<sup>2,3</sup>

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad \text{und} \quad (16.44a)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\} \quad (16.44b)$$

können wir  $V(t)$  auch in der Form

$$V(t) = \int d^3x \left[ -\frac{e}{c} \mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) + \frac{e^2}{2mc^2} \rho(\mathbf{x}) \mathbf{A}^2(\mathbf{x}, t) + e\rho(\mathbf{x})\Phi(\mathbf{x}, t) \right] \quad (16.45)$$

schreiben.

### 16.4.2 Quantisierung des Strahlungsfeldes

Elektromagnetische Wellen sind Oszillationsvorgänge des elektromagnetischen Feldes. Diese wollen wir in Analogie zum eindimensionalen harmonischen Oszillator quantisieren. Für einen eindimensionalen Oszillator  $q$  wissen wir aus Abschn. 3.1, daß der Hamilton-Operator

$$H = \frac{m\dot{q}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2} q^2 \quad (16.46a)$$

durch die Transformation

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (ae^{-i\omega t} + a^\dagger e^{i\omega t}), \quad (16.46b)$$

$$[a, a^\dagger] = 1, \quad (16.46c)$$

in die Form

$$H = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (16.46d)$$

gebracht werden kann.

<sup>2</sup> Elektrische Stromdichte

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) = -c \frac{\delta H}{\delta \mathbf{A}} = \frac{e}{2m} \sum_i \left\{ \left[ \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_i, t) \right], \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\}$$

<sup>3</sup> Der Index  $i$  numeriert die Elektronen.

Für das freie Strahlungsfeld verwenden wir die transversale Eichung (auch Coulomb Eichung),  $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ . Dann gilt wegen der Abwesenheit von Quellen  $\Phi = 0$  und

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (16.47a)$$

$\mathbf{A}$  genügt wegen der Abwesenheit äußerer Ströme der freien Wellengleichung. Nun können wir das Strahlungsfeld in eine Fourier-Reihe

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (16.47b)$$

entwickeln. Die einzelnen Schwingungsamplituden  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t)$  werden wir ebenso wie in (16.46b) in Summen von Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren zerlegen. Dazu müssen wir nur noch finden, was wir für  $m$  und  $\omega$  einzusetzen haben. Dies können wir aus der Energie des Strahlungsfeldes ablesen, welche durch

$$H_{\text{Str}} = \frac{1}{8\pi} \int d^3x (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \frac{V}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{c^2} |\dot{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}|^2 + |\mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}}|^2 \right) \quad (16.48)$$

gegeben ist. Vergleich von (16.48) mit (16.46a) zeigt, daß  $ck$  für  $\omega$  und  $1/4\pi c^2$  für  $m$  einzusetzen ist. Wenn wir schließlich noch das Vektorfeld  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$  durch die beiden auf  $\mathbf{k}$  und untereinander senkrecht stehenden Polarisationsvektoren  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}$  ( $\lambda = 1, 2$ ) darstellen, erhalten wir

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{kV}} \left( a_{\mathbf{k},\lambda} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega_{\mathbf{k}} t} + a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + i\omega_{\mathbf{k}} t} \right). \quad (16.49)$$

Hier haben wir die Frequenz  $\omega_{\mathbf{k}} = ck$  und das Volumen  $V$  eingeführt, an dessen Begrenzung wir periodische Randbedingungen annehmen und dadurch die Werte von  $\mathbf{k}$  festlegen.

In Analogie zum Oszillator verlangen wir

$$[a_{\mathbf{k},\lambda}, a_{\mathbf{k}',\lambda'}^{\dagger}] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\lambda,\lambda'}, \quad [a_{\mathbf{k},\lambda}, a_{\mathbf{k}',\lambda'}] = [a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}, a_{\mathbf{k}',\lambda'}^{\dagger}] = 0. \quad (16.50)$$

Dann erzeugt (vernichtet)  $a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}$  ( $a_{\mathbf{k},\lambda}$ ) ein Quant mit der Wellenzahl  $\mathbf{k}$  und der Polarisation  $\lambda$ . Setzt man die Entwicklung (16.49) von  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  in (16.48) ein, so erhält man als Hamilton-Operator des freien Strahlungsfeldes<sup>4</sup>

$$H_{\text{Str}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar ck \left( a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (16.51a)$$

<sup>4</sup> Die Summe der Nullpunktenergien in (16.51a) divergiert. In der Quantenfeldtheorie werden die Produkte in (16.48) in normalgeordneter Form definiert, d. h. alle Erzeugungsoperatoren treten links von den Vernichtungsoperatoren auf. Dann enthält (16.51a) die Nullpunktenergien nicht mehr, ist aber sonst ungeändert. Siehe z. B. F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*, 4. Aufl. (QM II), Springer, Berlin Heidelberg, 2005.

Die Operatoren

$$\hat{n}_{\mathbf{k},\lambda} = a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k},\lambda}$$

haben Eigenwerte  $n_{\mathbf{k},\lambda} = 0, 1, 2, \dots$  und ihre Eigenzustände sind von der Form

$$|n_{\mathbf{k},\lambda}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\mathbf{k},\lambda}!}} \left( a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \right)^{n_{\mathbf{k},\lambda}} |0\rangle,$$

wo  $|0\rangle$  der Vakuumzustand ohne Photonen ist.

Die Eigenzustände des freien Hamilton-Operators  $H_{\text{Str}}$  des Strahlungsfeldes sind direkte Produkte derartiger Zustände

$$|\dots, n_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle = \prod_{\mathbf{k}_i} \prod_{\lambda_i} |n_{\mathbf{k}_i, \lambda_i}\rangle$$

mit der Energie

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( n_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right).$$

Der Operator  $a_{\mathbf{k},\lambda}$  erniedrigt die Besetzungszahl  $n_{\mathbf{k},\lambda}$  der Schwingung  $(\mathbf{k}, \lambda)$  um eins, während alle anderen Besetzungszahlen ungeändert bleiben

$$a_{\mathbf{k},\lambda} |\dots, n_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k},\lambda}} |\dots, n_{\mathbf{k},\lambda} - 1, \dots\rangle.$$

Dementsprechend erniedrigt sich die Energie um  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ . Deshalb verstehen wir  $a_{\mathbf{k},\lambda}$  als Vernichtungsoperator, welcher ein Photon mit der Wellenzahl  $(\mathbf{k}, \lambda)$  also mit Impuls  $\hbar\mathbf{k}$ , Polarisationsvektor  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}$  und Energie  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$  vernichtet. Entsprechend ist  $a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger$  der Erzeugungsoperator derartiger Photonen

$$a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger |\dots, n_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k},\lambda} + 1} |\dots, n_{\mathbf{k},\lambda} + 1, \dots\rangle.$$

Der gesamte Hamilton-Operator von Materie, die mit dem quantisierten Strahlungsfeld wechselwirkt, lautet

$$H = H_0 + H_{\text{Str}} + H_1. \quad (16.51b)$$

Hier ist  $H_0$  der Hamilton-Operator der Elektronen (16.42),  $H_{\text{Str}}$  der Hamilton-Operator des freien (nichtwechselwirkenden) Strahlungsfeldes (16.51a) und

$$H_1 = \int d^3x \left[ -\frac{e}{c} \mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) + \frac{e^2}{2mc^2} \varrho(\mathbf{x}) \mathbf{A}^2(\mathbf{x}) \right] \quad (16.51c)$$

der Wechselwirkungsoperator von Materie und Strahlungsfeld, wie er aus (16.45) folgt. In der Schrödinger-Darstellung sind dabei  $\varrho(\mathbf{x})$  und  $\mathbf{j}(\mathbf{x})$  (16.44a,b) gegeben und für den Feldoperator  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  ist (16.49) mit  $t = 0$  einzusetzen. In der Wechselwirkungsdarstellung bezüglich  $H_0 + H_{\text{Str}}$  ist  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  durch  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  aus (16.49) zu ersetzen und  $(\varrho(\mathbf{x}), \mathbf{j}(\mathbf{x}))$  durch



$$(\rho_I(\mathbf{x}, t), \mathbf{j}_I(\mathbf{x}, t)) = e^{iH_0 t/\hbar} (\rho(\mathbf{x}), \mathbf{j}(\mathbf{x})) e^{-iH_0 t/\hbar} .$$

Der erste Term des Wechselwirkungs-Hamilton-Operators (16.51c) führt zu Prozessen, bei denen ein Photon erzeugt oder vernichtet wird. Der zweite Term bewirkt die Vernichtung (Erzeugung) von zwei Photonen und auch die Vernichtung eines Photons bei gleichzeitiger Erzeugung eines Photons.

### 16.4.3 Spontane Emission

Wir betrachten nun die spontane Emission eines Photons durch ein Atom. Dabei geht ein atomares Elektron von seinem Anfangszustand  $|m\rangle$  in den Zustand  $|n\rangle$  über und emittiert ein Photon mit Wellenzahl  $\mathbf{k}$  und Polarisation  $\lambda$ . Das Strahlungsfeld befinde sich anfangs im Grundzustand – auch Vakuumzustand genannt – den wir mit  $|0\rangle$  bezeichnen. Dann ist der Anfangszustand des Gesamtsystems  $|0\rangle|m\rangle$  und sein Endzustand  $a_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger|0\rangle|n\rangle$ . Der Störoperator, der den Übergang induziert, ist durch den ersten Term in (16.45) (oder (16.51c)) gegeben, wobei wir (16.49) einsetzen. Er ist von der Form (16.38). Wegen  $a_{\mathbf{k}',\lambda'}|0\rangle=0$  und der Oszillator-(Bose-)Vertauschungsrelation trägt in der Goldenen Regel für die Übergangsrate (16.40) nur der zweite Term bei,

$$\begin{aligned} \Gamma_{m \rightarrow n, \mathbf{k}, \lambda} &= \frac{(2\pi)^2 e^2}{kc} \delta(E_m - E_n - \hbar ck) \\ &\times \left| \langle n | \int d^3x \mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}}{\sqrt{V}} | m \rangle \right|^2 . \end{aligned} \quad (16.52)$$

Daraus können wir nun die Leistung  $dP_\lambda$ , die in den Raumwinkel  $d\Omega$  abgestrahlt wird, bestimmen. Dazu erinnern wir uns, daß in einem Volumenelement  $d^3k$  des  $\mathbf{k}$ -Raumes  $d^3k \cdot V/(2\pi)^3$  Zustände liegen und schreiben  $d^3k = k^2 dk d\Omega$ . Führen wir noch die Fourier-Transformation der Stromdichte ein

$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}} = \int d^3x \mathbf{j}(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} , \quad (16.53)$$

so finden wir schließlich

$$\begin{aligned} dP_\lambda &= \sum_{\mathbf{k} \in d\Omega} \hbar ck \Gamma_{m \rightarrow n, \mathbf{k}, \lambda} \\ &= d\Omega \int \frac{dk k^3 \hbar}{(2\pi)^3} \frac{(2\pi)^2}{k} e^2 |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* | m \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar ck) , \end{aligned} \quad (16.54)$$

$$\frac{dP_\lambda}{d\Omega} = \frac{\omega^2 e^2}{2\pi c^3} |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* | m \rangle|^2 . \quad (16.55)$$

Wegen des in der  $\delta$ -Funktion von (16.54) enthaltenen Energiesatzes ist die Frequenz  $\omega = (E_m - E_n)/\hbar$  und die Wellenzahl  $\mathbf{k}$  im Matrixelement ist auf  $|\mathbf{k}| = \omega/c$  eingeschränkt.

**Anmerkung:** Bevor wir diese quantenmechanische Formel auswerten, wollen wir uns einen Überblick über die auftretenden Größenordnungen verschaffen. Die Energie eines bei atomaren Übergängen emittierten Photons ist  $\hbar\omega \sim mc^2(Z\alpha)^2 \sim (Ze)^2/a$ , deshalb ist die Wellenlänge  $\lambda = \lambda/(2\pi) = c/\omega \approx a/(Z^2 \cdot \alpha)$ , wobei  $a$  der Bohrsche Radius und  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante ist (siehe Abschn. 6.3) und die klassische Umlaufzeit  $\tau \approx 2\pi a/Zv \approx 2\pi a/(Z^2\alpha c) \simeq 2\pi/\omega$ . Zur Bestimmung der Lebensdauer  $\Delta T$  oder Dauer des optischen Übergangs übernehmen wir aus der *klassischen* Elektrodynamik die Leistung, die von einer beschleunigten Ladung  $e$  in alle Raumrichtungen emittiert wird:

$$P = \int dP = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{x}}^2 .$$

Für atomare Dimensionen können wir dies so abschätzen:

$$P \sim \frac{\omega^4 e^2}{c^3} \left(\frac{a}{Z}\right)^2 \sim \omega \frac{1}{\lambda^3} \frac{e^2}{a} \frac{a^3}{Z^2} \sim \hbar\omega^2 \alpha^3 Z^2 .$$

Größenordnungsmäßig muß die Leistung auch gleich dem Verhältnis von  $\hbar\omega$  zu  $\Delta T$  sein, d. h.  $P \approx \hbar\omega/\Delta T$ , und deshalb

$$\Delta T \approx \frac{1}{Z^2} \omega^{-1} \alpha^{-3} \sim \omega^{-1} \alpha^{-3} . \quad (16.56)$$

Damit können wir auch die Kohärenzlänge der emittierten Lichtwelle  $\Delta L = c \cdot \Delta T$  abschätzen. Für sichtbares Licht ist  $1/\lambda = 1.3 \times 10^4 - 2.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , d. h.  $\omega \approx 10^{15}$  Hz, und deshalb  $\Delta T \approx 10^{-9}$  sec. Dem entspricht ein kohärenter Wellenzug der Länge  $\Delta L \approx 10-20$  cm.

Nun kehren wir zu (16.55) für die pro Raumwinkeleinheit in Richtung von  $\mathbf{k}$  abgestrahlte Leistung zurück. Weil für Atome

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \approx ka = a/\lambda \approx \alpha \ll 1 \quad (16.57)$$

ist, können wir im Matrixelement die Exponentialfunktion von (16.53) entwickeln:

$$\begin{aligned} \langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} | m \rangle &= \langle n | \int d^3x (1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})^2 + \dots) \mathbf{j}(\mathbf{x}) | m \rangle \\ &= \langle n | \mathbf{j}_0 | m \rangle - i \langle n | \int d^3x (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \mathbf{j}(\mathbf{x}) | m \rangle + \dots \end{aligned} \quad (16.58)$$

Die Terme in (16.58) geben der Reihe nach elektrische Dipolübergänge, magnetische Dipolübergänge, elektrische Quadrupolübergänge etc.

#### 16.4.4 Elektrische Dipolübergänge (E1)

Diese rühren vom Term nullter Ordnung in (16.58) her. Die Fourier-transformierte Stromdichte bei  $\mathbf{k} = 0$  ist nach (16.53) und (16.44b)

$$\mathbf{j}_0 = \frac{1}{m} \mathbf{P} , \quad \text{wobei} \quad (16.59)$$

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i \quad (16.60)$$

der Gesamtimpuls ist. Die Bewegungsgleichung für den Schwerpunkt

$$\mathbf{X} = \sum_i \mathbf{x}_i \quad (16.61)$$

ist gerade

$$\frac{1}{m} \mathbf{P} = \frac{i}{\hbar} [H_0, \mathbf{X}] , \quad (16.62)$$

mittels derer sich das in (16.58) benötigte Matrixelement zu

$$\begin{aligned} \langle n | \mathbf{j}_0 | m \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle n | [H_0, \mathbf{X}] | m \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \langle n | \mathbf{X} | m \rangle \end{aligned} \quad (16.63)$$

ergibt. Wir definieren das Dipolmatrixelement

$$\mathbf{d}_{nm} = \langle n | \mathbf{X} | m \rangle \quad (16.64)$$

und erhalten schließlich für die abgestrahlte Leistung von Photonen mit Polarisation  $\lambda$

$$\frac{dP_\lambda}{d\Omega} = \frac{\omega^4 e^2}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{nm} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*|^2 . \quad (16.65)$$

Die abgestrahlte Leistung ist proportional zur vierten Potenz der Frequenz  $\omega = (E_n - E_m)/\hbar$  des abgestrahlten Lichts. Die Amplitude des emittierten Lichts ist proportional zur Projektion von  $\mathbf{d}_{nm}$  auf  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*$  und die Intensität zu deren Quadrat. Das Matrixelement  $e\mathbf{d}_{nm}$  des Dipoloperators  $e\mathbf{X}$  bestimmt, welche elektrischen Dipolübergänge möglich sind.

#### 16.4.5 Auswahlregeln für Elektrische Dipol-(E1)-Übergänge

Aussagen über das Verschwinden oder mögliche Nichtverschwinden des Matrixelementes  $\mathbf{d}_{nm}$  bezeichnet man als Auswahlregeln. Zu deren Herleitung gehen wir von

$$[L_z, Z] = 0 , \quad (16.66a)$$

$$[L_z, X \pm iY] = \pm(X \pm iY)\hbar \quad (16.66b)$$

aus, wobei

$$\mathbf{L} = \sum_i (\mathbf{x}_i \times \mathbf{p}_i) \quad (16.67)$$

der Gesamtdrehimpuls und  $X, Y, Z$  die Komponenten des vorhin definierten Schwerpunkts sind. Wir nehmen an, daß Anfangs-(End-)zustand Eigenzustände von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  sind mit Quantenzahlen  $l(l')$  und  $m(m')$ . Dann folgt aus (16.66a,b)

$$\langle l', m' | Z | l, m \rangle (m' - m) = 0, \quad (16.68a)$$

$$\langle l', m' | (X + iY) | l, m \rangle (m' - m - 1) = 0 \quad \text{und} \quad (16.68b)$$

$$\langle l', m' | (X - iY) | l, m \rangle (m' - m + 1) = 0. \quad (16.68c)$$

Elektrische Dipolübergänge sind nur dann möglich, wenn eines der Dipolmatrixelemente endlich ist, d. h. nach (16.68a–c), wenn eine der Auswahlregeln

$$m' = \begin{cases} m \\ m \pm 1 \end{cases} \quad (16.69)$$

erfüllt ist.

Mittels des Kommutators

$$[\mathbf{L}^2, [\mathbf{L}^2, \mathbf{X}]] = 2\hbar^2 \{\mathbf{X}, \mathbf{L}^2\}$$

zeigt man ganz analog, daß

$$\langle l', m' | \mathbf{X} | l, m \rangle (l + l') (l + l' + 2) [(l - l')^2 - 1] = 0.$$

Aus dem letzten Faktor folgt die Auswahlregel

$$l' = l \pm 1. \quad (16.70)$$

Da  $l'$  und  $l$  beide nicht negativ sind, kann der dritte Faktor nicht verschwinden, und der zweite nur für  $l' = l = 0$ . Dies ist aber keine mögliche Auswahlregel, da die Zustände mit  $l' = l = 0$  richtungsunabhängig sind und deshalb diese Matrixelemente von  $\mathbf{X}$  verschwinden. Formal zeigt man dies leicht mittels des Paritätsoperators  $P$  (siehe (5.35)),

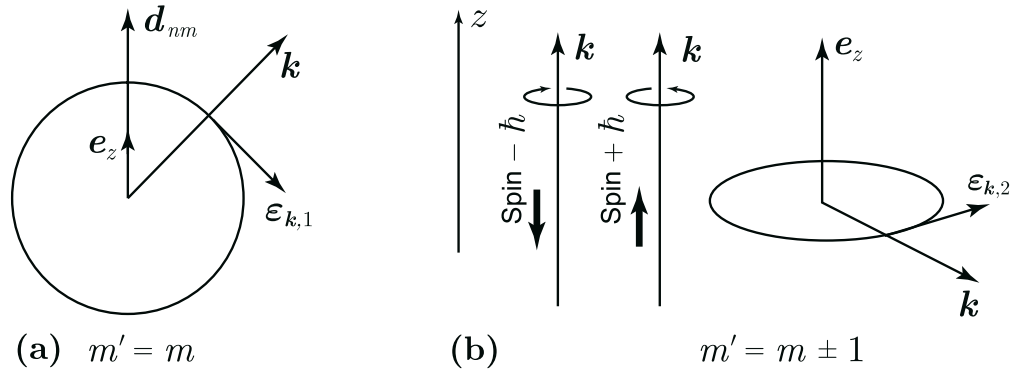
$$\langle 0 | \mathbf{X} | 0 \rangle = \langle 0 | P \mathbf{X} P | 0 \rangle = -\langle 0 | \mathbf{X} P^2 | 0 \rangle = -\langle 0 | \mathbf{X} | 0 \rangle,$$

also  $\langle 0 | \mathbf{X} | 0 \rangle = 0$ .

Wir wollen nun noch die Polarisation des emittierten Lichts besprechen. Für Übergänge, bei denen sich  $m$  nicht ändert,  $m' = m$ , ist nach (16.68)  $\mathbf{d}_{mn} \sim \mathbf{e}_z$ . Das emittierte Licht ist nach (16.65) für derartige Übergänge in der  $\mathbf{k} - \mathbf{e}_z$ -Ebene linear polarisiert (siehe Abb. 16.5a). In der  $z$ -Richtung gibt es keine Abstrahlung.

Für elektrische Dipolübergänge mit  $m' = m \pm 1$  sind die Matrixelemente von  $X \pm iY$  endlich und wegen (16.68b,c)

$$\langle l', m' | (X \mp iY) | l, m \rangle = 0, \quad \text{d. h.} \quad \langle l', m' | Y | l, m \rangle = \mp i \langle l', m' | X | l, m \rangle.$$



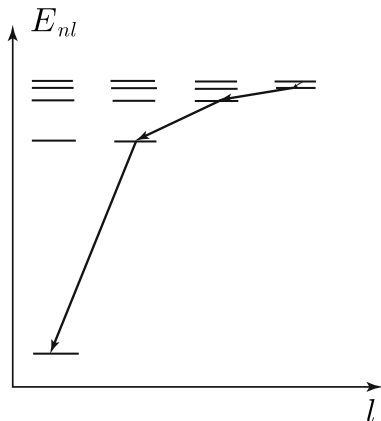
**Abb. 16.5a,b.** Polarisation für elektrische Dipolübergänge

Da außerdem die  $Z$ -Komponente wegen (16.68a) Null sein muß, finden wir

$$\mathbf{d} \sim \begin{pmatrix} 1 \\ \mp i \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{16.71}$$

Zeigt der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  des emittierten Photons in die  $z$ -Richtung, so ist es wegen  $\boldsymbol{\varepsilon}_{r(l)} = \boldsymbol{\varepsilon}_1 \mp i\boldsymbol{\varepsilon}_2$  rechts-(links-)zirkular polarisiert, und seine Helizität negativ (positiv), entsprechend einem Spin  $-\hbar$  ( $+\hbar$ ) in Richtung von  $\mathbf{k}$ , den es auf Grund der Erhaltung der  $z$ -Komponente des Drehimpulses hier mitnehmen muß. In der „äquatorialen“  $xy$ -Ebene emittiertes Licht ist dagegen linear polarisiert. Für alle übrigen  $\mathbf{k}$ -Richtungen ist es elliptisch polarisiert (siehe Abb. 16.5b).

Die Auswahlregeln schränken die optischen Übergänge erheblich ein. So kann ein H-Atom von einem der Rydberg-Zustände mit großer Hauptquantenzahl  $n$  aus, wenn darüberhinaus auch noch  $l = n - 1$  ist, nicht direkt in den Grundzustand, sondern über Dipolübergänge nur Schritt für Schritt von einem Niveau zum nächsten übergehen. Das gleiche findet man beim Einfang von Myonen, die zunächst in einen hochangeregten exzentrischen Zustand, d. h.  $l \approx n$ , gehen (siehe Abb. 16.6).



**Abb. 16.6.** Übergänge von  $n, n - 1$  Zuständen

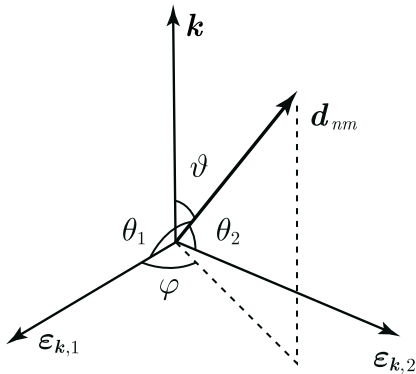
### 16.4.6 Die Lebensdauer für Elektrische Dipolübergänge

Wir sind nun in der Lage, die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zu berechnen und die Lebensdauer eines angeregten Zustandes zu bestimmen. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für ein in den Raumwinkel  $d\Omega$  emittiertes Photon ist gegeben durch

$$dw_\lambda = \sum_{\mathbf{k} \in d\Omega} \Gamma_{m \rightarrow n, \mathbf{k}, \lambda} . \quad (16.72)$$

Im Vergleich zur Strahlungsleistung in (16.54) fehlt der Faktor  $\hbar ck$ . Für elektrische Dipolübergänge geben daher dieselben Schritte, die zu (16.55) führen

$$\begin{aligned} dw_\lambda &= \frac{\omega^3 e^2}{2\pi c^3 \hbar} |\mathbf{d}_{nm} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}|^2 d\Omega \\ &= \frac{\omega^3 e^2}{2\pi c^3 \hbar} |\mathbf{d}_{nm}|^2 \cos^2 \theta_\lambda d\Omega . \end{aligned} \quad (16.73)$$



**Abb. 16.7.** Die Orientierung von  $\mathbf{d}_{nm}$  und den Polarisationsvektoren

Hierbei ist  $\theta_\lambda$  der von  $\mathbf{d}_{nm}$  und  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}^*$  eingeschlossene Winkel. Aus Abb. 16.7 erkennt man  $\cos \theta_1 = \sin \vartheta \cos \varphi$  und  $\cos \theta_2 = \sin \vartheta \sin \varphi$ . Die Summation über beide Polarisationsrichtungen und die Integration über alle Richtungen des ausgesandten Photons ergibt somit

$$\int d\Omega (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2) = \int d\Omega \sin^2 \vartheta = 2\pi \int_{-1}^1 d(\cos \vartheta) \sin^2 \vartheta = 8\pi/3 .$$

Mit (16.73) findet man dann die totale Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit von einem Zustand  $m$  in einen Zustand  $n$

$$w = \frac{4\omega^3 e^2}{3c^3 \hbar} |\mathbf{d}_{nm}|^2 . \quad (16.74)$$

In Analogie zu der den  $\alpha$ -Zerfall betreffenden Gleichung (3.75a) hängt die Lebensdauer  $\tau$  durch

$$\frac{1}{\tau} = \sum_n w \quad (16.75)$$

mit  $w$  zusammen, wobei sich die Summe über alle erlaubten Endzustände erstreckt. Zum Beispiel liefert der Übergang vom Wasserstoffzustand  $nlm$  in  $n'l'm'$ , wo  $m' = m, m \pm 1$ , einen Beitrag

$$\begin{aligned} & \sum_{m'=0,\pm 1} w(nlm, n'l'm') \\ &= \frac{4\omega^3 e^2}{3c^3 \hbar} \left\{ \begin{array}{c} l+1 \\ 2l+1 \\ l \\ 2l+1 \end{array} \right\} \left| \int_0^\infty dr r^3 R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) \right|^2 \quad \text{für } l' = \begin{cases} l+1 \\ l-1 \end{cases} . \end{aligned} \quad (16.76)$$

Insbesondere kann diese Übergangsrate für Wasserstoff vom  $2p$  in den  $1s$ -Zustand leicht berechnet werden, was zur Lebensdauer

$$\tau(2p \rightarrow 1s) = 1.6 \times 10^{-9} \text{ sec} .$$

führt.

### 16.4.7 Elektrische Quadrupol- und Magnetische Dipolübergänge

Die elektrischen Quadrupolübergänge ( $E2$ ) und die magnetischen Dipolübergänge ( $M1$ ) ergeben sich aus dem zweiten Term in (16.58) für die Entwicklung der Stromdichte. Zuerst symmetrisieren wir bezüglich Wellenzahl und Polarisation

$$\begin{aligned} & -i \int d^3x (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*] \\ &= -i \int d^3x \left[ \frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*] - (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{k}] \} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*] + (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \mathbf{x}) [\mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{k}] \} \right] . \end{aligned} \quad (16.77)$$

Der erste Term kann auch in die Form

$$-i \frac{1}{2} \int d^3x (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*) \cdot [\mathbf{x} \times \mathbf{j}(\mathbf{x})] = -\frac{i}{2m} (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*) \cdot \mathbf{L} \quad (16.78)$$

gebracht werden. Wegen der Proportionalität zum Bahndrehimpuls und damit zum Bahnanteil des Operators des magnetischen Moments, nennt man die daraus resultierenden Übergänge *magnetische Dipolübergänge* ( $M1$ ). Das Matrixelement

$$\frac{1}{2m} \langle l', m' | (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^*) \cdot \mathbf{L} | l, m \rangle$$

ist nur dann verschieden von Null, wenn die Auswahlregeln

$$m' - m = \begin{cases} 0 \\ \pm 1 \end{cases} \quad \text{und} \quad l' - l = 0 \quad (16.79)$$

für magnetische Dipolübergänge erfüllt sind. Erstere folgt aus den bekannten Eigenschaften des Drehimpulses und letztere aus  $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}] = 0$ . Für den zweiten Term in (16.77) ergibt sich mit (16.45)<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda}^* k_j \int d^3x (j_l(\mathbf{x})x_j + x_l j_j(\mathbf{x})) \\ &= \frac{1}{2}\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda}^* k_j \frac{1}{2m} \sum_i (\{p_{il}, x_{ij}\} + \{x_{il}, p_{ij}\}) . \end{aligned} \quad (16.80)$$

Mit

$$[x_j x_l, H_0] = \frac{i\hbar}{m} (x_j p_l + p_j x_l) \quad (16.81)$$

ergibt sich deshalb als Matrixelement für *Quadrupolübergänge*

$$\frac{1}{2} \frac{E_m - E_n}{\hbar} \langle n | \sum_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i) (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \mathbf{x}_i) | m \rangle .$$

$x_l x_j$  ist der Operator des Quadrupolmoments. Es ist schon aus (16.58) wegen des zusätzlichen Faktors  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$  ersichtlich, daß die *M1*- und *E2*-Übergänge im Vergleich zu den *E1*-Übergängen eine um  $ka \approx \alpha = 1/137$  kleinere Amplitude haben. Dies kann man natürlich auch sofort den Matrixelementen ansehen. Die höheren Multipolübergänge, entsprechend den Termen höherer Ordnung von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \sim \alpha$  in (16.58), sind noch viel schwächer und daher nur bemerkbar, wenn durch Auswahlregeln die niedrigeren Übergänge verboten sind.

Da der Stör-Hamilton-Operator in der Form (16.45) den Spin der Elektronen nicht enthält, gilt für alle bisher besprochenen Übergänge, daß der Spin erhalten bleibt, d. h. die zusätzliche Auswahlregel

$$\Delta S = S' - S = 0 . \quad (16.82)$$

Nach unseren Ausführungen aus Kap. 5 gibt es jedoch auch eine Ankopplung des Strahlungsfeldes an den Spin. Gemäß (9.28) und (9.25) haben wir hierfür den zusätzlichen Störoperator

$$\begin{aligned} & - \frac{ge}{2mc} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i, t) \\ &= - \frac{ge}{2mc} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \nabla \times \left\{ \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \left[ a_{\mathbf{k},\lambda} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} \frac{e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i - \omega_k t)}}{\sqrt{V}} + \text{h. c.} \right] \right\} \\ &= - \frac{ge}{2mc} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot i\mathbf{k} \times \left\{ \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \left[ a_{\mathbf{k},\lambda} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} \frac{e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i - \omega_k t)}}{\sqrt{V}} - \text{h. c.} \right] \right\} , \end{aligned} \quad (16.83)$$

<sup>5</sup> Der Index  $i$  numeriert wieder die Elektronen. Die Einsteinsche Summationskonvention wird für die Indizes  $j$  und  $l$  verwendet, welche die kartesischen Vektorkomponenten bezeichnen.



wobei wir  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  in der Darstellung (16.49) verwenden. Wie man sieht, führt dies ebenfalls zu einem um den Faktor  $\hbar k/p \approx k \cdot a \approx \alpha$  kleineren Matrixelement gegenüber dem Matrixelement des elektrischen Dipolübergangs.

Für die spinabhängigen magnetischen Dipolübergänge gilt die Auswahlregel (16.82) nicht mehr. Man könnte meinen, daß (16.83) für He einen Übergang vom Triplettzustand  $1s2s\ ^3S_1$  in den Singulettzustand  $1s^2\ ^1S_0$  ergeben könnte. Das Matrixelement der Ortsfunktion ist aber Null, da  $|100\rangle|100\rangle$  und  $\sum_i \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i\}$  symmetrisch und  $|100\rangle|2lm\rangle - |2lm\rangle|100\rangle$  antisymmetrisch sind.

### 16.4.8 Absorption und stimulierte Emission

Als abschließendes Beispiel für die Wechselwirkung von Atomelektronen mit dem Strahlungsfeld studieren wir kurz die Absorption und die stimulierte Emission von Photonen.

Betrachten wir zuerst die Absorption eines Photons mit Wellenzahl und Polarisation  $(\mathbf{k}, \lambda)$ . Angenommen, im Anfangszustand befinden sich gerade  $n_{\mathbf{k}, \lambda}$  Photonen der Art  $(\mathbf{k}, \lambda)$ . Dann besteht der Endzustand aus  $n_{\mathbf{k}, \lambda} - 1$  derartigen Photonen. Sei der Anfangszustand des Atoms  $|n\rangle$  und der (angeregte) Endzustand  $|m\rangle$ : Der beschriebene Prozeß ergibt sich aus dem ersten Ausdruck in (16.51c) und dem darin enthaltenen Vernichtungsoperator. Die Übergangsamplitude ist gegeben durch das Matrixelement

$$\langle m | \langle n_{\mathbf{k}, \lambda} - 1 | H_1 | n_{\mathbf{k}, \lambda} \rangle | n \rangle = -e \sqrt{\frac{2\pi\hbar n_{\mathbf{k}, \lambda}}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \langle m | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} | n \rangle. \quad (16.84)$$

Setzt man dies in die Goldene Regel ein, ergibt sich für die Absorptionsrate (Absorption pro Zeiteinheit)

$$\Gamma_{n \rightarrow m}^{\text{abs}} = n_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{(2\pi)^2 e^2}{V c k} \delta(E_m - E_n - \hbar c k) |\langle m | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} | n \rangle|^2, \quad (16.85)$$

in vollkommener Analogie zu (16.52). Die Absorptionsrate wächst linear mit der Zahl der einfallenden Photonen.

Als nächstes diskutieren wir den Emissionsprozeß. Jetzt ist der Anfangszustand des Atoms  $|m\rangle$  und der Endzustand  $|n\rangle$ . Wieder treffen  $n_{\mathbf{k}, \lambda}$  Photonen auf das Atom, aber der Endzustand enthält  $n_{\mathbf{k}, \lambda} + 1$  derartige Photonen. Das maßgebliche Matrixelement rührt jetzt von dem im ersten Ausdruck von (16.51c) enthaltenen Erzeugungsoperator her:

$$\begin{aligned} & \langle n | \langle n_{\mathbf{k}, \lambda} + 1 | H_1 | n_{\mathbf{k}, \lambda} \rangle | m \rangle \\ &= -e \sqrt{\frac{2\pi\hbar(n_{\mathbf{k}, \lambda} + 1)}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \langle n | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}^* \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}} | m \rangle. \end{aligned} \quad (16.86)$$

Wieder unter Verwendung der Goldenen Regel erhält man für die Emissionsrate

$$\Gamma_{m \rightarrow n}^{\text{emiss}} = (n_{\mathbf{k}, \lambda} + 1) \frac{(2\pi)^2 e^2}{V c k} \delta(E_n + \hbar c k - E_m) |\langle n | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}^* \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2. \quad (16.87)$$

Als erstes bemerken wir, daß die Abhängigkeit vom atomaren Matrixelement in (16.85) und (16.87) gleich ist:

$$|\langle n | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 = |\langle m | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} | n \rangle|^2 .$$

Falls anfangs keine Photonen vorhanden sind, d. h.  $n_{\mathbf{k},\lambda} = 0$ , reduziert sich die Emissionsrate (16.87) auf die in Abschn. 16.4.3 bestimmte Rate für spontane Emission (16.52). Der von  $n_{\mathbf{k},\lambda}$  abhängige Beitrag zu  $\Gamma_{m \rightarrow n}^{\text{emiss}}$  ist die Rate für stimulierte (oder induzierte) Emission und ist größengleich der Absorptionsrate  $\Gamma_{n \rightarrow m}^{\text{abs}}$ . Diese Gleichheit bezeichnet man als detailliertes Gleichgewicht. In der in diesem Abschnitt entwickelten quantenfeldtheoretischen Beschreibung des Strahlungsfeldes sind spontane Emission und stimulierte Emission nur Teilaspekte ein und derselben theoretischen Behandlung.

Die Gleichungen (16.85, 16.87) sind die Grundlage für die Beziehung zwischen den berühmten Einstein-Koeffizienten  $A$  und  $B$ . Angenommen, die atomaren Niveaus  $E_n$  und  $E_m$  sind thermisch bevölkert gemäß den Boltzmann-Faktoren  $e^{-E_n/kT}$  bzw.  $e^{-E_m/kT}$ , dann führt die Bedingung des gegenseitigen Ausgleichs von Emissions-(Zunahme-) und Absorptions-(Verlust-)prozessen zum Planckschen Strahlungsgesetz (1.2) für die Strahlung eines schwarzen Körpers der Temperatur  $T$ .

## Aufgaben zu Kapitel 16

**16.1** Ein Wasserstoffatom befindet sich in einem homogenen elektrischen Feld  $\mathbf{E} = (0, 0, E(t))$  mit

$$E(t) = \frac{B\tau}{\pi e} \frac{1}{\tau^2 + t^2} .$$

Zur Zeit  $t = -\infty$  sei das Atom im Grundzustand. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit, das Atom zur Zeit  $t = \infty$  im Zustand 2p zu finden.

**16.2** Auf einen elektrisch geladenen linearen harmonischen Oszillator, der sich im Grundzustand befinden möge, wirke plötzlich ein im weiteren Zeitablauf konstantes, homogenes, elektrisches Feld  $E$  ein. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit der Anregung in den  $n$ -ten Zustand mit Hilfe der „sudden approximation“.

Anleitung: Das zum elektrischen Feld gehörende Potential ist  $\varphi(x) = -eEx$ . Bestimmen Sie zunächst die Wellenfunktionen für den harmonischen Oszillator unter dem Einfluß dieses Potentials. Die in der Übergangswahrscheinlichkeit auftretenden Matrixelemente lassen sich mit Hilfe der erzeugenden Funktion für die Hermite-Polynome berechnen.

**16.3** Beim  $\beta$ -Zerfall ändert sich die Kernladungszahl  $Z$  eines  $(Z-1)$  fach ionisierten Atoms plötzlich in  $(Z+1)$ ; die Auswirkung auf die Elektronenwellenfunktion kann mit Hilfe der „sudden approximation“ beschrieben werden. Berechnen Sie unter Verwendung der Wellenfunktion für ein Elektron im Coulomb-Potential des Kerns die Wahrscheinlichkeiten für den Übergang des Elektrons in den 2s- und 3s-Zustand, wenn sich das Elektron vor dem  $\beta$ -Zerfall im Grundzustand befunden hatte.

**16.4** Auf einen Spin der Größe  $\hbar/2$  wirke ein zeitlich konstantes Magnetfeld  $(0, 0, B_z)$  ein. Außerdem wird auf den Spin ein transversaler Impuls  $(\delta(t)\lambda B_x, 0, 0)$  ausgeübt. Lösen Sie für dieses Problem die Pauligleichung

$$i\hbar\dot{\Psi} = H\Psi,$$

wobei

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar e}{2mc}(B_z\sigma_z + \lambda\delta(t)B_x\sigma_x) \\ &\equiv H_0 + V(t) \end{aligned}$$

ist.

Anleitung: Transformieren Sie in die Wechselwirkungsdarstellung

$$\Psi_I(t) = e^{iH_0t/\hbar}\Psi(t)$$

und lösen Sie die resultierende Bewegungsgleichung. Durch Rücktransformation erhalten Sie die gesuchte Wellenfunktion.

**16.5** Auf einen harmonischen Oszillator

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2$$

wirke eine äußere Kraft ein, die durch das Potential  $V = -x \cdot f(t)$  beschrieben werde, wobei

$$f(t) = \begin{cases} 0 & -\infty \leq t \leq t_1 \\ D \cos \Omega t & t_1 \leq t \leq t_2 \\ 0 & t \geq t_2 \end{cases}$$

ist.

Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem Grundzustand ( $t < t_1$ ) in den  $n$ -ten Anregungszustand ( $t > t_2$ ).

Anleitung: Verwenden Sie die Heisenbergdarstellung und führen Sie für  $x$  und  $p$  Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ein.

**16.6** Beweisen Sie die beiden auf (16.69) folgenden Gleichungen, die auf die Auswahlregel (16.70) führen.

**16.7** Ein Elektron bewegt sich im (eindimensionalen) Potential  $V(x) = -\lambda\delta(x)$ . Zur Zeit  $t = 0$  ändert sich plötzlich die Potentialstärke  $\lambda$  auf den Wert  $\mu$  ( $\lambda, \mu > 0$ ). Berechnen Sie mit Hilfe der „sudden approximation“ die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem alten Grundzustand in den neuen Grundzustand.

Betrachten Sie den Spezialfall  $\mu = \frac{\lambda}{2}$  und diskutieren Sie  $\frac{\mu}{\lambda} \gg 1$  und  $\frac{\mu}{\lambda} \ll 1$ .

**16.8** Galilei-Transformation:

Betrachten Sie die Schrödingergleichungen in zwei Inertialsystemen S und S', deren Koordinaten durch

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{x}' + \mathbf{v}t \\ t &= t' \end{aligned}$$

zusammenhängen. Die Lösung der Wellengleichung im System S sei  $\psi(\mathbf{x}, t)$ . Zeigen Sie, daß die Lösung im System S' durch

$$\begin{aligned}\psi' &= \psi e^{\frac{i}{\hbar} \left( -m\mathbf{v} \cdot \mathbf{x} + \frac{m\mathbf{v}^2 t}{2} \right)} \\ &= \psi(\mathbf{x}' + \mathbf{v}t', t') e^{-\frac{i}{\hbar} \left( m\mathbf{v} \cdot \mathbf{x}' + \frac{m\mathbf{v}^2 t'}{2} \right)}\end{aligned}$$

gegeben ist.

Anleitung: Transformieren Sie die Schrödingergleichung in S' auf Koordinaten  $x$  und  $t$ ; das Resultat folgt dann in Analogie zur Eichtransformation.

**16.9** Der Kern eines zuvor ruhenden Wasserstoffatoms erfahre einen plötzlichen Stoß, durch den er die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  erhält. Vor dem Stoß befinde sich das Hüllenelektron im Grundzustand. Mit welcher Wahrscheinlichkeit geht das Elektron durch diesen Stoß in den  $n$ -ten angeregten Zustand über?

Anleitung: Benutzen Sie das Ergebnis des vorhergehenden Beispiels und entwickeln Sie bis zur ersten Ordnung in  $\mathbf{v}$ .

**16.10** Beweisen Sie für ein Teilchen in einer Dimension die Oszillatorstärken-Summenregel (Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel):

$$\sum_n (E_n - E_a) |\langle n|x|a \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} .$$

Anleitung: Betrachten Sie  $\langle a|[\dot{x}, x]|a \rangle$  und berechnen Sie diesen Ausdruck einerseits durch direkte Benützung von  $[p, x] = -i\hbar$  und andererseits durch Einsetzen von  $\dot{x} = \frac{i}{\hbar}[H, x]$ .

**16.11 (a)** Beweisen Sie unter der Voraussetzung rein koordinatenabhängiger Potentiale die  $f$ -Summenregel für  $N$  Teilchen

$$[[H, \rho_{\mathbf{q}}], \rho_{-\mathbf{q}}] = -N\mathbf{q}^2 \hbar^2 / m ,$$

wobei  $\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i}$  der Teilchendichte-Operator in der Impulsdarstellung ist.

**(b)** Betrachten Sie den Grenzübergang  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  und leiten Sie durch Mittelwertbildung im Zustand  $|a \rangle$  die Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel ab:

$$\sum_{i,k} \sum_n (E_n - E_a) \langle a|\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i|n \rangle \langle n|\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_k|a \rangle = N \frac{\mathbf{q}^2 \hbar^2}{2m} .$$

Vergleichen Sie mit dem Spezialfall Aufgabe 16.10.

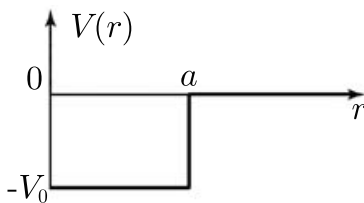
# 17. Zentralpotential II

## 17.1 Schrödinger-Gleichung für sphärisch symmetrisches Kastenpotential

Wir studieren in diesem Kapitel das sphärisch symmetrische Kastenpotential (Abb. 17.1):

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a \\ 0 & r > a \end{cases} . \quad (17.1)$$

Es dient uns zum einen als einfaches Modell eines kurzreichweitigen Potentials, wie es in der Kernphysik benötigt wird, und zum anderen werden wir im Verlauf der Diskussion einige der mathematischen Vorbereitungen für die Streutheorie des nächsten Kapitels treffen.



**Abb. 17.1.** Sphärisches Kastenpotential

Die Schrödinger-Gleichung für die Radialkomponente der Wellenfunktion lautet

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R(r) = ER(r) . \quad (17.2)$$

Das Potential ist stückweise konstant. Wir suchen zuerst die Lösung in einem Intervall konstanten Potentials mit  $E > V$  und definieren

$$k = \sqrt{2m(E - V)}/\hbar . \quad (17.3)$$

Damit wird (17.2)

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] R(r) = 0 , \quad (17.4)$$

und nach Substitution von  $\varrho = kr$

$$\left[ \frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} + 1 \right] R(\varrho) = 0. \quad (17.4')$$

## 17.2 Sphärische Bessel-Funktionen

Die Differentialgleichung (17.4') kann elementar gelöst werden und führt auf die sphärischen Bessel-Funktionen. Wir betrachten zuerst den Fall  $l = 0$

$$\frac{d^2}{d\varrho^2}(\varrho R_0) + \varrho R_0 = 0, \quad (17.5)$$

und erhalten zwei linear unabhängige Lösungen, eine bei  $\varrho = 0$  reguläre Lösung

$$R_0 = \frac{\sin \varrho}{\varrho} \quad (17.6a)$$

und eine bei  $\varrho = 0$  singuläre Lösung

$$R_0 = -\frac{\cos \varrho}{\varrho}. \quad (17.6b)$$

Für  $l \neq 0$  führen wir entsprechend dem in (17.6a) gefundenen Verhalten bei kleinen Abständen die Substitution

$$R_l = \varrho^l \chi_l \quad (17.7)$$

ein und erhalten aus (17.4') die Differentialgleichung

$$\chi_l'' + \frac{2(l+1)}{\varrho} \chi_l' + \chi_l = 0. \quad (17.8)$$

Wir versuchen nun, eine Rekursionsrelation für die Lösungen zu finden. Wenn  $\chi_l$  die Lösung der Differentialgleichung (17.8) ist, welcher Differentialgleichung genügt  $\chi = (1/\varrho)\chi_l'$ ?

Dazu differenzieren wir die Differentialgleichung (17.8) einmal

$$\chi_l''' + \frac{2(l+1)}{\varrho} \chi_l'' + \left[1 - \frac{2(l+1)}{\varrho^2}\right] \chi_l' = 0$$

und erhalten

$$(\varrho \chi)'' + \frac{2(l+1)}{\varrho} (\varrho \chi)' + \left[1 - \frac{2(l+1)}{\varrho^2}\right] \varrho \chi = 0, \quad \text{woraus sich}$$

$$\chi'' + \frac{2(l+2)}{\varrho} \chi' + \chi = 0$$

ergibt. Das ist die Differentialgleichung für  $l+1$ ! Somit folgt

$$\chi_{l+1} = \frac{1}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} \chi_l \quad \text{und} \quad (17.9)$$

$$\chi_l = \left( \frac{1}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} \right)^l \chi_0, \quad (17.10)$$

wobei  $\chi_0$  in (17.6a) und (17.6b) gegeben ist.

Wir fassen die Lösungen der Differentialgleichung (17.4') in folgenden Definitionen zusammen. Ausgehend von (17.6a) definieren wir die *sphärischen Bessel-Funktionen*

$$j_l(\varrho) = (-\varrho)^l \left( \frac{1}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} \right)^l \frac{\sin \varrho}{\varrho} \quad (17.11a)$$

und ausgehend von (17.6b) die *sphärischen Neumann-Funktionen*

$$n_l(\varrho) = -(-\varrho)^l \left( \frac{1}{\varrho} \frac{d}{d\varrho} \right)^l \frac{\cos \varrho}{\varrho}. \quad (17.11b)$$

Der Faktor  $(-1)^l$  ist Konvention. Die niedrigsten sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen sind

$$\begin{aligned} j_0(\varrho) &= \frac{\sin \varrho}{\varrho}, & n_0(\varrho) &= -\frac{\cos \varrho}{\varrho} \\ j_1(\varrho) &= \frac{\sin \varrho}{\varrho^2} - \frac{\cos \varrho}{\varrho}, & n_1(\varrho) &= -\frac{\cos \varrho}{\varrho^2} - \frac{\sin \varrho}{\varrho} \\ j_2(\varrho) &= \left( \frac{3}{\varrho^3} - \frac{1}{\varrho} \right) \sin \varrho - \frac{3}{\varrho^2} \cos \varrho, \\ & & n_2(\varrho) &= -\left( \frac{3}{\varrho^3} - \frac{1}{\varrho} \right) \cos \varrho - \frac{3}{\varrho^2} \sin \varrho. \end{aligned} \quad (17.12)$$

Für  $\varrho \rightarrow 0$  verhalten sich diese Funktionen wie

$$j_l(\varrho) = \frac{\varrho^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l+1)}, \quad n_l(\varrho) = -\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l-1)}{\varrho^{l+1}}, \quad (17.13)$$

während das asymptotische Verhalten für  $\varrho \gg 1$ ,  $\varrho \gg l$  durch

$$j_l(\varrho) \simeq \frac{1}{\varrho} \sin \left( \varrho - \frac{l\pi}{2} \right), \quad n_l(\varrho) \simeq -\frac{1}{\varrho} \cos \left( \varrho - \frac{l\pi}{2} \right) \quad (17.14)$$

gegeben ist.

Die *sphärischen Hankel-Funktionen* sind Linearkombinationen der sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen. Die erste Hankel-Funktion ist definiert durch

$$h_l^{(1)}(\varrho) = j_l(\varrho) + in_l(\varrho) \quad (17.15a)$$

und die zweite durch

$$h_l^{(2)}(\varrho) = h_l^{(1)}(\varrho)^* . \quad (17.15b)$$

Die Umkehrung ergibt

$$j_l(\varrho) = \frac{1}{2} \left( h_l^{(1)} + h_l^{(2)} \right) = \operatorname{Re} h_l^{(1)}, \quad (17.16a)$$

$$n_l(\varrho) = \frac{1}{2i} \left( h_l^{(1)} - h_l^{(2)} \right) = \operatorname{Im} h_l^{(1)}. \quad (17.16b)$$

Im Vergleich zu ebenen Wellen korrespondieren  $j_l$ ,  $n_l$  und  $h_l^{(1)}$  mit  $\sin kx$ ,  $\cos kx$  und  $\exp\{ikx\}$ .

Die niedrigsten Hankel-Funktionen sind

$$\begin{aligned} h_0^{(1)}(\varrho) &= \frac{e^{i\varrho}}{i\varrho} \\ h_1^{(1)}(\varrho) &= -\frac{e^{i\varrho}}{\varrho} \left( 1 + \frac{i}{\varrho} \right) \\ h_2^{(1)}(\varrho) &= \frac{ie^{i\varrho}}{\varrho} \left( 1 + \frac{3i}{\varrho} - \frac{3}{\varrho^2} \right). \end{aligned} \quad (17.17)$$

Das asymptotische Verhalten ist durch

$$h_l^{(1)}(\varrho) \simeq -\frac{i}{\varrho} e^{i(\varrho - l\pi/2)} \quad (17.18)$$

gegeben. Im nächsten Kapitel werden wir die verkürzte Notation  $h_l \equiv h_l^{(1)}$  zusammen mit (17.15b) verwenden.

### 17.3 Bindungszustände des sphärischen Potentialtopfes

Wenn die Energie im Intervall  $-V_0 < E < 0$  liegt, lautet die radiale Schrödinger-Gleichung

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \begin{pmatrix} q^2 \\ -\kappa^2 \end{pmatrix} \right] R = 0, \quad \text{wobei} \quad (17.19)$$

$$q = \sqrt{2m(V_0 + E)}/\hbar, \quad \kappa = \sqrt{2m(-E)}/\hbar \quad (17.20)$$

innerhalb und außerhalb des Topfes eingeführt wurden. Die am Ursprung reguläre Lösung ist

$$R(r) = A j_l(qr), \quad 0 \leq r \leq a. \quad (17.21a)$$

Wegen der Normierbarkeit der Wellenfunktion kommt außerhalb des Topfes nur die für  $r \rightarrow \infty$  exponentiell abfallende Lösung in Frage

$$R(r) = B h_l^{(1)}(i\kappa r), \quad a < r. \quad (17.21b)$$



Die Stetigkeitsbedingungen ergeben

$$A j_l(qa) = B h_l^{(1)}(i\kappa a) . \quad (17.22a)$$

$$A j_l'(qa)q = B h_l^{(1)'}(i\kappa a)i\kappa . \quad (17.22b)$$

Nach Division von (17.22b) und (17.22a) erhalten wir für die logarithmischen Ableitungen

$$q \frac{d \log j_l}{d \varrho} \Big|_{qa} = i\kappa \frac{d \log h_l^{(1)}}{d \varrho} \Big|_{i\kappa a} . \quad (17.23)$$

Für  $l = 0$  lautet die Lösung

$$u(r) = rR(r) = \begin{cases} A \sin qr & \text{für } r < a \\ B e^{-\kappa r} & \text{für } r > a \end{cases} . \quad (17.24)$$

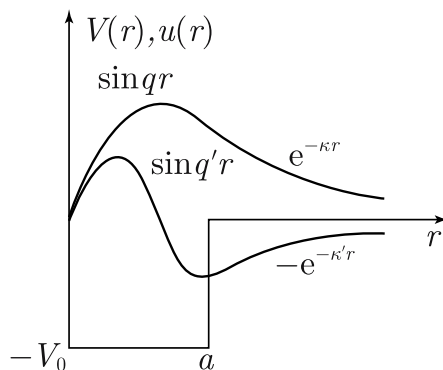
Die Stetigkeit von  $R(r)$  und  $R'(r)$  bedingt, daß auch  $u(r)$  und  $u'(r)$  stetig sind; damit findet man sofort die Stetigkeitsbedingung

$$\operatorname{ctg} qa = - \frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar q} . \quad (17.25)$$

Im Einklang mit unseren allgemeinen Überlegungen in Abschn. 6.2 fallen die aus (17.25) folgenden Energieeigenwerte mit denen der ungeraden Zustände des eindimensionalen Potentialtopfes (Abschn. 3.4.2) zusammen. Damit ein gebundener Zustand existiert, muß das Potential nach Gl. (3.91) mindestens die Stärke

$$V_{0 \min} = \frac{\pi^2}{8} \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (17.26)$$

besitzen. Ein Bindungszustand existiert für  $\pi/2 = 1.57 < \sqrt{(2mV_0a^2)/\hbar^2} < 3\pi/2$ , zwei Bindungszustände existieren für  $3\pi/2 = 4.71 < \sqrt{(2mV_0a^2)/\hbar^2} < 5\pi/2 = 7.85$ , (Abb. 17.2).



**Abb. 17.2.** Kastenpotential  $V(r)$  (dünn), das zwei  $s$ -Bindungszustände  $u(r)$  (dick) besitzt

## 17.4 Grenzfall eines tiefen Potentialtopfes

Wir setzen nun  $qa \gg l$  voraus. Dann kann man auf der linken Seite der transzendenten Gleichung (17.23) die asymptotische Formel (17.14) verwenden und erhält mit

$$\frac{d}{d\varrho} \frac{\sin(\varrho - l\pi/2)}{\varrho} = -\frac{1}{\varrho^2} \sin\left(\varrho - \frac{l\pi}{2}\right) + \frac{\cos(\varrho - l\pi/2)}{\varrho}$$

die Bedingung

$$-\frac{1}{a} + q \operatorname{ctg}\left(qa - \frac{l\pi}{2}\right) = i\kappa \frac{d \log h_l^{(1)}(\varrho)}{d\varrho} \Big|_{i\kappa a}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung hängt nicht von  $V_0$  ab. Deshalb muß für  $V_0 \gg |E|$  der Faktor  $\operatorname{ctg}(qa - l\pi/2) \approx 0$  sein, damit im Limes  $V_0 \rightarrow \infty$  der Term  $q \operatorname{ctg}(qa - l\pi/2)$  endlich bleibt. Somit folgt für diesen Grenzfall

$$qa - \frac{l\pi}{2} \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi. \quad (17.27)$$

Für große  $q$ , d. h. auch  $|E| \ll V_0$ , können wir  $q$  aus (17.20) nach  $E$  entwickeln. Brechen wir nach dem linearen Glied ab,

$$q \approx \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{E}{2V_0}\right),$$

erhalten wir aus (17.27)

$$\frac{E}{2V_0} = -1 + \pi \left(\frac{\hbar^2}{2mV_0 a^2}\right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} + \frac{l}{2}\right). \quad (17.28)$$

Man sieht, daß in diesem Grenzfall die Zustände mit gleichem  $n+l/2$  entartet sind. Die Formel (17.28) gilt nur für große  $n$ , da nur dann die Voraussetzung  $qa \gg l$  erfüllt ist. Um einen groben Überblick zu gewinnen, stellen wir dennoch (17.28) auch für kleine  $n$  in Tabelle 17.1 zusammen. Daraus würde sich folgende Anordnung der Energieniveaus ergeben:  $1S$ ;  $1P$ ;  $1D$ ,  $2S$ ;  $1F$ ,  $2P$ ;  $1G$ ,  $2D$ ,  $3S$ ; ... Entartete Eigenwerte sind nur durch ein Komma getrennt.

**Tabelle 17.1.** Werte von  $(n + l/2)$

$l$	0	1	2	3
1	1	3/2	2	5/2
2	2	5/2	3	7/2
3	3	7/2	4	9/2

Für den *unendlich tiefen* Potentialtopf

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \quad (17.29)$$

vereinfachen sich die stationären Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu

$$R(r) = \begin{cases} A j_l(qr) & \text{für } r < a \\ 0 & \text{für } r > a \end{cases}, \quad \text{wobei} \quad (17.30)$$

$$q = \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (17.31)$$

gilt. Die Stetigkeitsbedingung ist durch die transzendente Gleichung

$$j_l(qa) = 0 \quad (17.32)$$

gegeben, d. h. die Wellenfunktion verschwindet an der unendlich hohen Barriere. Die zulässigen Werte von  $qa$  und damit die Energieeigenwerte  $(\hbar q)^2/2m$  ergeben sich aus den Nullstellen der Bessel-Funktionen. Diese sind bekannt, wir stellen die niedrigsten in Tabelle 17.2 zusammen. Die Zahl  $N$  numeriert die Folge der Nullstellen durch; sie gibt auch die Zahl der Knoten für diese Wellenzahl an und entspricht der radialen Quantenzahl der Coulomb-Wellenfunktionen.

**Tabelle 17.2.** Nullstellen der Besselfunktionen,  $qa$

	$l$	$S$	$P$	$D$	$F$	$G$	$H$
$N$	0	1	2	3	4	5	
1	3.14	4.49	5.76	6.99	8.18	9.36	
2	6.28	7.73	9.10	10.42			
3	9.42						

Wir numerieren die Eigenwerte für jedes  $l$  der Reihe nach mit der radialen Quantenzahl  $N = 1, 2, \dots$  durch. Es ergibt sich dann folgende Reihenfolge in der Energie:

$$1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P, 1G, 2D, 1H, 3S, 2F.$$

Die Atomkerne bestehen aus Nukleonen, das sind Protonen und Neutronen. Im *Schalenmodell* für den Kernaufbau nimmt man an, daß sich jedes einzelne Nukleon in einem kurzreichweitigen, durch die anderen Nukleonen erzeugten, rotationssymmetrischen Potential bewegt. Nehmen wir als einfachstes Modell ein spin-unabhängiges tiefes Kastenpotential an. Da die Nukleonen Fermionen sind, ist jedes Energieniveau  $2 \times (2l + 1)$  fach besetzbar. Eine Schale für Protonen (Neutronen) ist auf Grund der nach Tabelle 17.1 gefundenen Folge

der Energieniveaus besetzt für Protonen-(Neutronen-) Zahl 2, 8 ( $= 2 + 2 \times 3$ ), 18 ( $= 2 + 2 \times 3 + 2 \times 5$ ), 20 ( $= 18 + 2$ ), 34 ( $= 20 + 2 \times 7$ ), 40, 58, 68, 90, 106. Diese Zahlen heißen „magische Zahlen“. Kerne mit magischer Protonenzahl und Neutronenzahl  $N$  heißen doppelt magische Kerne. Diese sind besonders stabil. Im Vergleich zu den ihnen benachbarten Kernen haben sie eine anomal kleine Tendenz, ein weiteres Nukleon anzulagern und ihre angeregten Niveaus liegen anomal hoch.

Die Natur ist allerdings komplizierter durch die effektive Spin-Bahn-Wechselwirkung der Nukleonen. Dadurch verschieben sich die Niveaus und die wirklich magischen Zahlen sind<sup>1</sup>

$$2, \quad 8, \quad 20, \quad 28, \quad 50, \quad 82 \quad \text{und} \quad 126.$$

Unter Verwendung der Nomenklatur  ${}^A_Z\text{El}_N$ ,  $A = Z + N$ , sind  ${}^4_2\text{He}_2$ ,  ${}^{16}_8\text{O}_8$ ,  ${}^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$ ,  ${}^{208}_{82}\text{Pb}_{126}$ , doppelt magisch. Der  ${}^4\text{He}$ -Kern (identisch mit den  $\alpha$ -Teilchen) kann kein weiteres Nukleon binden. Stabil sind erst wieder  ${}^6_3\text{Li}_3$ ,  ${}^7_3\text{Li}_4$ .

## 17.5 Kontinuumslösungen für den Potentialtopf

Als Vorbereitung für die Streutheorie des nächsten Kapitels wollen wir auch die Kontinuumszustände des sphärischen Potentialtopfes studieren. Für  $E > 0$  folgt aus (17.3) und (17.4) die Wellenfunktion

$$R_l(r) = \begin{cases} A j_l(qr) & r < a \\ B j_l(kr) + C n_l(kr) & r > a \end{cases}, \quad \text{wobei} \quad (17.33)$$

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar \quad \text{und} \quad q = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar \quad (17.34)$$

ist. Die Anschlußbedingung bei  $a$  lautet

$$q \frac{dj_l/d\rho}{j_l} \Big|_{\rho=qa} = k \left[ \frac{B dj_l/d\rho + C dn_l/d\rho}{B j_l + C n_l} \right]_{\rho=ka}. \quad (17.35)$$

Daraus findet man das Verhältnis  $C/B$ . Asymptotisch gilt

$$R_l(r) = \frac{B}{kr} \left[ \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right) - \frac{C}{B} \cos \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right].$$

Wir führen für das Amplitudenverhältnis die Notation  $C/B = -\text{tg } \delta_l(k)$  ein; dann ergibt sich für die asymptotische Form von  $R_l(r)$

$$R_l(r) = \frac{B}{\cos \delta_l(k)} \frac{1}{kr} \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) \right). \quad (17.36)$$

Gegenüber der freien Kugelwelle ohne Potential ist dies eine phasenverschobene Kugelwelle.

<sup>1</sup> E. Segré: *Nuclei and Particles*, 2nd ed. (Benjamin, New York/Amsterdam 1977) p. 281

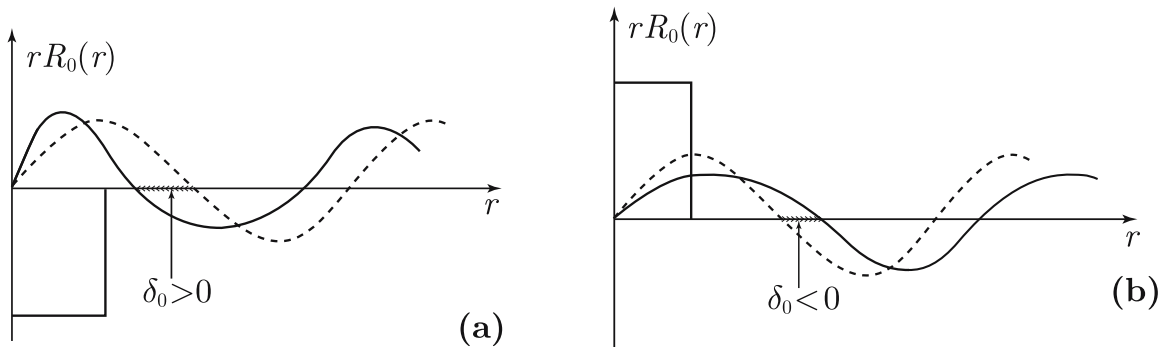
Für  $l = 0$  kann man die Phasenverschiebung  $\delta_0$  leicht berechnen. Aus (17.35) folgt

$$q \operatorname{ctg} qa = k \frac{B \cos ka + C \sin ka}{B \sin ka - C \cos ka} = k \frac{\cos ka \cos \delta_0 - \sin ka \sin \delta_0}{\sin ka \cos \delta_0 + \cos ka \sin \delta_0}$$

$$= k \operatorname{ctg}(ka + \delta_0), \quad \text{und daraus}$$

$$\delta_0 = \operatorname{arctg} \left( \frac{k}{q} \operatorname{tg} qa \right) - ka. \quad (17.37)$$

Aus (17.37) ergibt sich die Phasenverschiebung als Funktion der Energie und der Stärke des Potentials. Das Vorzeichen der Phasenverschiebung können wir auch ohne Rechnung aus physikalischen Erwägungen verstehen. Für negatives Potential ist die Wellenzahl im Potential erhöht, die Wellenfunktion im Außengebiet wird hereingezogen, d. h.  $\delta_0 > 0$ . Für abstoßendes Potential ist die Wellenzahl im Inneren verringert und die Wellenfunktion wird im Vergleich zur freien „hinausgedrückt“. Dies zeigt Abb. 17.3 für  $s$ -Wellen.



**Abb. 17.3.** Wellenfunktion  $u(r) = rR_0$  (a) für anziehendes Potential  $V < 0$ ; es ist  $\delta_0 > 0$ , die Wellenfunktion wird hineingezogen. (b) Für abstoßendes Potential  $V > 0$ ; es ist  $\delta_0 < 0$ , die Wellenfunktion wird hinausgedrückt. (- - -): jeweils Wellenfunktion für  $V = 0$

## 17.6 Entwicklung von ebenen Wellen nach Kugelfunktionen

Wir leiten nun die für die Theorie der Streuung und Beugung wichtige Entwicklung der ebenen Wellen nach Kugelfunktionen her. Natürlich können die ebenen Wellen nach den sphärischen Lösungen der freien Schrödinger-Gleichung entwickelt werden:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(\mathbf{k}) j_l(kr) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (17.38)$$

mit noch zu bestimmenden Entwicklungskoeffizienten  $c_{lm}(\mathbf{k})$ . Zuerst spezialisieren wir auf  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{e}_z$ , also  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} = k \cos \vartheta$ . Da die linke Seite dann  $\varphi$  nicht mehr enthält, kommt in der Summe rechts nur  $Y_{l0}$  vor:

$$Y_{l0}(\vartheta, \varphi) = \left( \frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} P_l(\cos \vartheta) \quad (17.39)$$

$$e^{ikr \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} \left( \frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} A_l j_l(kr) P_l(\cos \vartheta) . \quad (17.40)$$

Wir benützen die aus (5.28) folgende Orthogonalitätsrelation für Legendre-Polynome,

$$\int_{-1}^1 d \cos \vartheta P_l(\cos \vartheta) P_{l'}(\cos \vartheta) = \frac{2\delta_{ll'}}{2l+1} , \quad (17.41)$$

und erhalten, indem wir (17.40) mit  $P_l(\cos \vartheta)$  multiplizieren und über  $\vartheta$  integrieren

$$A_l j_l(kr) = \frac{1}{2} [4\pi(2l+1)]^{1/2} \int_{-1}^1 dz P_l(z) e^{ikrz} . \quad (17.42)$$

Da  $A_l$  unabhängig von  $r$  ist, können wir zum Grenzfall kleiner  $r$  übergehen und den für  $kr \rightarrow 0$  führenden Term berechnen. Die rechte Seite wird unter mehrfacher Verwendung von (5.24) und (17.41) zu

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dz P_l(z) e^{ikrz} &= \int_{-1}^1 dz P_l(z) \left[ \dots + \frac{(ikrz)^l}{l!} + \frac{(ikrz)^{l+1}}{(l+1)!} + \dots \right] \\ &= (ikr)^l \frac{2^l l!}{(2l)!} \int_{-1}^1 dz P_l(z) P_l(z) + O((kr)^{l+1}) \\ &= \frac{(ikr)^l 2^{l+1} l!}{(2l+1)!} + O((kr)^{l+1}) . \end{aligned}$$

Die linke Seite von (17.42) ist mit (17.13) im Grenzfall kleiner  $kr$

$$A_l \frac{2^l l!}{(2l+1)!} (kr)^l ,$$

somit ergibt sich für  $A_l$

$$A_l = i^l [4\pi(2l+1)]^{1/2} . \quad (17.43)$$

Daraus folgt die Entwicklung

$$e^{i\mathbf{k}r \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \vartheta). \quad (17.44)$$

Als Nebenresultat erhalten wir die Integraldarstellung für  $j_l(x)$

$$j_l(x) = (-i)^l \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dz P_l(z) e^{ixz}. \quad (17.45)$$

Für eine allgemeine Richtung von  $\mathbf{k}$  setzt man das Additionstheorem für die Kugelfunktionen, Gl. (5.32),

$$P_l(\cos \vartheta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}})^* Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{x}})$$

in (17.44) ein und findet für eine *allgemeine ebene Welle*

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}})^* Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{x}}). \quad (17.46)$$

Wir fassen hier die Polarwinkel von  $\mathbf{x}$  zu  $\Omega_{\mathbf{x}} = (\vartheta, \varphi)$  zusammen, und analog für  $\mathbf{k}$ :  $\Omega_{\mathbf{k}} = (\vartheta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}})$ .

### Zusammenhang mit den Bessel-Funktionen

Wir behaupten, daß

$$j_l(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\varrho}} J_{l+1/2}(\varrho) \quad (17.47)$$

ist, wobei  $J_{l+1/2}$  die *Bessel-Funktion* mit Index  $l+1/2$  ist.

Setzen wir dies und die Ableitungen

$$j'_l = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left( -\frac{1}{2} \varrho^{-3/2} J_{l+1/2} + \varrho^{-1/2} J'_{l+1/2} \right),$$

$$j''_l = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left( \frac{3}{4} \varrho^{-5/2} J_{l+1/2} - \varrho^{-3/2} J'_{l+1/2} + \varrho^{-1/2} J''_{l+1/2} \right)$$

in die Differentialgleichung (17.4') für  $j_l$  ein, ergibt sich

$$J''_{l+1/2} + \frac{1}{\varrho} J'_{l+1/2} + \left[ 1 - \frac{(l+1/2)^2}{\varrho^2} \right] J_{l+1/2} = 0. \quad (17.48)$$

Dies ist die Differentialgleichung für die Bessel-Funktionen, (11.32), womit die Behauptung (17.47) bewiesen ist. Die Bessel-Funktionen treten bei zylindersymmetrischen Problemen auf.

Es gelten die folgenden *Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelationen*

$$\int dr r^2 j_l(kr) j_l(k'r) = \frac{2\pi}{(2k)^2} \delta(k - k') \quad (17.49)$$

$$\int dr r^2 d\Omega j_l(kr) Y_{lm}^*(\Omega) j_{l'}(k'r) Y_{l'm'}(\Omega) = \frac{2\pi}{(2k)^2} \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (17.50)$$

$$\begin{aligned} & \int dk k^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \psi_{lm}(r, \Omega; k) \psi_{lm}(r', \Omega'; k)^* \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \delta(r - r') \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi') \quad \text{wobei} \end{aligned} \quad (17.51)$$

$$\psi_{lm}(r, \Omega; k) = \frac{2k}{\sqrt{2\pi}} j_l(kr) Y_{lm}(\Omega). \quad (17.52)$$

## Aufgaben zu Kapitel 17

**17.1** Bestimmen Sie die stationären Zustände und die Energieeigenwerte für den dreidimensionalen sphärischen harmonischen Oszillator

$$V(r) = \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{x}^2.$$

- (a) durch Verwendung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren,
- (b) durch Übergang zu Polarkoordinaten.

**17.2** Untersuchen Sie die Bindungszustände des Delta-Schalen-Potentials

$$V(r) = -\lambda \frac{\hbar^2}{2m} \delta(r - a).$$

Es ist zweckmäßig, als dimensionslose Variable  $y = \frac{r}{a}$ ,  $\xi = ka$  und  $g = \lambda a$  einzuführen. Es wird sich zeigen, daß es zu jedem  $l$  höchstens einen Bindungszustand gibt.

- (a) Bestimmen Sie die  $s$ -Wellenfunktion. Zeigen Sie, daß ein Bindungszustand nur für  $g > 1$  existiert.
- (b) Zeigen Sie, daß es zu jedem  $l$  höchstens einen Bindungszustand gibt.
- (c) Zeigen Sie für allgemeines  $l$ , daß die Mindeststärke des Potentials für die Existenz eines Bindungszustandes  $g = 2l + 1$  ist.



**17.3** Ein Teilchen bewege sich unter dem Einfluß des nichtlokalen, separablen Potentials

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \lambda \rho(|\mathbf{x}|) \rho(|\mathbf{x}'|) ,$$

wobei  $\int d^3x \rho(|\mathbf{x}|) = 1$  und  $\int d^3x |\rho(|\mathbf{x}|)|^2 < \infty$  vorausgesetzt wird. (Der Potentialterm in der Schrödinger-Gleichung hat dann die Gestalt  $\int d^3x' V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}')$ , so daß die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}) + \int d^3x' V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') = E \psi(\mathbf{x})$  lautet.)

Bestimmen Sie die Bindungszustände und die Bedingung für die Existenz eines Bindungszustandes.

Anleitung: Es ist zweckmäßig, in die Impulsdarstellung überzugehen.

## 18. Streutheorie

Um Aufschluß über den Aufbau der Materie, von Elementarteilchen bis zu Festkörpern, zu erhalten, studiert man die Streuung von Teilchen (Elektronen, Neutronen, He-Atomen, Photonen) an diesen (Abb. 18.1).

Das auf den Streuer einfallende Teilchen wird durch ein Wellenpaket beschrieben. Dessen Ausdehnung muß groß sein gegen die Dimensionen des Streuers, aber klein gegen die sonstigen räumlichen Dimensionen, so daß es insbesondere nicht gleichzeitig mit Streuer und Detektor überlappt. Die Breite im Impulsraum soll so scharf sein, daß die Verbreiterung während des Experiments vernachlässigbar ist, Gl. (2.108). Nach der Wechselwirkung besteht die Wellenfunktion aus einem in Vorwärtsrichtung laufenden ungestreuten Anteil und einem gestreuten Anteil. Der Streuer wird im weiteren durch ein Potential  $V(\mathbf{x})$  beschrieben, das im Koordinatenursprung lokalisiert sei.

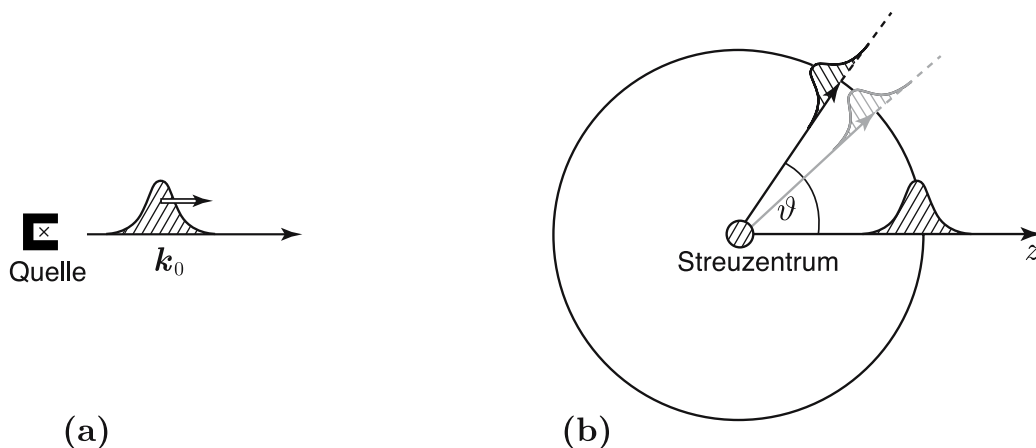


Abb. 18.1. Streuung eines Wellenpaketes: (a) vor, (b) nach der Streuung

## 18.1 Streuung eines Wellenpaketes und stationäre Zustände

### 18.1.1 Wellenpaket

Das einfallende Wellenpaket verlasse die Quelle, weit links vom Potential, zur Zeit  $t_0$  und werde dabei dargestellt durch

$$\psi_0(\mathbf{x}, t_0) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} a_{\mathbf{k}} . \quad (18.1)$$

Das Maximum von  $a_{\mathbf{k}}$  liege bei  $\mathbf{k}_0$ , so daß sich das Wellenpaket mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}_0/m$  in Richtung des Streuers bewegt. Gesucht ist die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{x}, t)$  für spätere Zeiten, insbesondere nach der Wechselwirkung mit dem Streuer.

Es seien  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  die exakten Eigenzustände des Hamilton-Operators zum Potential  $V(\mathbf{x})$  mit der Energie

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq 0 , \quad (18.2a)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) . \quad (18.2b)$$

Wir können  $\psi_0(\mathbf{x}, t_0)$  statt nach ebenen Wellen auch nach diesen Eigenzuständen entwickeln:

$$\psi_0(\mathbf{x}, t_0) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) A_{\mathbf{k}} . \quad (18.3)$$

Hier haben wir neue Entwicklungskoeffizienten  $A_{\mathbf{k}}$  eingeführt, die wir später bestimmen werden. In der Entwicklung (18.3) kommen nur Zustände vor, die einer von links einfallenden Welle und einer auslaufenden Streuwelle entsprechen. Es kommen keine Bindungszustände vor, da diese exponentiell abfallen.

Ausgehend von (18.3) finden wir sofort die Zeitentwicklung von  $\psi_0(\mathbf{x}, t_0)$

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) A_{\mathbf{k}} e^{-iE_{\mathbf{k}}(t-t_0)/\hbar} . \quad (18.4)$$

### 18.1.2 Formale Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

Nun müssen wir die allgemeine Struktur der stationären Zustände  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  bestimmen. Dazu vertauschen wir in (18.2b) den zweiten Term der linken Seite mit dem auf der rechten Seite:

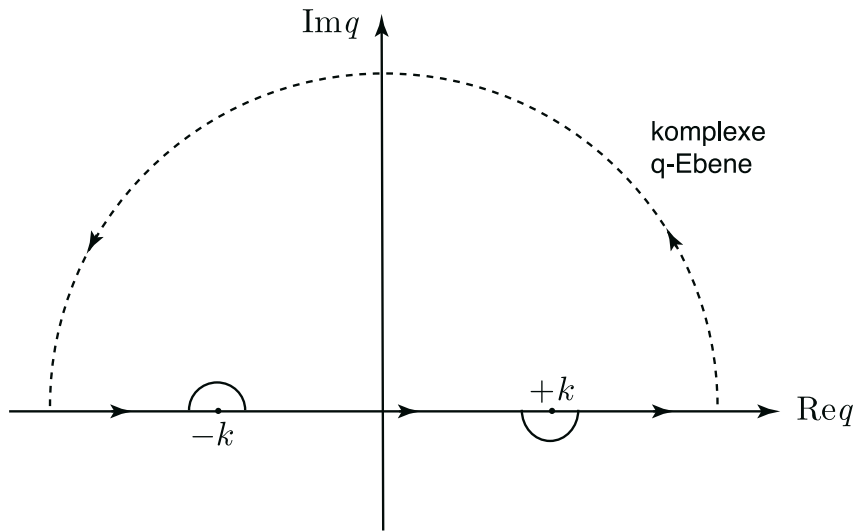
$$(\nabla^2 + k^2)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{x})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) . \quad (18.2b')$$

Dann haben wir die Wellengleichung mit einer von  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  abhängigen Inhomogenität vor uns. Zu deren formaler Lösung, genauer zur Umformung in eine Integralgleichung, benützen wir die retardierte *Greensche Funktion*  $G_+(\mathbf{x})$  der freien Schrödinger-Gleichung (Wellengleichung, siehe auch A.3)

$$(\nabla^2 + k^2)G_+(\mathbf{x}) = \delta^{(3)}(\mathbf{x}), \quad (18.5)$$

und erhalten damit aus (18.2b')

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' G_+(\mathbf{x} - \mathbf{x}')V(\mathbf{x}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}'). \quad (18.6)$$



**Abb. 18.2.** Integrationsweg für die retardierte Green-Funktion

Der erste Term auf der rechten Seite von (18.6) ist Lösung der freien Schrödinger-Gleichung. Somit ist  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  Summe einer einlaufenden ebenen Welle und einer Streuwelle. Wir berechnen nun  $G_+(\mathbf{x})$  aus (18.5):

$$G_+(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{k^2 - q^2} = -\frac{1}{4\pi^2 i r} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq q e^{iqr}}{q^2 - k^2}. \quad (18.7)$$

Den Ausdruck nach dem ersten Gleichheitszeichen zeigt man durch Anwendung des Operators  $(\nabla^2 + k^2)$  oder durch Fourier-Transformation von (18.5). Die Pole des Integranden liegen in der komplexen  $q$ -Ebene bei  $q = \pm k$ . In Abb. 18.2 ist der Integrationsweg eingezeichnet. Wegen  $r > 0$  kann man den Weg in der oberen Halbebene schließen. Wie in Anhang A.3 ausführlich diskutiert, ist der Weg längs der reellen  $q$ -Achse in Abb. 18.2 so gewählt, daß entsprechend der physikalischen Situation eine auslaufende Kugelwelle resultiert. In der Tat erhalten wir mittels des Residuensatzes sofort

$$G_+(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} . \quad (18.7')$$

$G_+(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  stellt eine von  $\mathbf{x}'$  ausgehende Kugelwelle dar.

Setzen wir (18.7') in (18.6) ein, so ergibt sich

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') , \quad (18.8)$$

eine Integralgleichung für  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ , aus der allgemeine Schlüsse über die Struktur des Streuvorgangs gezogen werden können. Hinzufügen der Zeitabhängigkeit, also Multiplikation mit dem Faktor  $\exp\{-iE_{\mathbf{k}}t/\hbar\}$  zeigt, daß (18.8) die Summe aus einer von links einlaufenden ebenen Welle und einer vom Potential weglaufernden Welle ist. Die Detektoren sind weit entfernt vom Streuer, d. h.  $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$ , so daß

$$k|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = k\sqrt{\mathbf{x}^2 - 2\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}' + \mathbf{x}'^2} \approx kr - k\frac{\mathbf{x}}{r} \cdot \mathbf{x}' = kr - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}' ,$$

$$\text{wobei } \mathbf{k}' = k\frac{\mathbf{x}}{r} .$$

Weit entfernt vom Streuer hat die stationäre Lösung  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  nach (18.8) also die Gestalt

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) , \quad (18.9)$$

wobei als *Streuamplitude*

$$f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'} V(\mathbf{x}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') \quad (18.10)$$

definiert wurde. Sie hängt nur von der Richtung  $\mathbf{x}/r$ , d. h. von  $\vartheta$  und  $\varphi$ , nicht aber vom Abstand ab und hat die Dimension einer Länge. Auch aus der Stromdichte für die Wellenfunktion  $\exp\{ikr\}/r$ :

$$\mathbf{e}_r \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left( \psi^* \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) = \frac{\hbar k}{mr^2} \mathbf{e}_r$$

ist ersichtlich, daß der zweite Term in (18.9) eine auslaufende Kugelwelle ist. Mit (18.9) haben wir die allgemeine Gestalt der stationären Streulösungen gefunden.

### 18.1.3 Asymptotisches Verhalten des Wellenpakets

Wir können nun mit der Berechnung der Zeitentwicklung des *Wellenpakets* (18.4) fortfahren. Zunächst bestimmen wir die Koeffizienten  $A_{\mathbf{k}}$ , die in die Entwicklung (18.3) des Wellenpakets nach den exakten Eigenfunktionen

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  des Streuers eingehen. Dazu drücken wir  $\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}\}$  in (18.1) durch die Lösung (18.8) aus:

$$\psi_0(\mathbf{x}, t_0) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \left[ \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) + \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') \right]. \quad (18.11)$$

Da  $k_0 \gg |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|$ , gilt näherungsweise

$$k = \sqrt{(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2} \approx \sqrt{k_0^2 + 2\mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)} \approx \hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{k},$$

wobei  $\hat{\mathbf{k}}_0 = \mathbf{k}_0/k_0$ . Der zweite Term in (18.11) enthält das  $\mathbf{k}$ -Integral

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') &\approx \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} e^{i\hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{k} |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{x}') \\ &= \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|, t_0) \psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{x}') = 0. \end{aligned}$$

Der erste Faktor verschwindet, da sein Ortsargument  $\hat{\mathbf{k}}_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$  rechts vom Zentrum ist, während das Wellenpaket zur Zeit  $t_0$  bei der Quelle lokalisiert ist. Somit folgt aus (18.11) und (18.3)

$$\psi_0(\mathbf{x}, t_0) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad \text{und} \quad A_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}. \quad (18.12)$$

Eingesetzt in (18.4) ergibt sich für das Wellenpaket zur Zeit  $t$

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) e^{-iE_{\mathbf{k}}(t-t_0)/\hbar}. \quad (18.13)$$

Für große Abstände vom Streuer können wir in (18.13) die asymptotische Formel (18.9) einsetzen

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}, t) &= \psi_0(\mathbf{x}, t) \\ &+ \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \frac{\exp\{i(kr - E_{\mathbf{k}}(t-t_0))/\hbar\}}{r} f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (18.14)$$

wobei der erste Term

$$\begin{aligned} \psi_0(\mathbf{x}, t) &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - iE_{\mathbf{k}}(t-t_0)/\hbar\} \\ &\approx \psi_0(\mathbf{x} - \mathbf{v}(t-t_0), t_0) \end{aligned} \quad (18.15)$$

gleich dem Wellenpaket ist, das sich zur Zeit  $t$  in Abwesenheit des Streuers ergäbe. Wir erinnern an Gl. (2.105). Verwenden wir nochmals den obigen Näherungsausdruck  $k \approx \hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{k}$ , kann der zweite Term in (18.14) umgeformt werden und wir erhalten mit  $f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) \approx f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)$  insgesamt

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) + \frac{f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)}{r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) . \quad (18.16)$$

$\psi(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)$  hat in radialer Richtung die gleiche Form wie das einfallende Wellenpaket. Die Wellenfunktion nach der Streuung ist eine *Superposition* aus dem durchgehenden Wellenpaket und der entsprechend  $f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)/r$  auf die Raumwinkel abgelenkten Streuwellenfunktion (Abb. 18.1). Gleichung (18.16) gilt nicht,

- (a) wenn scharfe Streuresonanzen vorhanden sind, die eine starke Deformation des Wellenpakets bedingen (siehe Abschn. 3.7);
- (b) für das Coulomb-Potential, wo sich eine andere asymptotische  $r$ -Abhängigkeit ergibt (siehe Abschn. 18.11.2).

## 18.2 Streuquerschnitt (Wirkungsquerschnitt)

Der *differentielle* Streuquerschnitt gibt die Zahl der Teilchen an, die in das Winkelement  $d\Omega$  um  $\Omega$  gestreut werden, dividiert durch  $d\Omega$  und die Zahl der Teilchen, die pro  $\text{cm}^2$  einfallen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dN(\Omega)}{N_{\text{ein}} d\Omega} . \quad (18.17)$$

Hier bedeutet  $N_{\text{ein}}$  die Zahl der einfallenden und  $dN(\Omega)$  die Zahl der in das Winkelement  $d\Omega$  gestreuten Teilchen

$$N_{\text{ein}} = \int_{-\infty}^{\infty} dt j_{\text{ein}} , \quad dN(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt j_r r^2 d\Omega , \quad (18.18)$$

wobei  $j_{\text{ein}}$  die einfallende Stromdichte ist:

$$\mathbf{j}_{\text{ein}} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi_0^* \nabla \psi_0 - \psi_0 \nabla \psi_0^*) \approx \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{m} |\psi_0(\mathbf{x}, t)|^2 . \quad (18.19)$$

Es folgt

$$N_{\text{ein}} = \frac{\hbar k_0}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\psi_0(\mathbf{x}_{\text{Quelle}}, t)|^2 . \quad (18.20)$$

Die auslaufende radiale Komponente der Stromdichte ist<sup>1</sup>

<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) &= \frac{\partial}{\partial r} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \exp\{\mathbf{i} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 r\} a_{\mathbf{k}} e^{-i E_{\mathbf{k}}(t-t_0)/\hbar} \\ &= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \mathbf{i} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 \exp\{\mathbf{i} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 r\} a_{\mathbf{k}} e^{-i E_{\mathbf{k}}(t-t_0)/\hbar} \\ &= i k_0 \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
j_r &= \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left( \frac{f^*}{r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)^* \frac{\partial}{\partial r} \frac{f}{r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \right) \\
&= \frac{\hbar k_0}{m} \frac{|f_{\mathbf{k}_0}(\Omega)|^2}{r^2} |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2,
\end{aligned} \tag{18.21}$$

und deshalb

$$dN(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt j_r d\Omega r^2 = |f_{\mathbf{k}_0}(\Omega)|^2 d\Omega \frac{\hbar k_0}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2. \tag{18.22}$$

Unter Vernachlässigung der Verbreiterung des Wellenpaketes sind die beiden Integrale in (18.20) und (18.22) gleich, und es folgt aus (18.17)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)|^2. \tag{18.23}$$

Der *totale Streuquerschnitt* (gesamte Wirkungsquerschnitt) ist das Integral von (18.23) über alle Raumwinkel

$$\sigma = \int d\Omega |f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)|^2. \tag{18.24}$$

**Anmerkung:** Die Herleitung des differentiellen Streuquerschnitts ist kürzer für eine stationäre Lösung. Die einfallende ebene Welle hat die Stromdichte

$$I = \left| \frac{\hbar}{2m} (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \nabla e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \nabla e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) \right| = \left| \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \right|. \tag{18.25a}$$

Die im Anschluß an (18.10) berechnete radiale auslaufende Stromdichte ist

$$j_r = \frac{\hbar 2ik}{2mi} \frac{1}{r^2} |f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi)|^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\hbar k}{m} |f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi)|^2 \tag{18.25b}$$

und aus dem Verhältnis von  $r^2 j_r$  und  $I$  erhält man

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi)|^2. \tag{18.25c}$$

## 18.3 Partialwellen

Wir setzen nun voraus, daß das Potential  $V(\mathbf{x}) = v(r)$  *sphärisch symmetrisch* sei. Dafür wird die formale Streulösung  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  aus (18.9) nach Kugelfunktionen entwickelt. Unser Ziel in diesem Abschnitt ist, stationäre Lösungen, die auch Eigenfunktionen des Drehimpulses sind, zu untersuchen (Partialwellen). Das asymptotische Verhalten dieser Partialwellen werden wir durch Phasenverschiebungen charakterisieren. Der Vergleich der formalen Streulösung (18.28) mit der äquivalenten Partialwellenentwicklung erlaubt

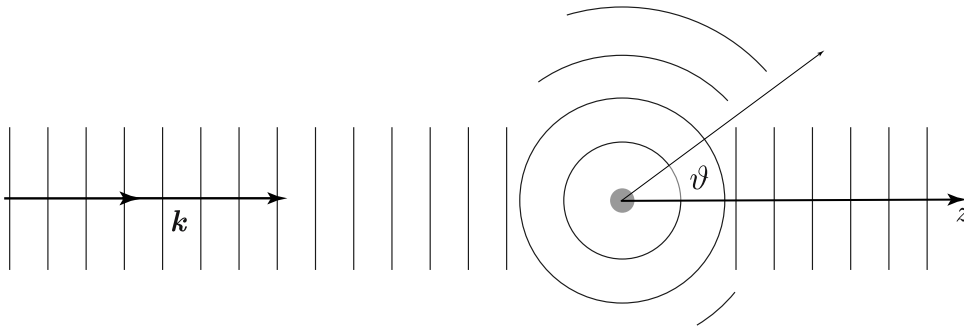


die Streuamplitude und den Streuquerschnitt durch die Phasenverschiebungen darzustellen.

Zunächst erinnern wir an die Entwicklung einer ebenen Welle nach Kugelfunktionen, (17.44),

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\vartheta), \quad (18.26)$$

wobei wir voraussetzen, daß die ebene Welle in  $z$ -Richtung einfallen möge (Abb. 18.3).



**Abb. 18.3.** Streuung: Ebene Welle und Kugelwelle

Aufgrund der Kugelsymmetrie von  $v(r)$  ist die Streuung zylindersymmetrisch. Wegen der Drehinvarianz um  $\mathbf{e}_z$  sind die Streuamplitude (18.10) und die Wellenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  (18.9) unabhängig vom Azimut  $\varphi$ :

$$f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) = f_{\mathbf{k}}(\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l P_l(\cos\vartheta). \quad (18.27)$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $f_l$  heißen Partialwellenamplituden. Setzt man (18.26) und (18.27) in (18.9) ein, so erhält man aus (17.14) für große  $r$

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \simeq & \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{kr} P_l(\cos\vartheta) \\ & \times \left[ \frac{i^l}{2i} \left( e^{i(kr-l\pi/2)} - e^{-i(kr-l\pi/2)} \right) + k f_l e^{ikr} \right]. \end{aligned} \quad (18.28)$$

Nach Kapitel 6 haben die stationären Zustände zum Potential  $v(r)$  die Form  $R_l(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ , dabei genügen die radialen Wellenfunktionen  $R_l(r)$  der radialen Schrödinger-Gleichung (6.9)

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] r R_l(r) = \frac{2m}{\hbar^2} v(r) r R_l(r). \quad (18.29)$$

Die stationären Zustände  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  können wir nach diesen radialen Eigenfunktionen und Kugelfunktionen entwickeln:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) R_l(r) P_l(\cos \vartheta). \quad (18.30)$$

Wegen der schon vorhin betonten Drehsymmetrie (Unabhängigkeit von  $\varphi$ ) tritt nur  $Y_{l0} \sim P_l(\cos \vartheta)$  auf. Die Abseparation von  $(2l+1)$  in (18.27) und (18.30) vereinfacht spätere Formeln. Man nennt (18.30) *Entwicklung nach Partialwellen*. Zunächst wollen wir die einzelnen Partialwellen für große  $r$  studieren. Für Abstände  $r$ , für die  $v(r) = 0$ , oder zumindest  $v(r) < 1/r^2$  ist, verhält sich die radiale Lösung  $R_l(r)$  wie

$$R_l(r) = B_l \left( h_l^{(2)}(kr) + S_l(E) h_l^{(1)}(kr) \right), \quad (18.31)$$

ist also eine Summe aus sphärischen Hankel-Funktionen, Gl. (17.15a)–(17.18). Diese haben das asymptotische Verhalten

$$h_l^{(1)} \sim -ie^{i(kr-l\pi)}/kr \quad \text{und} \quad h_l^{(2)} \sim ie^{-i(kr-l\pi)}/kr. \quad (18.32)$$

Der erste Term in (18.31) entspricht einer einlaufenden, der zweite einer auslaufenden Kugelwelle. Die Koeffizienten  $B_l$  und  $S_l(E)$  müssen nun aus Eigenschaften von  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  bestimmt werden.

Nach (18.9) bzw. (18.28) setzt sich  $\psi_{\mathbf{k}}$  aus einer ebenen Welle und einer auslaufenden Kugelwelle zusammen. Die ebene Welle ist nach (18.26) die Summe aus einlaufenden und auslaufenden sphärischen Partialwellen. Die einlaufenden Partialwellen in (18.31) müssen mit denen in (18.28) übereinstimmen; dies fixiert mit (18.32) die Amplitude  $B_l$  auf

$$B_l = \frac{1}{2}. \quad (18.33)$$

$S_l(E)$  ist eine von  $k$  oder äquivalent der Energie abhängige Amplitude. (Im Rahmen der allgemeinen Streutheorie sind die  $S_l(E)$  Eigenwerte der  $S$ -Matrix.)

Die Potentialstreuung ist elastisch. Wegen der Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte muß für jede einzelne Partialwelle die radiale Komponente der Stromdichte  $j_r = 0$  sein. Durch eine fiktive Kugelschale vom Radius  $r$  müssen ebenso viele Teilchen auslaufen wie einlaufen, dies bedeutet  $|S_l(E)| = 1$ , eine Eigenschaft, die man als Unitarität bezeichnet.

Formal folgt dies aus

$$\begin{aligned} j_r &= \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left( R_l^* \frac{\partial}{\partial r} R_l \right) = \frac{\hbar k}{m} \operatorname{Im} (h_l h_l'^* + |S_l(E)|^2 h_l^* h_l' + 2 \operatorname{Re}(h_l S_l h_l')) \\ &\sim -\frac{\hbar}{mkr^2} (1 - |S_l(E)|^2) \end{aligned} \quad (18.34)$$

unter Benützung der asymptotischen Formel (18.32) für  $h_l \equiv h_l^{(1)}$  und Weglassung des Faktors  $|P_l(\cos \vartheta)|^2 \geq 0$ .

Es muß also  $S_l(E)$  von der Form

$$S_l(E) = e^{2i\delta_l(E)} \quad (18.35)$$

sein. Die Partialwellen in (18.31) haben somit die Form

$$R_l(r) = \frac{1}{2}(h_l^{(2)}(kr) + e^{2i\delta_l(E)}h_l^{(1)}(kr)) . \quad (18.36a)$$

Drücken wir  $R_l$  durch Bessel- und Neumann-Funktionen aus, folgt

$$R_l(r) = e^{i\delta_l}(j_l(kr) \cos \delta_l - n_l(kr) \sin \delta_l) . \quad (18.36b)$$

Die Wirkung des Potentials äußert sich bei großen Abständen nur in den Phasenverschiebungen  $\delta_l(E)$  der auslaufen den Wellen. Diese müssen durch Lösung der Schrödinger-Gleichung (18.29) mit der Randbedingung  $(rR_l(r))|_{r=0} = 0$  bestimmt werden.

Nun können wir die Streuamplitude durch die Phasenverschiebungen ausdrücken. Aus (18.30) folgt mit (18.36a) und (18.32) der asymptotische Ausdruck für die Partialwellenentwicklung von  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \simeq \sum_l \frac{i^l(2l+1)}{kr2i} \left( e^{i(kr-l\pi/2+2\delta_l)} - e^{-i(kr-l\pi/2)} \right) . \quad (18.36c)$$

Der Vergleich der formalen Streulösung (18.28) mit (18.36c) ergibt die folgende Darstellung der Partialwellenamplituden durch die Phasenverschiebungen:

$$f_l = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik} = \frac{e^{i\delta_l} \sin \delta_l}{k} . \quad (18.37)$$

Setzen wir dies in die Streuamplitude (18.27) ein

$$f_k(\vartheta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \vartheta) , \quad (18.38)$$

finden wir schließlich für den differentiellen Streuquerschnitt aus (18.23)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l-\delta_{l'})} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} P_l(\cos \vartheta) P_{l'}(\cos \vartheta) . \quad (18.39)$$

Während es im differentiellen Streuquerschnitt Interferenzterme der verschiedenen Partialwellen gibt, sind im totalen Streuquerschnitt

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (18.40)$$

die Partialwellenbeiträge

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) \sin^2 \delta_l \quad (18.41)$$

additiv.

**Bemerkungen:**

i) Der Beitrag einer Partialwelle zum totalen Streuquerschnitt  $\sigma$  ist

$$\frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) \sin^2 \delta_l \leq \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) .$$

Das Gleichheitszeichen gilt für  $\delta_l = (n + 1/2)\pi$ .

ii) In der Summe (18.40) tragen nur  $l$  mit  $l \lesssim ka$  bei, wo  $a$  die Reichweite des Potentials ist. Klassisch sieht man diese Bedingung sofort aus der Tatsache, daß Streuung nur auftritt, wenn der Stoßparameter  $d$  kleiner als die Reichweite des Potentials ist, d. h.  $d < a$  und  $L = pd = \hbar kd$ . *Quantenmechanisch* läuft die Argumentation folgendermaßen: Für  $r > a$  wirkt nur das Zentrifugalpotential  $\hbar^2 l(l + 1)/2mr^2$ . Für die Energie  $E = \hbar^2 k^2/2m$  ist der klassische Umkehrradius  $r_{\text{kl}} = \sqrt{l(l + 1)}/k$ . Für  $r < r_{\text{kl}}$  fällt die Wellenfunktion exponentiell ab. Ist  $r_{\text{kl}} > a$ , so „spürt“ das Teilchen nichts vom Potential. Das Teilchen wird also nur gestreut für  $r_{\text{kl}} \leq a$ , d. h.  $\sqrt{l(l + 1)} \approx l \leq ka$ .

## 18.4 Optisches Theorem

Aus (18.38) folgt

$$\text{Im } f_k(\vartheta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \sin^2 \delta_l P_l(\cos \vartheta)$$

und Vergleich mit (18.30) mit  $P_l(1) = 1$  ergibt das *optische Theorem*:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im } f_k(0) . \quad (18.42)$$

Dieser Zusammenhang zwischen dem totalen Streuquerschnitt und dem Imaginärteil der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung ist eine Folge der Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte.

**Anmerkung:** Um dies für ein Wellenpaket zu zeigen, berechnen wir die radiale Stromdichte

$$j_r = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad (18.43)$$

nach der Streuung. Ausgehend von (18.16) benützen wir<sup>2</sup>

$$\frac{\partial \psi_0(\mathbf{x}, t)}{\partial r} \approx i\mathbf{k}_0 \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \psi_0(\mathbf{x}, t), \quad \frac{\partial \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)}{\partial r} \approx ik_0 \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t).$$

Die Ableitung des  $1/r$ -Faktors kann vernachlässigt werden. Die radiale Stromdichte

$$j_r = j_{r,0} + j_{r,\text{Str}} + j_{r,\text{Int}} \quad (18.44a)$$

setzt sich zusammen aus der *durchlaufenden* Stromdichte

$$j_{r,0} = \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{m} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} |\psi_0(\mathbf{x}, t)|^2, \quad (18.44b)$$

der *gestreuten* Stromdichte

$$j_{r,\text{Str}} = \frac{\hbar k_0}{m} \frac{1}{r^2} |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2 |f|^2 \quad (18.44c)$$

und der *Interferenz*-Stromdichte von durchlaufender und gestreuter Wellenfunktion

$$\begin{aligned} j_{r,\text{Int}} &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[ i\mathbf{k}_0 \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \psi_0(\mathbf{x}, t) \frac{f^*}{r} \psi_0^*(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) + \frac{f}{r} ik_0 \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \psi_0^*(\mathbf{x}, t) \right] \\ &\approx \frac{\hbar k_0}{m} 2 \text{Re} \left[ \frac{f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)}{r} \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \psi_0^*(\mathbf{x}, t) \right]. \end{aligned} \quad (18.44d)$$

Hier haben wir  $\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x}/r \approx k_0$ , da das durchlaufende Wellenpaket  $\psi_0(\mathbf{x}, t)$  nach der Streuung rechts vom Streuer konzentriert ist, was auch in den nächsten Umformungen gebraucht wird. Der totale gestreute Strom ist nach (18.44c)

$$\int d\Omega j_{r,\text{Str}} = \int d\Omega |f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi)|^2 \frac{\hbar k_0}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2. \quad (18.45)$$

Für den totalen Interferenzstrom benötigen wir folgendes Integral

$$\begin{aligned} \int d\Omega j_{r,\text{Int}} &= \frac{\hbar k_0}{rm} 2 \text{Re} \left[ \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r) \int d\Omega f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi) \psi_0^*(\mathbf{x}, t) \right] \\ &= f_{\mathbf{k}_0}(0) \int d\Omega f_{\mathbf{k}_0}(\vartheta, \varphi) \psi_0^*(\mathbf{x}, t) \approx f_{\mathbf{k}_0}(0) \int d\Omega \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} a_{\mathbf{k}}^* \\ &= f_{\mathbf{k}_0}(0) \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}}^* 2\pi \frac{(e^{-ikr} - e^{ikr})}{-ikr} \approx f_{\mathbf{k}_0}(0) \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} a_{\mathbf{k}}^* 2\pi \left( \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 r} - e^{i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 r}}{-ik_0 r} \right) \\ &= f_{\mathbf{k}_0}(0) \frac{2\pi}{(-i)k_0 r} [\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)^* - \psi_0(-\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)^*]. \end{aligned}$$

Da  $\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t) \psi_0(-\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)^* = 0$  ist, folgt

<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \psi(\mathbf{k}, t) i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} &\approx i\mathbf{k}_0 \cdot \frac{\mathbf{x}}{r} \psi_0(\mathbf{x}, t) \\ \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_0 r)} \psi(\mathbf{k}, t) i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0 &\approx ik_0 \psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t). \end{aligned}$$

$$\int d\Omega j_{r,\text{Int}} = \frac{4\pi\hbar k_0}{k_0 r^2 m} \text{Re} \left[ i |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2 f_{\mathbf{k}_0}(0) \right] .$$

Für den totalen Interferenzstrom ergibt sich somit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\Omega r^2 j_{r,\text{Int}} = -\frac{4\pi\hbar}{m} \text{Im} \left( f_{\mathbf{k}_0}(0) \int_{-\infty}^{\infty} dt |\psi_0(\hat{\mathbf{k}}_0 r, t)|^2 \right) . \quad (18.46)$$

Das Integral von  $j_{r,0}$  (Gl. (18.44b)) ist gleich dem Integral von  $j_{\text{ein}}$  (Gl. (18.20)). Deshalb folgt aus der Gleichheit von einfallendem Strom mit der Summe von durchgehendem, gestreutem (18.45) und Interferenzstrom (18.46)

$$\sigma = \frac{4\pi}{k_0} \text{Im} f_{\mathbf{k}_0}(0) . \quad (18.42')$$

Die Interferenz der Streuwelle mit der durchgehenden Welle  $\psi_0(\mathbf{x}, t)$  führt zu einer Verminderung der Stromdichte in Vorwärtsrichtung. Dieser Interferenzterm ist proportional zu  $\text{Im} f_{\mathbf{k}_0}(0)$ . Da diese Verminderung gerade den totalen Streuquerschnitt ergibt, folgt das *optische Theorem*, gültig auch für nicht sphärische Potentiale.

## 18.5 Bornsche Näherung

Setzt man (18.30), (17.45) und (5.30) in (18.10) ein, findet man

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3 x' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} v(r') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}') \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3 x' 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}'}) Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{x}'}) j_l(kr') v(r') \\ &\quad \times \sum_{l'=0}^{\infty} i^{l'} (2l'+1) P_{l'}(\cos \vartheta') R_{l'}(r') \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \vartheta) \int dr r^2 v(r) j_l(kr) R_l(r) , \end{aligned}$$

unabhängig von  $\varphi$ , und es folgt für die Partialwellenamplituden

$$f_l = -\frac{2m}{\hbar^2} \int dr r^2 v(r) j_l(kr) R_l(r) .$$

Falls das Potential schwach ist und sein Effekt auf  $R_l$  klein, ist  $R_l \approx j_l(kr)$  und  $\delta_l$  klein (siehe (18.36b)). Dann kann in (18.37) nach  $\delta_l$  entwickelt werden,  $\delta_l \approx k f_l$ , und es folgt aus der vorhergehenden Gleichung

$$\delta_l \approx -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r^2 v(r) [j_l(kr)]^2 . \quad (18.47)$$

Dies ist die *Bornsche* Näherung für die Partialwelle  $l$ .

Die Bornsche Näherung wird für große  $l$  genau. Klassisch bedeutet großes  $l$  einen großen Stoßparameter  $\hbar l = dp = d\hbar k$ , oder daß das Teilchen weit weg vom Streuer einfällt und wenig beeinflusst wird. Vergleiche Bemerkung ii) am Ende von Abschn. 18.3.

Falls der Einfluß des Potentials auf alle Partialwellen klein ist, kann man direkt in der Integraldarstellung für  $f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi)$ , (18.10), die Wellenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  durch  $\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}\}$  ersetzen. Dann ergibt sich folgende wichtige Form der *Bornschen Näherung*

$$f_{\mathbf{k}}(\vartheta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}'} v(\mathbf{x}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tilde{v}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}), \quad (18.48)$$

in der die Streuamplitude proportional zur Fourier-Transformierten des Potentials ist.

Zur Veranschaulichung betrachten wir die Streuung am *Yukawa-Potential*,

$$v(\mathbf{x}) = a \frac{e^{-\mu r}}{r}, \quad (18.49)$$

dessen Fourier-Transformierte

$$\tilde{v}(\mathbf{p}) = \frac{4\pi a}{p^2 + \mu^2} \quad (18.50)$$

ist. Unter Verwendung von

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 = k^2 + k'^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' = 2k^2(1 - \cos \vartheta) = \left(2k \sin \frac{\vartheta}{2}\right)^2,$$

wobei nach der Definition von  $\mathbf{k}'$  vor (18.9)  $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$  ist, ergibt sich für den Streuquerschnitt

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \frac{(4\pi a)^2}{[(2k \sin \vartheta/2)^2 + \mu^2]^2} \\ &= \frac{a^2}{(4E_k \sin^2 \vartheta/2 + \hbar^2 \mu^2/2m)^2}. \end{aligned} \quad (18.51a)$$

Im Grenzfall  $\mu \rightarrow 0$  haben wir die Streuung am *Coulomb-Potential* vor uns. Obwohl hier die Partialwellenentwicklung modifiziert werden muß, wie wir am Ende des Kapitels skizzieren werden, und die Voraussetzungen für die Bornsche Näherung nicht erfüllt sind, ergibt (18.51a) bemerkenswerterweise den exakten Streuquerschnitt. D. h. für  $v(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$  ergibt sich die *Rutherford Formel*

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{16E_k^2 \sin^4 \vartheta/2}. \quad (18.51b)$$

Auch die klassische Mechanik gibt das exakte Ergebnis. Dieser Umstand, der mit der Homogenität des Coulomb-Potentials und des Streuquerschnitts als Funktion des Impulsübertrags zusammenhängt, war der Deutung von Experimenten in den Anfängen der Atomtheorie sehr förderlich.

Wir geben noch eine *Abschätzung der Gültigkeit der Bornschen Näherung*: Für kurzreichweitige Potentiale geht in die Streuwelle von (18.8) die Wellenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  nur bei kleinen Abständen ein. Wir berechnen deshalb  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  für kleine  $\mathbf{x}$  in Bornscher Näherung und setzen im zweiten Term von (18.8) außerdem  $\mathbf{x} = 0$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \approx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}'|} v(r') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}'}$$

Hier kann der zweite Term gegenüber der ebenen Welle vernachlässigt werden, wenn

$$\left| \frac{2m}{\hbar^2} \int dr' r'^2 \frac{e^{ikr'}}{r'} v(r') \frac{\sin kr'}{kr'} \right| \ll 1$$

ist. Die Bornsche Näherung ist also gültig für schwaches Potential und große Einfallenergie wegen der Proportionalität zu  $k^{-1}$ .

## 18.6 Inelastische Streuung

Aus der Erhaltung des Teilchenflusses folgte in (18.35)  $|S_l(E)| = 1$ . Wenn andererseits Absorptionsprozesse vorliegen, in denen der Streuer angeregt wird oder Teilchenumwandlungen auftreten, ist

$$S_l(E) = s_l(E) e^{2i\delta_l(E)} \quad \text{mit} \quad 0 \leq s_l(E) \leq 1. \quad (18.52)$$

Die Amplitude der  $l$ -ten Partialwelle ist nun

$$f_l = \frac{S_l - 1}{2ik} = \frac{1}{2k} [s_l \sin 2\delta_l + i(1 - s_l \cos 2\delta_l)], \quad (18.53)$$

und der totale elastische Streuquerschnitt

$$\sigma_{\text{el}} = 4\pi \sum_l (2l+1) |f_l|^2 = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) (1 + s_l^2 - 2s_l \cos 2\delta_l). \quad (18.54)$$

Zur Berechnung des totalen inelastischen Querschnitts (= Reaktionsquerschnitt) benötigen wir den gesamten elastischen Fluß



$$\begin{aligned}
& - \int d\Omega r^2 j_r = - \int d\Omega r^2 \sum_{l,l'} i^{-l+l'} (2l+1)(2l'+1) P_l P_{l'} \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} R_l^* \frac{d}{dr} R_{l'} \\
& = \operatorname{Re} \frac{i4\pi\hbar r^2}{m} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) R_l^* \frac{d}{dr} R_l \\
& = \operatorname{Re} \frac{\pi\hbar}{km} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [e^{ikr} - (-1)^l S_l^* e^{-ikr}] [e^{-ikr} + (-1)^l S_l e^{ikr}] \\
& = -\frac{\hbar k}{m} \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) (-1 + |S_l|^2) . \tag{18.55}
\end{aligned}$$

Das ist gerade der durch inelastische Prozesse verloren gegangene Fluß. Der inelastische Streuquerschnitt, auch Reaktionsquerschnitt genannt, ist definiert als das Verhältnis dieser Größe und dem einlaufenden Fluß  $\hbar k/m$ :

$$\sigma_{\text{inel}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) (1 - s_l^2) . \tag{18.56}$$

Die Summe von (18.54) und (18.56) ergibt den totalen Streuquerschnitt

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{inel}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) (1 - s_l \cos 2\delta_l) . \tag{18.57}$$

Vergleichen wir dies mit (18.53) und benützen wir  $f(0) = \sum_l (2l+1) f_l$ , erhalten wir das *optische Theorem*

$$\operatorname{Im} f(0) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{tot}} . \tag{18.58}$$

Das optische Theorem gilt also auch, wenn inelastische Streuung vorhanden ist.

### Bemerkungen:

- i) Für  $s_l = 1$  gibt es nach (18.42) keine inelastische Streuung. Für  $s_l = 0$  ist

$$\sigma_{\text{inel}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) = \pi a^2 \quad \text{und} \quad \sigma_{\text{el}} = \pi a^2 ,$$

wo  $a$  die Ausdehnung des Streuobjekts ist (siehe Rechnung vor (18.100); die Summe über  $l$  wird durch ein Integral bis  $ka$  ersetzt). Es gibt dann auch elastische Streuung! (Es ist zwar  $S_l = 0$ , aber  $f_l = i/2k$ .) Der physikalische Grund ist die Schattenstreuung, die wir in Zusammenhang mit der elastischen Streuung bei hoher Energie später diskutieren werden.

- ii) Beispiele für inelastische Vorgänge sind inelastische Streuprozesse, Absorptionsprozesse, Einfang eines Teilchens und Teilchenzerfallsprozesse.

Letztere Reaktionen können nur in der Quantenfeldtheorie behandelt werden. Den Effekt auf die elastische Streuamplitude kann man phänomenologisch in die Schrödinger-Gleichung durch ein komplexes Potential einbauen. Das Potential  $V(x) = V_1(x) + iV_2(x)$  führt zur Absorption von Teilchen. Die Kontinuitätsgleichung lautet hier:

$$\frac{\partial \varrho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = -\frac{2V_2}{\hbar} \varrho(\mathbf{x}, t).$$

## 18.7 Streuphasen

Nun berechnen wir die Phasenverschiebungen, um daraus wichtige Eigenschaften von Streuquerschnitten abzuleiten. Wir setzen ein kurzreichweitiges Potential voraus, das für  $r > a$  Null ist. Die folgenden Schlüsse sind auch gültig, wenn bei großem Abstand nur die schwächere Voraussetzung  $v(r) < r^{-2}$  erfüllt ist.

Für  $r > a$  lautet die Partialwelle

$$R_l^>(r) = \frac{1}{2}[h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l} h_l(kr)], \quad h_l \equiv h_l^{(1)}. \quad (18.59)$$

Für  $r < a$  bezeichnen wir die Partialwelle mit  $R_l^<(r)$ . Diese kann analytisch oder zumindest numerisch bestimmt werden. Für das weitere ist nur deren logarithmische Ableitung an der Stelle  $a$  von Bedeutung,

$$\alpha_l \equiv \left. \frac{d \log R_l^<}{dr} \right|_{r=a}. \quad (18.60)$$

Diese von  $E$  bzw.  $k$  abhängige Größe geht in die Stetigkeitsbedingung

$$\left. \frac{d(h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l} h_l(kr))/dr}{h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l} h_l(kr)} \right|_{r=a} = \alpha_l, \quad (18.61)$$

ein, woraus folgt

$$e^{2i\delta_l} - 1 = \frac{2(dj_l/dr - \alpha_l j_l)}{\alpha_l h_l - dh_l/dr} \Big|_a, \quad \text{bzw.} \quad (18.62)$$

$$\text{ctg } \delta_l = \frac{dn_l/dr - \alpha_l n_l}{dj_l/dr - \alpha_l j_l} \Big|_a. \quad (18.62')$$

Als Beispiel betrachten wir die Streuung an einer *harten Kugel* mit dem Radius  $a$ , die als Modell für niederenergetische Streuexperimente an Kernen verwendet wird. Es gilt dann  $R_l(a) = 0$  und  $\alpha_l = \infty$ . Gleichung (18.62') lautet folglich hier

$$\text{ctg } \delta_l = \frac{n_l(ka)}{j_l(ka)}. \quad (18.63)$$

Daraus ergibt sich (aus (17.12),  $\text{ctg } \delta_0 = -\text{ctg } ka$ ) für die Phasenverschiebung der  $s$ -Wellen

$$\delta_0 = -ka . \quad (18.64)$$

Für ein abstoßendes Potential ist die Phasenverschiebung negativ.

### Verhalten von $\delta_l$ für kleine $k$ (d. h. kleine Energie)

Die Entwicklung von (18.62') nach kleinen  $k$  ergibt mit Hilfe von (17.13)

$$\text{tg } \delta_l(k) = \frac{(2l+1)}{[(2l+1)!!]^2} (ka)^{2l+1} \frac{l - a\alpha_l}{l + 1 + a\alpha_l} . \quad (18.65)$$

Für  $ka \rightarrow 0$  folgt folgende Wellenzahlabhängigkeit der Streuphase:

$$\delta_l \sim k^{2l+1} . \quad (18.66)$$

Für genügend kleine Energie tragen deshalb die Partialwellen mit  $l \geq 1$  nichts bei. Dann hat man reine  $s$ -Wellen-Streuung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sin^2 \delta_0}{k^2} \quad \text{und} \quad \sigma = 4\pi \frac{\sin^2 \delta_0}{k^2} . \quad (18.67)$$

Für die Niederenergiestreuung an einer harten Kugel folgt aus (18.67) und (18.64) im Limes  $k$  gegen Null

$$\sigma = 4\pi a^2 = 4 \times (\text{klassischer Streuquerschnitt}) . \quad (18.68)$$

Für genügend kleine Energie ist die Streuung rein isotrop. Vergleiche Bemerkung ii), Ende von 18.3.

Wir zeigen nun, daß  $\exp\{2i\delta_l\} - 1$  Pole bei den Energien der Bindungszustände hat. Für einen Bindungszustand mit Drehimpuls  $l$ , (17.21b) und  $h_l \equiv h_l^{(1)}$ , lautet die Wellenfunktion außerhalb des Potentials

$$R_l^>(r) = h_l(i\kappa r) \quad \text{mit} \quad E_b = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} . \quad (18.69)$$

Dann ist die logarithmische Ableitung gegeben durch

$$\alpha_l(E) = \frac{1}{h_l(i\kappa r)} \frac{d}{dr} h_l(i\kappa r) \Big|_{r=a} . \quad (18.70)$$

Wird dieser Ausdruck in (18.61) eingesetzt, so zeigt sich, daß  $\exp\{2i\delta_l\} - 1$  einen einfachen Pol bei  $k = i\kappa$  besitzt.

## 18.8 Resonanz-Streuung am Potentialtopf

Für einen sphärischen Potentialtopf mit Radius  $a$  und Tiefe  $V_0$  (Abb. 18.4), d. h.

$$v(r) = -V_0 \Theta(a - r), \quad (18.71)$$

sind die Streulösungen mit der Energie  $E$  im Inneren des Topfes durch

$$R_l^<(r) = j_l(qr), \quad q = \frac{\sqrt{2m(V_0 + E)}}{\hbar}, \quad \text{und} \quad (18.72)$$

$$\alpha_l = q \frac{j_l'(qa)}{j_l(qa)}$$

gegeben. Siehe Gl. (17.33).

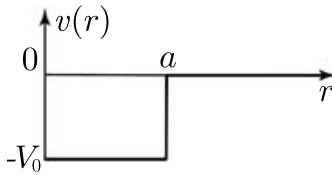


Abb. 18.4. Sphärischer Potentialtopf

Wir kehren nun zu (18.65) für die Phasenverschiebung  $\delta_l$  im Grenzfall niederer Energie, also kleiner  $k$ , zurück. Wenn die *Resonanzbedingung*

$$l + 1 + a\alpha_l(E) = 0 \quad (18.73)$$

erfüllt ist, wird  $\delta_l(k) = (n + 1/2)\pi$ , und der Partialwellen-Streuquerschnitt nimmt sein Maximum

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi(2l + 1)}{k^2} \quad (18.74)$$

an (Resonanz-Streuung). Da für andere  $k$ -Werte die Phasenverschiebung  $\delta_l \sim (ka)^{2l+1}$  ist, werden diese Resonanzen für große  $l$  sehr scharf.

Wir untersuchen nun im Detail die Resonanz-Streuung für kleine Energie und einen sehr tiefen Potentialtopf:

$$ka \ll l \ll qa. \quad (18.75)$$

Dann können wir in (18.72) und in die Resonanzbedingung (18.73) die asymptotische Formel für  $j_l(qa)$ , Gl. (17.14), einsetzen und erhalten

$$\frac{l}{qa} = -\text{ctg} \left( qa - \frac{l\pi}{2} \right), \quad (18.76)$$

woraus sich näherungsweise

$$qa - \frac{l\pi}{2} \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi + \frac{l}{qa} \quad (18.76')$$

ergibt. Diese Bedingung ist äquivalent zur Bestimmungsgleichung für Bindungszustände im Potentialtopf, (17.27). Es handelt sich hier um virtuelle Niveaus, da  $E > 0$  ist, und nicht um gebundene Zustände.

Abgesehen von der Bestimmung der Position der Resonanzen, gelten alle Überlegungen dieses Abschnitts auch für andere kurzreichweitige Potentiale.

Wir wollen nun die Energieabhängigkeit der *Phasenverschiebung und des Streuquerschnitts* in der Nähe der Resonanzenergie  $E_R$  bestimmen. Die Phasenverschiebung ergibt sich durch Entwicklung von (18.65) zu

$$\operatorname{tg} \delta_l(k) = -\frac{\gamma(ka)^{2l+1}}{E - E_R} + O[(ka)^{2l+1}], \quad (18.77)$$

wobei wir  $\gamma = -[(2l-1)!!]^{-2}[a\alpha'_l(E_R)]^{-1}$  definieren. An der Resonanz nimmt die Phase den Wert  $\pi/2$  an. Man kann allgemein zeigen, daß  $\gamma > 0$  ist, siehe Aufgabe 18.3. Wir führen auch die Abkürzung  $\Gamma_k = 2(ka)^{2l+1}\gamma$  ein. Für den partiellen Streuquerschnitt folgt dann

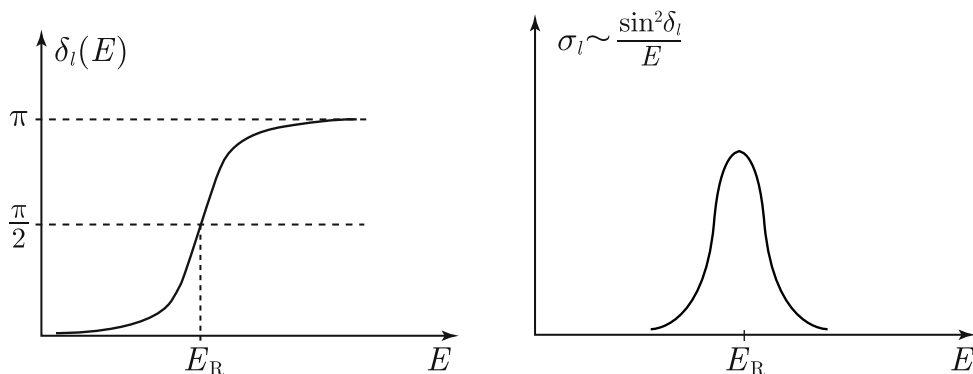
$$\sigma_l = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \frac{(\Gamma_k/2)^2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma_k/2)^2}. \quad (18.78)$$

Dies ist die *Breit-Wigner-Formel* für die Resonanz-Streuung (Abb. 18.5).

Die Streuamplitude finden wir am einfachsten, wenn wir (18.37) in der Form

$$f_l(k) = \frac{\operatorname{tg} \delta_l}{k(1 - i \operatorname{tg} \delta_l)} \quad (18.79)$$

schreiben. Daraus findet man mit (18.77)



**Abb. 18.5.** Qualitativer Verlauf der Phasenverschiebung und des Streuquerschnitts in der Umgebung einer Resonanz

$$f_l(k) = \frac{-\Gamma_k/2k}{E - E_R + i\Gamma_k/2}. \quad (18.80)$$

Die Streuamplitude hat einen Pol bei

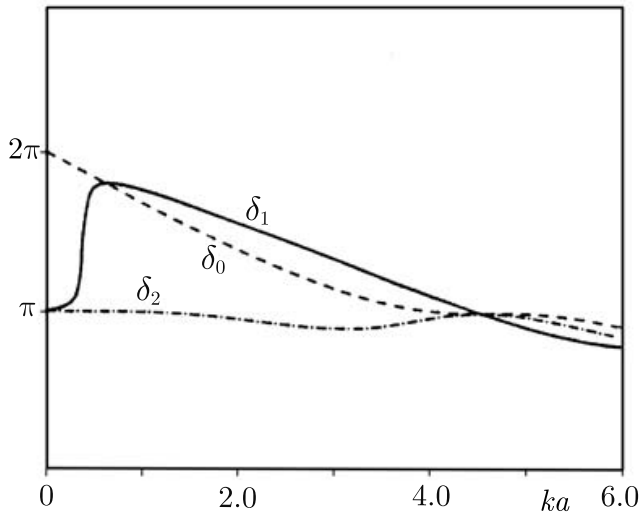
$$E = E_R - i\Gamma_k/2 \quad (18.81)$$

in der unteren Halbebene des 2. Riemannschen Blattes ( $k = \sqrt{E}$ ). Wegen der  $k$ -Abhängigkeit der Breite,  $\gamma(ka)^{2l+1}$ , sind die Niederenergiesonanzen für  $l \geq 1$  sehr scharf. Für  $s$ -Wellen ist die Breite proportional zu  $k$  und Resonanzen sind deshalb, wenn überhaupt vorhanden, nicht so scharf. Es kommt auf  $\alpha'_0(E)$  an, ob in  $\sigma_0$  ein Maximum auftritt. Die Bedingung für das Auftreten eines Maximums in  $\sigma_0$  ist  $|\partial\alpha_0/\partial k^2| > 1/\sqrt{2}k$  für  $k = \sqrt{2mE_R}/\hbar$ .

Zum Abschluß geben wir noch die Wellenzahlabhängigkeit der Phasenverschiebungen der niedrigsten Partialwellen und den Streuquerschnitt in Abb. 18.6 und Abb. 18.7 für die Potentialstärke  $\zeta = 6.25$ , definiert durch

$$\zeta = \frac{\sqrt{2mV_0}a}{\hbar}, \quad (18.82)$$

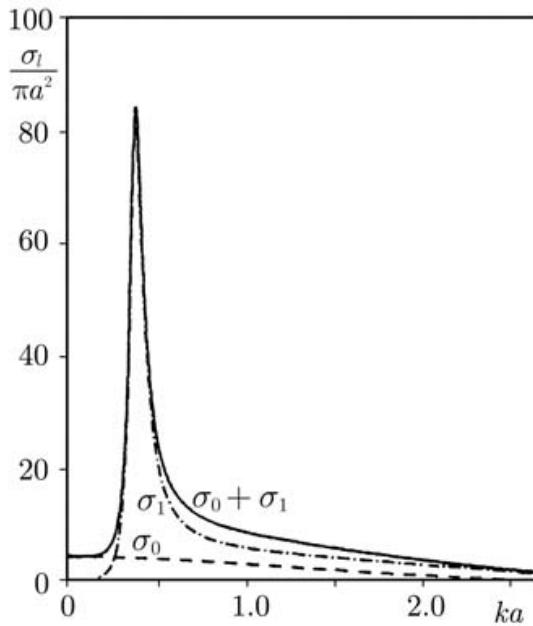
unter Verwendung von (18.62) und (18.41) an.



**Abb. 18.6.** Phasenverschiebung  $\delta_l(k)$  für kugelsymmetrisches Kastenpotential der Stärke  $\zeta = 6.25$ . (---)  $l = 0$ , (—)  $l = 1$ , (-·-·-)  $l = 2$ . Für  $ka \rightarrow \infty$  fallen diese Phasenverschiebungen auf Null,  $\delta_l(\infty) = 0$

**Anmerkung:** Wir führen hier in aller Kürze den Begriff der *Jost-Funktion*<sup>3</sup> ein. Betrachtet man statt der Streulösungen reguläre Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung, für die

<sup>3</sup> C. J. Joachain: *Quantum Collision Theory* (North Holland, New York 1975); R. Omnès, M. Froissart: *Mandelstam Theory and Regge Poles* (Benjamin, New York 1963); H. M. Nussenzveig: *Causality and Dispersion Relations* (Academic Press, New York 1972)



**Abb. 18.7.** Differentieller Streuquerschnitt  $\sigma_l(k)$  für kugelsymmetrisches Kastenpotential der Stärke  $\zeta = 6.25$ .  
 (- - -)  $\sigma_0$ , (-·-·-)  $\sigma_1$ , (—)  $\sigma_0 + \sigma_1$

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^{-l-1} u_l(k, r) = 1$$

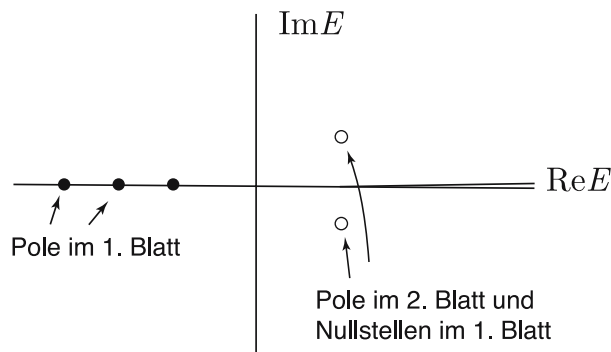
ist, dann haben diese das asymptotische Verhalten

$$u_l(k, r) = \frac{1}{2ik} [f_l(k)e^{ikr} - f_l(-k)e^{-ikr}] . \tag{18.83}$$

Die Funktionen  $f_l(k) = f_l^*(-k^*)$  heißen Jost-Funktionen. Der Vergleich mit (18.31) zeigt, daß das  $S$ -Matrix-Element der  $l$ -ten Partialwelle (18.35) durch

$$S_l(k) = (-1)^l \frac{f_l(k)}{f_l(-k)} \tag{18.84}$$

ausdrückbar ist. Die Nullstellen und Polstellen von  $S_l(k)$  werden deshalb durch die Nullstellen von  $f_l(\pm k)$  bestimmt. Als Funktion der Energie hat die Riemannsche Fläche von  $S_l(E)$  auf jeden Fall einen  $\sqrt{E}$ -Verzweigungsschnitt längs der positiven reellen Achse. Pole auf der negativen reellen Achse entsprechen Bindungszuständen (siehe (18.70)). Des weiteren befinden sich Pole im 2. Blatt spiegelsymmetrisch um die  $Re E$ -Achse. An diesen Stellen hat  $S_l(E)$  Nullstellen im 1. Blatt. Den Polen in der unteren Halbebene des 2. Blattes, die nahe an der positiven reellen Achse liegen, entsprechen Resonanzen (Abb. 18.8).



**Abb. 18.8.** Pole und Nullstellen von  $S_l(E)$  auf den Riemannschen Blättern

## 18.9 Niederenergie-*s*-Wellen-Streuung, Streulänge

Für *s*-Wellen innerhalb eines sphärischen Potentialtopfes ist

$$u^<(r) = rR^<(r) = \sin(qr), \quad \text{mit} \quad q = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar}, \quad (18.85)$$

und somit ergibt sich aus (18.60) für  $l = 0$

$$\alpha_0 = q \operatorname{ctg}(qa) - \frac{1}{a}. \quad (18.86)$$

Nun setzen wir (17.12) und (18.86) in (18.62') ein und erhalten für die *s*-Wellen-Phasenverschiebung

$$\operatorname{tg} \delta_0(k) = \frac{(k/q) \operatorname{tg}(qa) - \operatorname{tg}(ka)}{1 + (k/q) \operatorname{tg}(qa) \operatorname{tg}(ka)} = \operatorname{tg}(pa - ka). \quad (18.87)$$

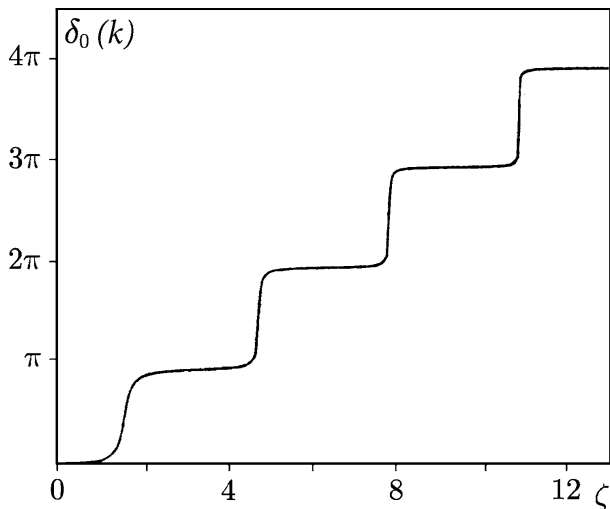
Zur Umformung der zunächst erhaltenen Identität haben wir die Hilfsvariable  $p$  über  $\operatorname{tg}(pa) = (k/q) \operatorname{tg}(qa)$  definiert und das Additionstheorem für den Tangens verwendet. Daraus folgt die Phasenverschiebung wie in (17.37)

$$\delta_0(k) = \operatorname{arctg} \left( \frac{k}{q} \operatorname{tg}(qa) \right) - ka. \quad (18.88)$$

Für niedere Energien, und wenn nicht gerade  $\operatorname{tg} qa = \infty$  ist, erhalten wir

$$\delta_0(k) \approx ka \left( \frac{\operatorname{tg}(qa)}{qa} - 1 \right) \operatorname{mod} \pi. \quad (18.89)$$

Als nächstes studieren wir die Phasenverschiebung  $\delta_0(k)$  in Abhängigkeit der Topftiefe  $V_0$  (Abb. 18.9). Wir erinnern an die Bestimmungsgleichung (17.25) für die Bindungsenergien:  $\operatorname{tg}(qa) = -\hbar q / (2m|E|)^{1/2}$ . Wenn man  $V_0$



**Abb. 18.9.** Zum Levinson-Theorem: Gleichung (18.88) als Funktion von  $\zeta$  für  $ka = 0.2$



vergrößert, so hat das Potential für  $\zeta \equiv \sqrt{2mV_0a^2}/\hbar \geq \pi/2, 3\pi/2, \dots$  einen, zwei, ... Bindungszustände.

Für die Werte  $\zeta = (2n + 1)\pi/2$  hat gerade einer der Bindungszustände die Energie  $E = 0$ . Dann ist  $\text{tg}(qa) = \infty$  und es ist aus (18.88) ersichtlich, daß die Phase  $\delta_0 = \pi/2 \bmod \pi$  ist.

Jedesmal wenn ein weiterer Bindungszustand auftritt, geht die Phase durch  $\pi/2$  und nimmt um  $\pi$  zu. Wir haben hier ein Beispiel des *Levinsonschen Theorems*

$$\delta_0(0) = n_b \pi \quad (18.90)$$

vor uns, wobei  $n_b$  die Zahl der Bindungszustände ist. Der Vollständigkeit halber bemerken wir, daß für den Fall, daß für  $l = 0$  die Jost-Funktion  $f_0(0) = 0$  ist, statt (18.90)  $\delta_0(0) = (n_b + 1/2)\pi$  gilt.

Der allgemeine Beweis des Levinsonschen Theorems<sup>4</sup> erfolgt durch Berechnung eines Wegintegrals von  $f'_l(z)/f_l(z)$  in der komplexen Ebene, wobei  $f_l(z)$  die am Ende von 18.8 erwähnten Jost-Funktionen sind. Das Ergebnis kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

$$\delta_l(0) = \begin{cases} n_b \pi & \text{für } l \neq 0 \text{ bzw. } l = 0, f_0(0) \neq 0 \\ (n_b + \frac{1}{2})\pi & \text{für } l = 0, f_0(0) = 0 \end{cases} . \quad (18.91)$$

Ausgehend von (18.89) können wir den *Ramsauer-Effekt* bei der Streuung von Elektronen an Edelgasen, Ar, Kr, Xe herleiten. Diese haben abgeschlossene Schalen, die zusammen mit dem Kern ein kurzreichweitiges, stark anziehendes Potential ergeben. Setzen wir die Niederenergie-Phasenverschiebung (18.74) in den Streuquerschnitt ein, ergibt sich

$$\sigma \approx 4\pi a^2 \left[ \frac{\text{tg}(qa)}{qa} - 1 \right]^2 . \quad (18.92)$$

Wenn die Einfallenergie der Elektronen den Wert  $E \approx 0.7 \text{ eV}$  hat, ist die Bedingung  $\text{tg}(qa)/qa = 1$  erfüllt, und  $\sigma$  verschwindet. Für diese Energie ist die Phasenverschiebung  $\delta_0 = \pi$ , und ( $l \geq 1$ )-Wellen spielen bei diesen niedrigen Energien keine Rolle.

Wir kehren nun zu Gleichung (18.65) zurück, um diese für sehr kleine Energien und  $l = 0$  weiter zu untersuchen und den Begriff der Streulänge einzuführen. Für kleine Energie kann man (18.65) nach  $k$  entwickeln:

$$k \text{ctg } \delta_0(k) = -\frac{1}{a_0} + \frac{1}{2} r_0 k^2 . \quad (18.93)$$

Hier bezeichnet man  $a_0$  als *Streulänge* und  $r_0$  als effektive Reichweite des Potentials. Man kann für beliebige kurzreichweitige Potentiale beweisen, daß

<sup>4</sup> Siehe Joachain, S. 258 und Nussenzweig, S. 207, zitiert in Fußnote 3.

der zweite Term der Entwicklung  $\sim k^2$  ist. Aus der Niederenergieentwicklung (18.51) und (18.93) folgen

$$\frac{1}{a_0} = \frac{1}{a} \frac{1 + a\alpha_0(0)}{a\alpha_0(0)}$$

und  $\sin^2 \delta_0 = (ka_0)^2 + O(k^4)$ . Der Streuquerschnitt (18.40) ergibt sich somit zu

$$\sigma = 4\pi a_0^2 + O(k^2). \quad (18.94)$$

Die Streulänge bestimmt also den Niederenergie-Streuquerschnitt. Wir sehen aus (18.78), daß

$$e^{2i\delta_0} - 1 = \frac{2i}{\operatorname{ctg} \delta_0 - i} = \frac{2ka_0}{i - ka_0} \quad (18.95)$$

einen Pol für  $k = i/a_0$  besitzt. Für positives  $a_0 \gg a$  entspricht diesem Pol ein Bindungszustand mit Energie  $E_b = -\hbar^2 \kappa^2 / 2m$  und  $\kappa = 1/a_0$ . Da der Bindungszustand von der Form  $\exp\{-\kappa r\}/r$  ist, ist seine Ausdehnung  $\kappa^{-1}$ . Also ist die Streulänge etwa so groß wie die Ausdehnung des Bindungszustandes. Für die Streuamplitude ergibt sich

$$f_0 = \frac{2ka_0}{i - ka_0} \frac{1}{2ik} \approx -a_0 \quad \text{für } k \ll 1/a_0. \quad (18.96)$$

Schließlich bemerken wir, daß aus (18.95) als Energieabhängigkeit des Streuquerschnitts

$$\sigma = \frac{2\pi \hbar^2 / m}{-E_b + E} \quad (18.97)$$

folgt, und daß dessen Niederenergieverhalten völlig durch den hier vorausgesetzten, nahe am Kontinuum liegenden Bindungszustand bestimmt ist.

Wir wollen nun noch sehen, wie die Streulänge aus der Wellenfunktion ablesbar ist. Für die Wellenfunktion außerhalb des Potentials, (18.36b),

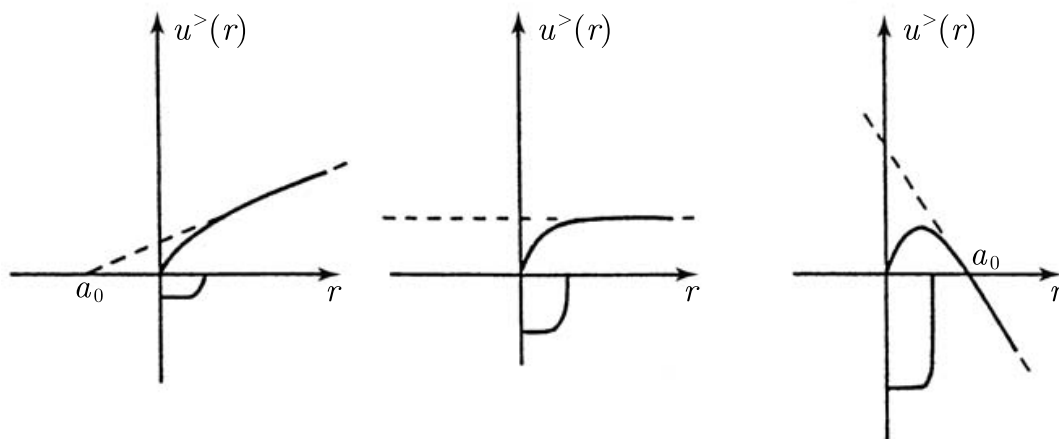
$$R_0^>(r) = e^{i\delta_0} [j_0(kr) \cos \delta_0 - n_0(kr) \sin \delta_0]$$

ergibt sich im Limes kleiner  $k$

$$u^>(r) = rR^>(r) \propto \left( -\frac{1}{ka_0} \sin kr + \cos kr \right) \propto \left( 1 - \frac{r}{a_0} \right). \quad (18.98)$$

In der letzten Proportionalität haben wir  $kr \ll 1$  benützt. Wir sehen aus (18.98), daß die Extrapolation von  $u^>(r)$  die  $r$ -Achse bei  $a_0$  schneidet.

Man erkennt in Abb. 18.10, daß die Streulänge für ein anziehendes Potential ohne Bindungszustand negativ ist, die Phasenverschiebung ist positiv.



**Abb. 18.10.** Die Streulänge für ein Potential ohne Bindungszustand, mit Bindungszustand bei  $E = 0$  und mit einem Bindungszustand bei endlicher Energie

Wenn das Potential stärker wird, geht  $a_0 \rightarrow -\infty$  und  $\delta \rightarrow \pi/2$ . Bei weiterem Ansteigen des Potentials hat man dann einen Bindungszustand. Solange die Bindungsenergie klein ist, ist die dann positive Streulänge sehr groß. Die Phasenverschiebung in diesem Bereich ist negativ, bzw. liegt zwischen  $\pi/2$  und  $\pi$ .

Für ein abstoßendes Potential ist die Phasenverschiebung negativ und die Streulänge immer positiv und vergleichbar mit der Ausdehnung des Potentials. Es tritt hier kein Pol bei negativen Energien auf.

### 18.10 Streuung für hohe Energien

Wir betrachten die Streuung an einer *harten Kugel* mit Radius  $a$ . Für hohe Energien folgt aus (18.63) mit (17.14) für die Phasenverschiebung

$$\delta_l = -ka + \frac{l\pi}{2} . \tag{18.99}$$

Setzen wir dies in (18.40) ein und ordnen die Terme paarweise um, ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{4\pi}{k^2} \left\{ \left[ \sin^2 ka + \sin^2 \left( ka - \frac{\pi}{2} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + 2 \left[ \sin^2 \left( ka - \frac{\pi}{2} \right) + \sin^2(ka - \pi) \right] + \dots \right\} \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{ka} l = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{2} ka(ka + 1) . \end{aligned}$$

Daraus folgt für hohe Energien, d. h.  $ka \gg 1$

$$\sigma = 2\pi a^2 , \tag{18.100}$$

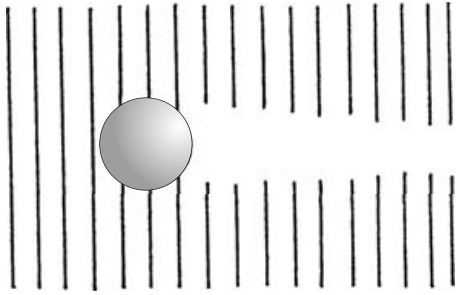


Abb. 18.11. Zur Schattenstreuung

und nicht, wie vielleicht erwartet,  $\pi a^2$ . Der quantenmechanische Streuquerschnitt bei hohen Energien ist doppelt so groß wie der klassische Streuquerschnitt. Der Grund liegt in der Beugung der Welle. Man sieht dies am differentiellen Streuquerschnitt bei hoher Energie<sup>5</sup>:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4}a^2 \left[ 1 + \operatorname{ctg}^2 \frac{\vartheta}{2} J_1^2(ka \sin \vartheta) \right], \quad (18.101)$$

( $J_1$  ist die Bessel-Funktion 1. Ordnung) mit

$$J_1(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{1}{2}x, \quad J_1(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \left( \frac{2}{\pi x} \right)^{1/2} \cos \left( x - \frac{3}{4}\pi \right).$$

Der erste Term ist isotrop und entspricht dem klassischen differentiellen Streuquerschnitt  $a^2/4$ , der zweite Term ist scharf in Vorwärtsrichtung konzentriert und beschreibt Beugungseffekte. Der gesamte Streuquerschnitt setzt sich zur Hälfte aus klassischer Reflexionsstreuung und zur Hälfte aus Beugung zusammen.

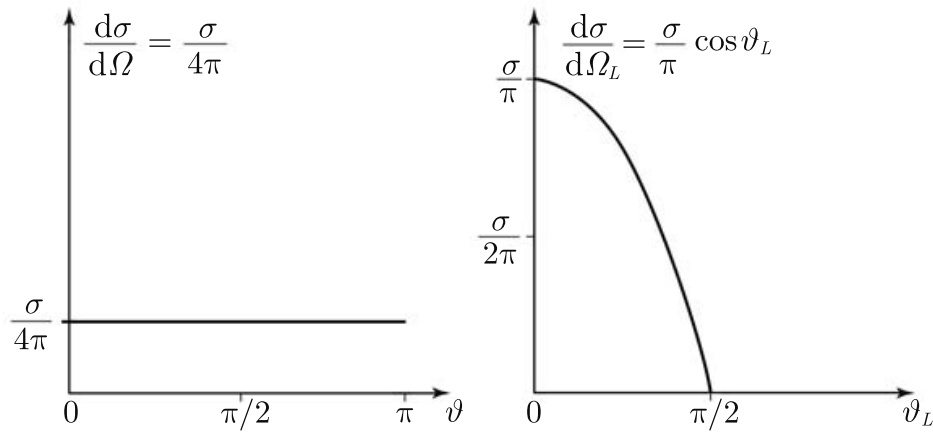
Wir können dies auch so verstehen. Die Wellenfunktion  $\psi = \psi_{\text{ein}} + \psi_{\text{streu}}$  ist die Summe aus einfallender und gestreuter Welle. Unmittelbar hinter der Kugel, im Schatten, muß  $\psi_{\text{streu}}$  genau negativ gleich  $\psi_{\text{ein}}$  sein. Der Fluß in  $\psi_{\text{streu}}$  ist gleich dem Fluß, der aus  $\psi_{\text{ein}}$  durch die Kugel herausgeblendet wird (Abb. 18.11). Der Schatten resultiert aus der Interferenz der Streuwelle in Vorwärtsrichtung mit der einfallenden Welle. Diese Interferenz muß gerade so viel aus dem in Vorwärtsrichtung durchgehenden Strahl an Intensität entnehmen, wie in endliche Winkel wegreflektiert wird. Für große Abstände ist dieser zusätzliche Beitrag zur Streuamplitude in Vorwärtsrichtung konzentriert. Klassisch zählt man als Streuung nur den wegreflektierten Teil.

## 18.11 Ergänzende Bemerkungen

### 18.11.1 Transformation in das Laborsystem

Wir wollen noch die Ergebnisse der Potentialstreuung mit der Streuung zweier Teilchen im Schwerpunktsystem (S) und Laborsystem (L) in Verbindung

<sup>5</sup> P. M. Morse, H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York, 1953, p. 1485, 1551



**Abb. 18.12.** Zur Transformation vom Schwerpunktsystem in das Laborsystem: Der differentielle Streuquerschnitt für die Streuung von harten Kugeln gleicher Masse ( $M_2 = M_1$ ) ist im Schwerpunktsystem isotrop. Die Winkelabhängigkeit im Laborsystem folgt aus den kinematischen Beziehungen, die sich für gleiche Massen auf  $d\sigma/d\Omega_L = 4 \cos \vartheta_L d\sigma/d\Omega$  und  $\cos \vartheta_L = \cos \vartheta/2$  reduzieren.

bringen. Im Laborsystem ruht eines der Teilchen vor der Streuung, während das zweite auf dieses eingeschossen wird. Im Schwerpunktsystem ist der Schwerpunkt der beiden Teilchen in Ruhe. Das erste System entspricht meist der experimentellen Situation (z. B. Streuung von Elektronen oder Photonen an Atomen). Die zweite Situation ist der Theorie sofort zugänglich. Denn sofern die Wechselwirkung der beiden Teilchen durch ein Potential dargestellt werden kann, ist die Streuung im Schwerpunktsystem identisch mit der Streuung an einem Potential, wobei die Masse durch die reduzierte Masse der beiden Teilchen zu ersetzen ist.

Zwischen dem differentiellen Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  im Schwerpunktsystem und dem im Laborsystem  $d\sigma/d\Omega_L$  und den Ablenkungswinkeln  $\vartheta$  und  $\vartheta_L$  gelten die aus der klassischen Mechanik bekannten kinematischen Beziehungen (Abb. 18.12)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{M_2^2 (M_2 + M_1 \cos \vartheta)}{(M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos \vartheta)^{3/2}} \frac{d\sigma}{d\Omega_L}, \quad (18.102)$$

$$\cos \vartheta_L = \frac{M_1 + M_2 \cos \vartheta}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos \vartheta}}.$$

### 18.11.2 Coulomb-Potential

Für das Coulomb-Potential fanden wir, daß der klassische Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  mit dem Streuquerschnitt in Bornscher Näherung identisch ist und bemerkenswerterweise auch mit dem exakten quantenmechanischen Resultat

tat. Wir machen noch eine Bemerkung zur exakten Form der Coulomb-Wellenfunktionen. Für die Bindungszustände fanden wir für große Abstände und  $Z = 1$

$$R_{nl} \sim r^{n-1} e^{-\kappa r}$$

statt der für kurzreichweitige Potentiale gültigen Gestalt

$$\frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad \text{wobei}$$

$$E = -\frac{me_0^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}.$$

Daraus folgt

$$n = \frac{me_0^2}{\hbar^2 \kappa} \quad \text{und}$$

$$R_{nl} \sim \frac{1}{r} \exp\{-\kappa r + n \log r\} = \frac{1}{r} \exp\left\{-\kappa r + \frac{me_0^2}{\hbar^2 \kappa} \log r\right\}.$$

Ersetzt man  $\kappa$  durch  $ik$ , erhält man hieraus die Streuzustände. Wegen der unendlichen Reichweite des Coulomb-Potentials sind die Streuzustände keine Kugelwellen, sondern enthalten darüber hinaus eine logarithmisch von  $r$  abhängige Phasenverschiebung.

## Aufgaben zu Kapitel 18

**18.1** Berechnen Sie den Streuquerschnitt für  $s$ -Wellen-Streuung für den Fall, daß die Resonanzbedingung (18.73)

$$1 + a\alpha_0(E_R) = 0$$

erfüllt ist, in der Umgebung dieser Resonanzen. Beweisen Sie, daß eine Nullstelle  $E_R$  der  $s$ -Wellen-Resonanzbedingung nur dann zu einem Maximum des Streuquerschnitts  $\sigma_0$  führt, wenn die Ungleichung

$$\left| \frac{\partial \alpha_0}{\partial k^2} \right| \geq \frac{1}{\sqrt{2} k_R}$$

für  $k_R = \sqrt{2mE_R}/\hbar$  erfüllt ist (Siehe Seite 351).

**18.2** Untersuchen Sie die Streuung an der  $\delta$ -Schale von Aufgabe 17.2

$$v(r) = -\lambda \frac{\hbar^2}{2m} \delta(r - a)$$

unter Verwendung der dort eingeführten Bezeichnungsweise.

- (a) Berechnen Sie die Streuphasen  $\delta_l(k)$ .
- (b) Geben Sie den Streuquerschnitt für  $s$ -Wellen an.

- (c) Bestimmen Sie die Bedingung für die Maxima des  $s$ -Wellen Streuquerschnitts.  
 (d) Setzen Sie im weiteren  $g \gg \pi$  voraus. Bestimmen Sie die Maxima für  $ka \ll g$ .  
 (e) Zeigen Sie, daß es scharfe und breite Resonanzen gibt. Zeigen Sie, daß in der Nähe der scharfen Resonanzen die Breit-Wigner-Formel gilt.  
 (f) Bestimmen Sie die Pole von  $e^{2i\delta_l} - 1$  auf der negativ reellen  $E$ -Achse und vergleichen Sie mit Aufgabe 17.2.

**18.3** Beweisen Sie, daß

$$\frac{\partial}{\partial E} \alpha_l(E) < 0 ,$$

wo nach (18.60)  $\alpha_l(E) = \frac{\partial}{\partial r} \log R_l^<(r) \Big|_{r=a}$ .

Anleitung: Formen Sie die Schrödingergleichung für  $u_l(r) = r R_l^<(r)$  in

$$-\frac{\partial}{\partial r} \left[ u_l^2 \frac{\partial^2 \log u_l}{\partial(k^2) \partial r} \right] = u_l^2$$

um und integrieren Sie diesen Ausdruck.

**18.4** Berechnen Sie den totalen Wirkungsquerschnitt für die  $s$ -Wellen-Streuung an einer völlig undurchdringbaren Kugel, d. h. für

$$v(r) = \begin{cases} \infty & r < a \\ 0 & r > a . \end{cases}$$

**18.5** Berechnen Sie die Phasenverschiebung  $\delta_0$  von  $s$ -Wellen-Streuzuständen für ein attraktives und für ein abstoßendes Kastenpotential.

**18.6** Betrachten Sie das Potential von Aufgabe 17.3,  $V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \lambda \rho(|\mathbf{x}|) \rho(|\mathbf{x}'|)$  und bestimmen Sie die Streuzustände. Es ist zu zeigen, daß dieses Potential nur zu  $s$ -Wellenstreuung führt.

**18.7** Berechnen Sie zur Vervollständigung der Diskussion nach (18.101) das Integral

$$\lim_{ka \rightarrow \infty} \int d\Omega \operatorname{ctg}^2 \frac{\vartheta}{2} J_1^2(ka \sin \vartheta) .$$

# 19. Supersymmetrische Quantentheorie

## 19.1 Verallgemeinerte Leiteroperatoren

Wir erinnern an die Behandlung des harmonischen Oszillators mittels der Leiteroperatoren  $a$  und  $a^\dagger$  und stellen uns folgende Frage: Kann man auch andere Hamilton-Operatoren als „Absolutquadrat“ eines Operators darstellen und dann die Lösungen algebraisch ermitteln?

Es sei der Hamilton-Operator  $H^0$

$$H^0 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V^0(x) \quad (19.1)$$

gegeben, wobei o. B. d. A.  $V^0(x)$  so gewählt sei, daß die Grundzustandsenergie Null ist. Der Grundzustand  $\psi_0$  erfüllt dann

$$H^0 \psi_0 \equiv \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V^0(x) \right] \psi_0 = 0, \quad \text{woraus} \quad (19.2)$$

$$V^0(x) = \frac{1}{2} \frac{\psi_0''}{\psi_0} \quad \text{und} \quad (19.3)$$

$$H^0 = \frac{1}{2} \left[ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\psi_0''}{\psi_0} \right] \quad (19.4)$$

folgt, und die Einführung der Operatoren

$$Q^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \mp \frac{d}{dx} - \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right] \quad (19.5)$$

nahelegt. Es gilt

$$\begin{aligned} 2Q^\pm Q^\mp &= -\frac{d^2}{dx^2} \pm \left[ \frac{d}{dx}, \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right] + \left( \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right)^2 = -\frac{d^2}{dx^2} \pm \frac{d}{dx} \frac{\psi_0'}{\psi_0} + \left( \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right)^2 \\ &= -\frac{d^2}{dx^2} \pm \frac{\psi_0''}{\psi_0} + (1 \mp 1) \left( \frac{\psi_0'}{\psi_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (19.6)$$

Definieren wir

$$V^1(x) = V^0(x) - \frac{d}{dx} \frac{\psi_0'}{\psi_0} \quad \text{und} \quad (19.7)$$



$$H^1 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V^1(x), \quad \text{folgt} \quad (19.8)$$

$$H^0 = Q^+ Q^-, \quad (19.9a)$$

$$H^1 = Q^- Q^+. \quad (19.9b)$$

$H^1$  nennt man den supersymmetrischen (SUSY-) Partner von  $H^0$ .

Da

$$Q^+ = (Q^-)^\dagger \quad (19.10)$$

erfüllt, haben wir den Hamilton-Operator  $H^0$  wieder durch ein Absolutquadrat dargestellt. Jedoch ist bei nichtharmonischen Potentialen der Kommutator der Operatoren  $Q^\pm$  eine Funktion von  $x$

$$[Q^-, Q^+] = -\frac{d}{dx} \frac{\psi'_0}{\psi_0} = H^1 - H^0. \quad (19.11)$$

Wir zeigen zunächst einige Identitäten.

$$Q^- \psi_0 = 0. \quad (19.12)$$

*Beweis:*

Aus (19.9a) und (19.2) folgt  $Q^+ Q^- \psi_0 = 0$  und  $\langle \psi_0 | Q^+ Q^- | \psi_0 \rangle = 0$  und wegen (19.10) das Verschwinden der Norm von  $Q^- | \psi_0 \rangle$  und damit von  $Q^- \psi_0$  selbst.

Des weiteren erhält man die Relationen

$$Q^+ H^1 - H^0 Q^+ = 0, \quad Q^- H^0 - H^1 Q^- = 0, \quad (19.13)$$

durch Multiplikation von (19.9a) und (19.9b) mit  $Q^+$  und  $Q^-$ .

Gegeben sei ein Eigenzustand  $\psi_n^0$  mit Eigenwert  $E_n^0$  von  $H^0$ :

$$Q^+ Q^- \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0.$$

Durch Multiplikation mit  $Q^-$  ergibt sich

$$Q^- Q^+ (Q^- \psi_n^0) = E_n^0 (Q^- \psi_n^0).$$

Also ist  $Q^- \psi_n^0$  Eigenzustand von  $H^1$  mit dem Eigenwert  $E_n^0$ , außer für den Grundzustand  $\psi_0^0$  wegen (19.12).

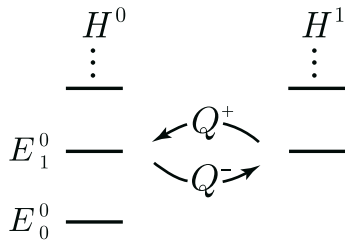
Sei  $\psi_n^1$  Eigenzustand von  $H^1$  mit Eigenwert  $E_n^1$ ,

$$Q^- Q^+ \psi_n^1 = E_n^1 \psi_n^1.$$

Durch Multiplikation mit  $Q^+$  folgt

$$Q^+ Q^- (Q^+ \psi_n^1) = E_n^1 (Q^+ \psi_n^1).$$

Also ist  $Q^+ \psi_n^1$  Eigenfunktion von  $H^0$  mit Eigenwert  $E_n^1$ .


**Abb. 19.1.** Energieniveaus von  $H^0$  und  $H^1$ 

Die Spektren der beiden Hamilton-Operatoren können auseinander hergeleitet werden (siehe Abb. 19.1). Dies ist insbesondere dann nützlich, wenn eines der beiden Probleme exakt lösbar ist oder leichter durch kontrollierbare Näherungen behandelt werden kann.

Wir betrachten noch die Normierung. Aus  $\langle \psi_n^1 | Q^- Q^+ | \psi_n^1 \rangle = E_n^1 \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle$  sieht man: Ist  $|\psi_n^1\rangle$  auf 1 normiert, dann ist auch

$$|\psi_n^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{E_n^1}} Q^+ |\psi_n^1\rangle \quad (19.14a)$$

auf 1 normiert. Analoges gilt für  $|\psi_n^0\rangle$

$$|\psi_n^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{E_n^0}} Q^- |\psi_n^0\rangle. \quad (19.14b)$$

Mit der geänderten, durch den oberen Index 0 ergänzten, Bezeichnung für die Grundzustandswellenfunktion  $\psi_0^0$  von  $H^0$  definieren wir

$$\Phi = -\frac{\psi_0^{0'}}{\psi_0^0}, \quad (19.15)$$

dann wird aus (19.5)

$$Q^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \mp \frac{d}{dx} + \Phi(x) \right], \quad (19.16)$$

und aus (19.3) und (19.7) folgen

$$V^0 = \frac{1}{2}(-\Phi' + \Phi^2), \quad V^1 = \frac{1}{2}(\Phi' + \Phi^2). \quad (19.17)$$

Wir können die beiden Hamilton-Operatoren kompakt in Matrixform zusammenfassen

$$\begin{pmatrix} H^1 & 0 \\ 0 & H^0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} \Phi^2 + \frac{1}{2} \sigma_z \Phi'. \quad (19.18)$$

Man nennt den Teil  $H^1$  Fermi-Sektor und den Teil  $H^0$  Bose-Sektor (Abschn. 19.3).

Die Integration von (19.15) gibt

$$\psi_0^0 = \mathcal{N} \exp \left\{ - \int dx \Phi \right\}, \quad (19.19)$$

wobei  $\mathcal{N}$  aus der Normierung von  $\psi_0^0$  folgt.

Wir können die Vorgangsweise auch umkehren, indem wir eine Funktion  $\Phi$  vorgeben und sehen, welche Hamilton-Operatoren dabei resultieren und dann die obigen Resultate benützen.

## 19.2 Beispiele

### 19.2.1 Reflexionsfreie Potentiale

Wir untersuchen zuerst

$$\Phi = \text{th } x. \quad (19.20)$$

Dafür ergeben sich (19.17) die beiden Potentiale

$$V^0 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2}{\cosh^2 x} \right), \quad V^1 = \frac{1}{2}. \quad (19.21)$$

Das Potential  $-1/\cosh^2 x$  hat als supersymmetrischen Partner das konstante Potential  $1/2$ , entsprechend einem freien Teilchen.

Aus (19.19) folgt mit  $\int dx \text{th } x = \log \cosh x$  die normierte Grundzustandswellenfunktion von  $H^0$

$$\psi_0^0(x) = \frac{1}{\cosh x} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (19.22)$$

Die Grundzustandsenergie ist  $E_0^0 = 0$ .

Die Eigenzustände  $\psi_k^1$  von  $H^1$  und die Energieeigenwerte  $E_k^1$  sind

$$\psi_k^1 = e^{ikx} \quad \text{und} \quad E_k^1 = \frac{1}{2}(1 + k^2). \quad (19.23)$$

Mittels der Operatoren

$$Q_1^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \mp \frac{d}{dx} + \text{th } x \right) \quad (19.24)$$

und Gl. (19.14a) folgen die übrigen normierten Eigenfunktionen von  $H^0$

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{E_k^1}} Q_1^+ \psi_k^1 = \frac{(-ik + \text{th } x)}{\sqrt{1 + k^2}} e^{ikx}. \quad (19.25)$$

Die zugehörigen Energieeigenwerte sind ebenfalls  $E_k^1$ . Die Kontinuumszustände (19.25) haben die bemerkenswerte Eigenschaft, keine reflektierte Welle zu besitzen. Man nennt deshalb Potentiale der Art (19.21) *reflexionsfreie Potentiale*. Die Eigenzustände für das Potential  $V^0(x)$  werden in Aufgabe 3.6 auch mit elementaren Methoden bestimmt.

**Anmerkung:** Warum gibt es nicht auch einen Zustand, der  $Q^-Q^+\psi = 0$  erfüllt?

Dies würde für eine normierbare Wellenfunktion auf  $Q^+\psi = 0$  führen. Daraus folgt  $\psi = \cosh x$ , eine nicht normierbare Wellenfunktion. Dies ist im Widerspruch zur Annahme, also gibt es keinen Zustand des Problems  $H^1$  mit Energie  $E = 0$ . Außerdem ist für die hier untersuchten Beispiele  $V^1(x) \geq V^0(x)$ , also  $V^1$  abstoßender. Ganz analog dazu ist die Nichtexistenz von normierbaren Eigenzuständen von  $a^\dagger$  im Fall des harmonischen Oszillators (siehe Kap. 3).

Für allgemeinere  $\Phi$ ,

$$\begin{aligned} \Phi &= n \operatorname{th} x \\ \Phi^2 &= n^2 \operatorname{th}^2 x = n^2 \frac{\cosh^2 x - 1}{\cosh^2 x}, \quad \Phi' = \frac{n}{\cosh^2 x} \end{aligned} \quad (19.26)$$

finden wir

$$\begin{aligned} V^0 &= \frac{1}{2}(\Phi^2 - \Phi') = \frac{1}{2} \left[ n^2 - \frac{n(n+1)}{\cosh^2 x} \right], \\ V^1 &= \frac{1}{2}(\Phi^2 + \Phi') = \frac{1}{2} \left[ n^2 - \frac{n(n-1)}{\cosh^2 x} \right]. \end{aligned} \quad (19.27)$$

Die beiden SUSY-Partner sind die reflexionsfreien Potentiale  $-1/\cosh^2 x$  mit den Amplituden  $n(n-1)/2$  und  $(n+1)n/2$ , wobei das Kontinuum bei  $n^2/2$  beginnt. Man kann also durch sukzessive Anwendung der SUSY-Quantenmechanik die Eigenzustände des reflexionsfreien Potentials  $-n(n+1)/2 \cosh^2 x$  aus der freien Bewegung eines Teilchens gewinnen. Die Zahl der Bindungszustände ist  $n$ .

Aus (19.19) und  $\int dx \Phi = n \log \cosh x$  folgt für den Grundzustand

$$\psi_0^0(x) \propto \frac{1}{\cosh^n x}. \quad (19.28)$$

Die Grundzustandsenergie ist 0. Die übrigen  $(n-1)$  Eigenwerte sind identisch mit denen des Problems  $V^1$ . Die Eigenfunktionen ergeben sich durch Anwendung von  $Q_n^+ = (-d/dx + n \operatorname{th} x)/\sqrt{2}$ .

Wir verweisen noch auf den engen Zusammenhang mit der klassischen nichtlinearen Dynamik, wo die Lösungen (19.22) als Translationsmode und (19.25) als harmonische Schwingungen um ein Soliton auftreten.  $n = 1$  steht in Beziehung zur Sinus-Gordon-Theorie und  $n = 2$  zur  $\phi^4$ -Theorie<sup>1</sup>.

## Reflexionsfreies Potential $n = 2$

Für  $n = 2$  ergeben sich die beiden Potentiale

$$V^0 = 2 - \frac{3}{\cosh^2 x}, \quad V^1 = 2 - \frac{1}{\cosh^2 x} \quad (19.29)$$

<sup>1</sup> J. Rubinstein: J. Math. Phys. **11**, 258 (1970); R. Rajaraman: Phys. Rep. **216**, 227 (1975)

und die Operatoren

$$Q_2^\mp = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \pm \frac{d}{dx} + 2 \operatorname{th} x \right). \quad (19.30)$$

Das Problem  $V^1$  für  $n = 2$  haben wir vorhin gelöst. Abgesehen von einer Verschiebung des Energienullpunktes um  $3/2$  ist es identisch mit  $V^0$  für  $n = 1$ . Aus den Streuzuständen erhalten wir

$$\begin{aligned} Q_2^+ \psi_k^1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\frac{d}{dx} + 2 \operatorname{th} x \right) \left( \frac{-ik + \operatorname{th} x}{\sqrt{1+k^2}} \right) e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+k^2)}} \left[ -ik(-ik + \operatorname{th} x) - \frac{1}{\cosh^2 x} - 2ik \operatorname{th} x + 2 \operatorname{th}^2 x \right] e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+k^2)}} (3 \operatorname{th}^2 x - 3ik \operatorname{th} x - 1 - k^2) e^{ikx}. \end{aligned} \quad (19.31)$$

Da nun die Eigenwerte

$$E_k^2 = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}(1+k^2) = 2 + \frac{1}{2}k^2$$

sind, folgt für die normierten Streuzustände

$$\psi_k^0 = \frac{3 \operatorname{th}^2 x - 3ik \operatorname{th} x - 1 - k^2}{\sqrt{(4+k^2)(1+k^2)}} e^{ikx}. \quad (19.31')$$

Neben dem schon in (19.28) gefundenen Grundzustand mit Energie 0

$$\psi_0^0(x) = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{\cosh^2 x}, \quad E_0^0 = 0 \quad (19.32)$$

finden wir als zweiten normierten Bindungszustand aus (19.14a), (19.22) und (19.30)

$$\psi_1^0 = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\frac{d}{dx} + 2 \operatorname{th} x \right) \frac{1}{\sqrt{2} \cosh x} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\operatorname{th} x}{\cosh x}, \quad (19.33)$$

mit der Energie

$$E_1^0 = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}. \quad (19.34)$$

### 19.2.2 $\delta$ -Funktion

Wählen wir für  $\Phi$  die Stufenfunktion

$$\Phi = \varepsilon(x) = \Theta(x) - \Theta(-x), \quad (19.35)$$

so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Phi^2 &= 1, \quad \Phi' = 2\delta(x), \\ V^0 &= -\delta(x) + \frac{1}{2}, \\ V^1 &= \delta(x) + \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (19.36)$$

Die beiden supersymmetrischen Partner sind das anziehende und das abstoßende  $\delta$ -Potential.

### 19.2.3 Harmonischer Oszillator

Aus

$$\Phi = \omega x \quad (19.37)$$

folgen zwei harmonische Oszillatoren

$$\begin{aligned} H^0 &= -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 - \frac{1}{2} \omega, \\ H^1 &= -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 + \frac{1}{2} \omega \end{aligned} \quad (19.38)$$

mit um  $\omega$  verschobenem Energienullpunkt. Der Grundzustand von  $H^0$  ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \sqrt{2} Q^- \psi_0^0 &= \left( \frac{d}{dx} + \omega x \right) \psi_0^0 = 0 \quad \text{zu} \\ \psi_0^0 &= e^{-\omega x^2/2}, \quad E_0^0 = 0. \end{aligned} \quad (19.39)$$

Da  $H^1$  gegenüber  $H^0$  nur um  $\omega$  verschoben ist, ist dessen niedrigster Eigenzustand ebenfalls

$$\psi_1^1 = e^{-\omega x^2/2}, \quad (19.40)$$

und der zugehörige Energieeigenwert  $E_1^1 = \omega$ . Um den ersten angeregten Zustand von  $H^0$  zu erhalten, brauchen wir nur  $Q^+$  auf  $\psi_1^1 \equiv \psi_0^0$  anzuwenden:

$$Q^+ e^{-\omega x^2/2}, \quad E_1^0 = \omega. \quad (19.41)$$

Dies setzt sich nun treppenweise fort. Damit haben wir wieder die schon in Abschn. 3.1 angegebene algebraische Lösung des harmonischen Oszillators hergeleitet.

### 19.2.4 Coulomb-Potential

Als weiteres Beispiel für die Behandlung elementar exakt lösbarer Probleme mittels der SUSY-Quantenmechanik betrachten wir die Bindungszustände des Coulomb-Potentials. Die radiale Schrödinger-Gleichung lautet nach Einführung der Substitution  $R_{nl} = u_{nl}/r$

$$H_l u_{nl} = \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{\gamma}{r} \right] u_{nl} = \frac{m}{\hbar^2} E_{nl} u_{nl}, \quad (19.42)$$

$$\gamma = \frac{Ze^2 m}{\hbar^2}. \quad (19.43)$$

Wir behaupten, daß (19.42) mit den Operatoren

$$Q_l^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \mp \frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} + \kappa \right] \quad (19.44)$$

als Problem der SUSY-Quantenmechanik formulierbar ist, und das zugehörige  $\Phi$  durch

$$\Phi = -\frac{l+1}{r} + \kappa$$

gegeben ist. Für dieses erhält man

$$\Phi^2 = \frac{(l+1)^2}{r^2} - \frac{2\kappa(l+1)}{r} + \kappa^2, \quad \Phi' = \frac{l+1}{r^2}$$

und aus (19.17) die beiden SUSY-Partner

$$V^0 = \frac{1}{2} \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\kappa(l+1)}{r} + \kappa^2 \right] \quad \text{und} \quad (19.45a)$$

$$V^1 = \frac{1}{2} \left[ \frac{(l+1)(l+2)}{r^2} - \frac{2\kappa(l+1)}{r} + \kappa^2 \right]. \quad (19.45b)$$

Der Vergleich von (19.45a) mit (19.42) ergibt für die Konstante  $\kappa$

$$\kappa = \frac{\gamma}{l+1}. \quad (19.46)$$

Führen wir noch die Abkürzung

$$\eta_l = \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma}{l+1} \right)^2 \quad (19.47)$$

ein, erhalten wir aus (19.45a,b), (19.42) und (19.9a,b)

$$Q_l^+ Q_l^- = H_l + \eta_l \quad \text{und} \quad (19.47a)$$

$$Q_l^- Q_l^+ = H_{l+1} + \eta_l. \quad (19.47b)$$

Es ist damit gelungen,  $H_l$  und  $H_{l+1}$  als supersymmetrisches Paar darzustellen. Von (19.47a,b) liest man sofort den Kommutator von  $Q_l^-$  und  $Q_l^+$  ab

$$[Q_l^-, Q_l^+] = H_{l+1} - H_l = \frac{l+1}{r^2}.$$

Wir numerieren die Zustände  $u_{nl}$  durch die Hauptquantenzahl  $n \geq l+1$ . Der niedrigste stationäre Zustand mit Drehimpulsquantenzahl  $l$ , nämlich  $u_{l+1,l}$  ist wegen (19.47a) der Eigenzustand von  $Q_l^+ Q_l^-$  mit dem Eigenwert Null. Dieser erfüllt die lineare Differentialgleichung

$$\sqrt{2} Q_l^- u_{l+1,l} = \left( \frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} + \kappa \right) u_{l+1,l} = 0. \quad (19.48)$$

Nach der Umformung

$$\frac{d}{dr} \log u_{l+1,l} = \frac{l+1}{r} - \kappa$$

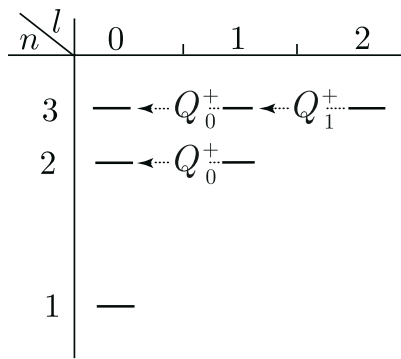
finden wir

$$u_{l+1,l} = N r^{l+1} e^{-\kappa r} . \quad (19.49a)$$

Hier ist  $N$  eine Normierungskonstante. Aus (19.42) und (19.47a) folgt der Energieeigenwert

$$E_{l+1,l} = -\eta \frac{\hbar^2}{m} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2(l+1)^2 \hbar^2} . \quad (19.49b)$$

Zu jedem  $l$  haben wir in (19.49a) den niedrigsten Zustand gefunden (siehe Abb. 19.2). Nun sind die Zustände  $u_{n,l}$  mit  $n > l+1$  zu bestimmen.



**Abb. 19.2.** Die Wirkung der Leiteroperatoren auf die Bindungszustände des Coulomb-Potentials

Dazu müssen wir uns nur die Wirkung der Leiteroperatoren  $Q_l^\pm$  klarmachen. In den Beziehungen (19.47a,b) tritt dieselbe Konstante  $\eta_l$  auf, deshalb können alle algebraischen Ergebnisse für die Operatoren  $H^0$  und  $H^1$  des vorhergehenden Abschnitts auf  $H_l$  und  $H_{l+1}$  übertragen werden. Insbesondere folgt aus

$$H_l u_{nl} = \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{\gamma}{r} \right] u_{nl} = \frac{m}{\hbar^2} E_{nl} u_{nl} \quad (19.42)$$

die Schrödinger-Gleichung

$$H_{l+1}(Q_l^- u_{nl}) = \frac{m}{\hbar^2} E_{nl} (Q_l^- u_{nl}) . \quad (19.50)$$

Also ist  $Q_l^- u_{nl}$  Eigenfunktion von  $H_{l+1}$  mit Eigenwert  $mE_{nl}/\hbar^2$ . Man kann sich von (19.50) sofort direkt überzeugen, indem man in (19.42)  $H_l$  durch (19.47a) ersetzt, dann mit  $Q_l^-$  multipliziert und (19.47b) einsetzt. Gleichermaßen folgt aus

$$H_{l+1} u_{n,l+1} = \frac{m}{\hbar^2} E_{n,l+1} u_{n,l+1} \quad (19.51)$$



die Eigenwertgleichung

$$H_l Q_l^+ u_{n,l+1} = \frac{m}{\hbar^2} E_{n,l+1} Q_l^+ u_{n,l+1} . \quad (19.52)$$

Somit ist  $Q_l^+ u_{n,l+1}$  Eigenfunktion von  $H_l$ .

Nun müssen wir noch den Wert der Hauptquantenzahlen von  $Q_l^- u_{n,l}$  und  $Q_l^+ u_{n,l+1}$  bestimmen. Wir werden sehen, daß dieser ebenfalls  $n$  ist. Ausgehend von  $u_{l+1,l}$ ,  $l \geq 1$ , können wir  $Q_{l-1}^+ u_{l+1,l}$  bilden, mit Energieeigenwert  $E_{l+1,l} = -\eta_l \hbar^2 / m$ . Der Grundzustand zu  $l-1$ ,  $u_{l,l-1}$ , besitzt die Energie  $E_{l,l-1} = -\eta_{l-1} \hbar^2 / m$ . Wir behaupten, daß zwischen diesen beiden Zuständen kein weiterer liegt, d. h.  $Q_{l-1}^+ u_{l+1,l} \propto u_{l+1,l-1}$ . Denn wäre zwischen diesen beiden Zuständen noch ein weiterer, dann könnte man darauf den Operator  $Q_{l-1}^-$  anwenden und erhielte einen Eigenzustand von  $H_l$ , dessen Eigenwert niedriger als  $E_{l+1,l}$  wäre, was unmöglich ist. Durch Fortsetzen dieser Argumentation erhält man

$$Q_l^+ u_{n,l+1} \propto u_{n,l} . \quad (19.53)$$

Nachdem damit alle Bindungszustände und Eigenwerte ausgehend von den  $u_{l+1,l}$  bestimmt werden können (siehe Abb. 19.2), folgt dann auch

$$Q_l^- u_{n,l} \propto u_{n,l+1} \quad (n > l + 1) .$$

Wir drücken diese Ergebnisse jetzt durch die Hauptquantenzahl  $n$  aus. Ausgehend von (19.49), dem Zustand  $u_{n,n-1}$ , erhalten wir alle Zustände zur Hauptquantenzahl  $n$ :

$$\begin{aligned} u_{n,n-1} , \quad Q_{n-2}^+ u_{n,n-1} , \quad Q_{n-3}^+ Q_{n-2}^+ u_{n,n-1} , \quad \dots , \\ \dots , \quad Q_0^+ \dots Q_{n-2}^+ u_{n,n-1} . \end{aligned} \quad (19.54)$$

Diese haben alle die Energie

$$E_{n,l} = -\eta_{l=n-1} \frac{\hbar^2}{m} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2} . \quad (19.55)$$

Damit haben wir ziemlich mühelos die gebundenen Zustände des Coulomb-Potentials und deren Energien wiedergefunden.

### 19.3 Ergänzungen

Unter *supersymmetrischer Quantenmechanik* versteht man quantenmechanische Systeme, deren Hamilton-Operator  $H$  aus antikommutierenden Ladungen  $Q$  gebildet wird, die die Quadratwurzel von  $H$  sind:

$$2H = \{Q, Q^\dagger\} = QQ^\dagger + Q^\dagger Q , \quad (19.56)$$

$$0 = \{Q, Q\} . \quad (19.57)$$

Daraus folgt

$$[Q, H] = 0 ; \quad (19.58)$$

die Ladung ist also erhalten. Ein derartiger Hamilton-Operator enthält durch Kommutatoren und Antikommutatoren quantisierte Koordinaten. Diese werden durch Supersymmetrie-Transformationen gemischt. Für ein Teilchen mit Spin sind der Ort und die Spinorientierung ein solches Koordinatenpaar. Die explizite Realisierung von  $Q$  und  $Q^\dagger$  ist dann

$$Q = (p + i\Phi(x))\hat{\psi}^\dagger , \quad Q^\dagger = (p - i\Phi(x))\hat{\psi} , \quad (19.59)$$

worin  $x$  und  $p$  Bose-Freiheitsgrade und  $\hat{\psi}$  und  $\hat{\psi}^\dagger$  Fermi-Freiheitsgrade sind, mit den entsprechenden Vertauschungsrelationen ( $\hbar = 1$ )

$$\begin{aligned} [x, p] &= i , \\ \{\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}\} &= 1 , \quad \{\hat{\psi}, \hat{\psi}\} = \{\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}^\dagger\} = 0 . \end{aligned} \quad (19.60)$$

Daraus folgt  $\{Q^\dagger, Q^\dagger\} = \{Q, Q\} = 0$  und

$$H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}\Phi^2(x) - \frac{1}{2}[\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}]\Phi'(x) . \quad (19.61)$$

Verwenden wir die  $(2 \times 2)$ -Darstellung

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^\dagger &= \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \hat{\psi} = \sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} , \\ [\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}] &= -\sigma_z , \end{aligned} \quad (19.62)$$

so ergibt sich aus (19.61)

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \Phi^2(x)) + \frac{1}{2}\sigma_z\Phi'(x) . \quad (19.63)$$

Gleichung (19.63) ist identisch mit der früheren Matrixdarstellung der beiden Hamilton-Operatoren  $H^0$  und  $H^1$ . Der Sektor  $H^0$  ( $H^1$ ) heißt Bose-(Fermi)-Sektor. Die beiden Sektoren haben dieselben Energieniveaus. Ausgenommen ist der Fall, daß der Grundzustand des Bose-Sektors die Energie Null besitzt und dann nicht entartet ist.

**Anmerkung:** Schließlich sei noch erwähnt, daß die Supersymmetrie-Transformationen durch den unitären Operator

$$U = \exp\{\varepsilon Q + \varepsilon^\dagger Q^\dagger\} \quad (19.64)$$

dargestellt werden, mit antikommutierenden  $c$ -Zahlen und  $\varepsilon$  und  $\varepsilon^\dagger$  (Grassmann-Algebra).

Die supersymmetrische Einteilchen-Quantenmechanik dient als Modell zur Untersuchung der spontanen Brechung der Supersymmetrie, welche in supersymmetrischen Feldtheorien auftreten sollte.<sup>2</sup> Der Grundzustand  $|0\rangle$  ist gegenüber

<sup>2</sup> Siehe z. B. D. Lancaster: Nuov. Cim. **79**, 28 (1984)

Supersymmetrie-Transformationen invariant, wenn  $U|0\rangle = |0\rangle$  ist. Dies ist genau dann erfüllt, wenn  $Q|0\rangle = Q^\dagger|0\rangle = 0$  ist, wenn also die Grundzustandsenergie Null ist. Wenn die Grundzustandsenergie größer als Null ist, ist die Supersymmetrie spontan gebrochen. Ein Beispiel mit spontan gebrochener Supersymmetrie ist

$$\begin{aligned}\Phi &= g(x^2 - a^2), \\ H &= \frac{p^2}{2} + \frac{g^2}{2}(x^2 - a^2)^2 + gx\sigma_z.\end{aligned}\tag{19.65}$$

Die beiden Potentiale  $V^0$  und  $V^1$  erfüllen

$$V^0(-x) = V^1(x).\tag{19.66}$$

Es gibt hier keinen normierbaren Zustand mit  $E_0^0 = 0$ , da

$$\int dx \Phi(x) = g\left(\frac{1}{3}x^3 - a^2x\right).$$

Die Grundzustandsenergie ist dann positiv ( $QQ^\dagger!$ ) und entartet.

Zum weiteren Studium seien folgende Arbeiten empfohlen:

Cooper, F., Freedman, B.: Ann. Phys. (N.Y.) **156**, 262 (1983)

Deift, P. A.: Duke Math. Journ. **45**, 267 (1978)

Infeld, L., Hull, T. E.: Rev. Mod. Phys. **23**, 21 (1951)

Joseph, A.: Rev. Mod. Phys. **37**, 829 (1967)

Junker, G.: *Supersymmetric Methods in Quantum and Statistical Physics*, Springer, Berlin, New York (1995)

Lancaster, D.: Nuov. Cim. **79**, 28 (1984)

Schrödinger, E.: Proc. Roy. Irish Acad. **A46**, 9 (1940), 183 (1941)

Wess, J., Zumino, B.: Nucl. Phys. **B70**, 39 (1974)

Witten, E.: Nucl. Phys. **B185**, 513 (1981); **202**, 253 (1982)

## Aufgaben zu Kapitel 19

**19.1** Lösen Sie den sphärischen harmonischen Oszillator mit Hilfe der supersymmetrischen Quantenmechanik.

**19.2** Vorgegeben ist das Potential

$$V(x) = \begin{cases} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \frac{\pi x}{a}} - \frac{1}{2}\right) & \text{für } 0 < x < a \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$$

Berechnen Sie mit Hilfe der supersymmetrischen Quantenmechanik das Energiespektrum. Anleitung: Man setze  $\hbar = m = 1$ .

**19.3** Finden Sie die stationären Zustände für das Potential

$$V^0(x) = \frac{9}{2} - \frac{6}{\cosh^2 x}$$

mittels supersymmetrischer Quantenmechanik.

**19.4** Berechnen Sie die Wasserstoffzustände  $u_{2,l}$  mittels der supersymmetrischen Quantenmechanik.

# 20. Zustand und Meßprozeß in der Quantenmechanik

## 20.1 Der quantenmechanische Zustand, Kausalität und Determinismus

“There was a time when newspapers said that only twelve men understood the theory of relativity. I do not believe that there ever was such a time. ... On the other hand, I think it is safe to say that no one understands quantum mechanics”.

R. P. Feynman: *The Character of Physical Law* (1967) p. 129<sup>1</sup>

„Verstehen“ heißt hier nicht die Beherrschung des mathematischen Formalismus, sondern das Verständnis im Rahmen unseres an Vorgängen der klassischen und nichtrelativistischen Erscheinungswelt geschulten Begriffsbildes. Tatsächlich kann man Konsequenzen der speziellen Relativitätstheorie wie Lorentz-Kontraktion oder Zeitdilatation in diesem Sinne verstehen, sobald man sich die Relativität der Gleichzeitigkeit in zueinander bewegten Koordinatensystemen klargemacht hat. Die Newtonschen Gleichungen sind in der Relativitätstheorie zwar modifiziert, so daß sie kovariant gegenüber Lorentz-Transformationen sind, der Zustandsbegriff – Angaben von Ort und Geschwindigkeit – hat sich jedoch nicht geändert.

Demgegenüber sind die begrifflichen Änderungen in der Quantentheorie wesentlich einschneidender. Zunächst ist der Zustand durch einen Vektor in einem linearen, unendlichdimensionalen Raum gegeben, und die Observablen werden durch i. a. nicht kommutierende Operatoren dargestellt, woraus schließlich entscheidende Konsequenzen für den Meßvorgang resultieren. Wir rufen uns die Axiome der Quantentheorie in Erinnerung:

- I. Der Zustand wird beschrieben durch einen Vektor  $|\psi\rangle$  in einem linearen Raum.
- II. Die Observablen werden durch hermitesche Operatoren dargestellt, und  $f$  (Observable) durch  $f$  (Operator).
- III. Der Mittelwert einer Observablen ist  $\langle\psi|\text{Operator}|\psi\rangle$ .

---

<sup>1</sup> Zitiert nach J. G. Cramer: *Rev. Mod. Phys.* **58**, 647 (1986)

IV. Die Dynamik ist gegeben durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial|\psi\rangle/\partial t = H|\psi\rangle .$$

V. Bei einer Messung der Observablen  $A$  mit Resultat  $a$  geht der ursprüngliche Zustand in  $|a\rangle$  über.

Aus (II) und (III) folgt, daß Messung von  $A$  die Eigenwerte  $a$  ergibt mit der Wahrscheinlichkeit  $|c_a|^2$ , wobei

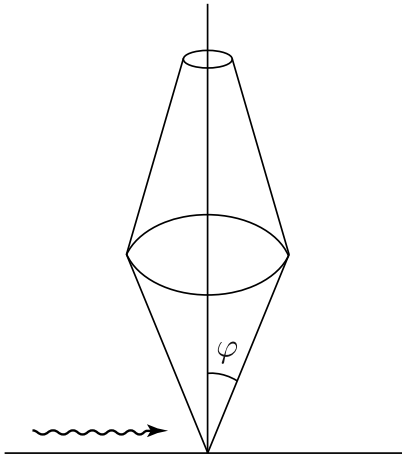
$$|\psi\rangle = \sum_a c_a |a\rangle \quad \text{und} \quad A|a\rangle = a|a\rangle .$$

Unter klassischem Determinismus versteht man den Sachverhalt, daß Ort und Impuls, die ja den Zustand in der klassischen Mechanik definieren, mit beliebiger Genauigkeit angegeben werden können. In der Quantentheorie haben Ort und Impuls nicht gleichzeitig scharfe Werte, sondern es ergibt sich je nach Wellenfunktion eine statistische Verteilung, es liegt hier also kein Determinismus vor. Hingegen sind klassische Physik und Quantenmechanik kausal in folgendem Sinn: Aus den Newton-Gleichungen lassen sich für Anfangswerte  $x, p$  diejenigen zu einer späteren Zeit  $x(t), p(t)$  berechnen; aus der Schrödinger-Gleichung folgt bei vorgegebener Ausgangswellenfunktion  $\psi(x)$  die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ . Die Zustandsänderung beim Meßvorgang, Axiom V, wird gelegentlich als Nicht-Kausalität gewertet. Es tritt hier aber weniger fehlende Kausalität als vielmehr die Manifestation des nichtdeterministischen quantenmechanischen Zustandes zutage.

Hier liegt eine der Wurzeln für die Verständnisschwierigkeiten. Des weiteren muß man sich erinnern, daß die aus der Nichtkommutativität der Observablen resultierende Unschärferelation auch mit noch so raffinierten experimentellen Anordnungen nicht umgangen werden kann, und daß bei einem Experiment der Zustand, abhängig von der Art des Experiments geändert wird. Betrachten wir dazu das Heisenbergsche Gedankenexperiment zur Ortsbestimmung mittels eines Mikroskops mit dem Auflösungsvermögen:  $\Delta x = \lambda / \sin \varphi$  (Abb. 20.1). Die Unsicherheit des Rückstoßes ist gegeben durch

$$\Delta p_x = \left( \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \right) \sin \varphi \rightarrow \Delta x \Delta p_x \sim 2\pi\hbar .$$

Kann der Stoß des Photons auf die Linse zur Messung von  $p_x$  verwendet werden? Dazu müßte man den Impuls der Linse genauer als  $(2\pi/\lambda)\hbar \sin \varphi$  kennen. Dementsprechend würde der Ort der Linse ungenau (die Masse der Linse geht nicht ein). Da dann Hauptmaximum und Nebenmaxima der Abbildung verschwimmen würden, wäre der Ort des betrachteten Teilchens wieder ungenau. Wir sehen hier auch, daß der Zustand je nach Messung geändert wird.



**Abb. 20.1.** Zum Heisenbergschen Gedankenexperiment

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden folgende Probleme angesprochen: Klärung des Zustandsbegriffes, Untersuchung der Frage, ob man die Quantentheorie durch verborgene Parameter ergänzen kann, und inwieweit Axiom V durch quantenmechanische Behandlung des Gesamtsystems hergeleitet werden kann. Dazu gliedert sich das Kapitel in: 1. Dichtematrix, mathematischer Apparat zur Beschreibung der angesprochenen Fragestellungen, 2. Analyse eines idealisierten Stern-Gerlach-Experiments, 3. Bellsche Ungleichung und Experimente zur Unmöglichkeit lokaler verborgener Parameter.

Vorweg sei bemerkt: Die begrifflichen Schwierigkeiten, die der quantenmechanische Zustand mit sich bringt, sind keine Schwäche der Quantentheorie, die noch an keine Gültigkeitsgrenzen gestoßen ist, sondern ausschließlich eine Schwäche unseres Vorstellungsvermögens.

## 20.2 Die Dichtematrix

### 20.2.1 Dichtematrix für reine und gemischte Gesamtheiten

Die Dichtematrix ist von überragender Bedeutung für den Aufbau der Quantenstatistik; es sind dafür auch die Bezeichnungen statistischer Operator und Dichteoperator gebräuchlich.

Das System befinde sich im Zustand  $|\psi\rangle$ . Die Observable  $A$  hat in diesem Zustand den Mittelwert

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle . \quad (20.1)$$

Die Struktur des Mittelwertes legt es nahe, die Dichtematrix

$$\varrho = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (20.2)$$

zu definieren. Es gilt:

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\varrho A) \quad (20.3a)$$

$$\text{Sp } \varrho = 1 \quad (20.3b)$$

$$\varrho^2 = \varrho \quad (20.3c)$$

$$\varrho^\dagger = \varrho. \quad (20.3d)$$

Dabei lautet die Definition der Spur (Sp)

$$\text{Sp } X = \sum_n \langle n|X|n \rangle. \quad (20.4)$$

wobei  $\{|n\rangle\}$  ein beliebiges vollständiges Orthonormalsystem ist.

**Anmerkung:** Beweise von (20.3a–c):

$$\text{Sp } \varrho A = \sum_n \langle n|\psi\rangle\langle\psi|A|n\rangle = \sum_n \langle\psi|A|n\rangle\langle n|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle$$

$$\text{Sp } \varrho = \text{Sp } \varrho 1 = \langle\psi|1|\psi\rangle = 1$$

$$\varrho^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \varrho.$$

Es seien  $\{|n\rangle\}$  und  $\{|m\rangle\}$  zwei verschiedene Basissysteme, dann ist

$$\begin{aligned} \text{Sp } X &= \sum_n \langle n|X|n\rangle = \sum_n \sum_m \langle n|m\rangle\langle m|X|n\rangle \\ &= \sum_m \sum_n \langle m|X|n\rangle\langle n|m\rangle = \sum_m \langle m|X|m\rangle, \end{aligned}$$

also ist die Spur unabhängig von der Basis.

Wenn die untersuchten Systeme oder Objekte alle in ein und demselben Zustand  $|\psi\rangle$  sind, spricht man von einer *reinen Gesamtheit*, oder man sagt die Systeme befinden sich in einem *reinen Zustand*.

Um die in der Wellenfunktion  $|\psi\rangle$  enthaltenen Wahrscheinlichkeitsaussagen experimentell verifizieren zu können, muß man tatsächlich eine Gesamtheit von gleich präparierten Objekten untersuchen. Wenn z. B.

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (20.5)$$

ist, wird sich in einem Ensemble von  $N$  solchen Objekten  $N_n$ -mal der Eigenwert  $a_n$  ergeben. Je größer  $N$  ist, umso genauer wird  $N_n/N$  sich der Wahrscheinlichkeit  $|c_n|^2$  nähern, d. h.

$$|c_n|^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N}, \quad (20.6)$$

und der Mittelwert wird entsprechend zu

$$\langle A \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_n N_n a_n . \quad (20.7)$$

Neben diesem inhärenten, dem einzelnen Zustand innewohnenden statistischen Charakter, kann in einem Ensemble darüber hinaus noch eine statistische Verteilung von Zuständen vorliegen. Liegt ein Ensemble mit unterschiedlichen Zuständen vor, nennt man dieses eine *gemischte Gesamtheit*, ein *Gemisch*, oder man spricht von einem *gemischten Zustand*. Befinden sich von den  $N$  Repräsentanten des Ensembles  $\mathcal{N}_1$  im Zustand  $|\psi_1\rangle, \dots, \mathcal{N}_i$  im Zustand  $|\psi_i\rangle, \dots$ , so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein beliebig herausgegriffenes Element des Ensembles im Zustand  $|\psi_i\rangle$  ist, durch  $p_i = \mathcal{N}_i/N$  gegeben, mit

$$\sum_i p_i = 1 .$$

Der Mittelwert von  $A$  ist dann

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle . \quad (20.8)$$

Auch diesen Mittelwert kann man durch die nun folgendermaßen definierte Dichtematrix

$$\varrho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (20.9)$$

darstellen. Es gilt:

$$\langle A \rangle = \text{Sp } \varrho A \quad (20.9a)$$

$$\text{Sp } \varrho = 1 \quad (20.9b)$$

$$\varrho^2 \neq \varrho \quad \text{und} \quad \text{Sp } \varrho^2 < 1 , \quad \text{falls } p_i \neq 0 \text{ ist für mehr als ein } i , \quad (20.9c)$$

$$\varrho^\dagger = \varrho . \quad (20.10)$$

**Anmerkung:** Beweise:

$$\text{Sp } \varrho A = \sum_n \sum_i p_i \langle \psi_i | A | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle = \langle A \rangle .$$

Daraus folgt mit  $A = 1$  auch (20.9b).

$$\varrho^2 = \sum_i \sum_j p_i p_j |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j| \neq \varrho .$$

Für jedes  $|\psi\rangle$  ist der Erwartungswert von  $\varrho$

$$\langle \psi | \varrho | \psi \rangle = \sum_i p_i |\langle \psi | \psi_i \rangle|^2 \geq 0$$



positiv semidefinit. Da  $\varrho$  hermitesch ist, sind die Eigenwerte  $P_m$  von  $\varrho$  positiv reell:

$$\begin{aligned} \varrho|m\rangle &= P_m|m\rangle \\ \varrho &= \sum_{m=1}^{\infty} P_m|m\rangle\langle m| \end{aligned} \quad (20.11)$$

$$P_m \geq 0, \quad \sum_{m=1}^{\infty} P_m = 1, \quad \langle m|m'\rangle = \delta_{mm'}.$$

In dieser Basis ist  $\varrho^2 = \sum_m P_m^2|m\rangle\langle m|$  und offensichtlich  $\text{Sp } \varrho^2 = \sum_m P_m^2 < 1$ , wenn mehr als nur ein Zustand vorkommt.

Man kann (20.9c) auch direkt aus (20.9) zeigen, wobei mindestens zwei verschiedene, aber nicht notwendigerweise orthogonale Zustände in (20.8) vorkommen müssen:

$$\begin{aligned} \text{Sp } \varrho^2 &= \sum_n \sum_{i,j} p_i p_j \langle \psi_i|\psi_j\rangle \langle \psi_j|n\rangle \langle n|\psi_i\rangle \\ &= \sum_{i,j} p_i p_j |\langle \psi_i|\psi_j\rangle|^2 < \sum_i p_i \sum_j p_j = 1. \end{aligned}$$

Das Kriterium für einen reinen oder einen gemischten Zustand ist  $\text{Sp } \varrho^2 = 1$  bzw.  $\text{Sp } \varrho^2 < 1$ .

Der Mittelwert eines *Projektionsoperators*  $|n\rangle\langle n|$  ist für die Dichtematrix (20.9)

$$\text{Sp}(|n\rangle\langle n|\varrho) = \sum_i p_i |\langle n|\psi_i\rangle|^2 = \sum_i p_i |c_n^{(i)}|^2, \quad (20.12a)$$

also gleich der Wahrscheinlichkeit, den Zustand  $n$  als Meßergebnis zu erhalten. Für Projektionsoperatoren mit kontinuierlichem Spektrum, wie etwa bei Projektion auf die Ortseigenzustände, wird

$$\text{Sp}(|x\rangle\langle x|\varrho) = \sum_i p_i |\langle x|\psi_i\rangle|^2 = \sum_i p_i |\psi_i(x)|^2. \quad (20.12b)$$

Das System möge aus *zwei Teilsystemen* 1,2 bestehen, mit orthonormalen Zuständen  $\{|1n\rangle\}$  und  $\{|2m\rangle\}$ . Ein allgemeiner reiner Zustand im Raum des direkten Produkts ist dann

$$|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |1n\rangle |2m\rangle, \quad \sum_{n,m} |c_{nm}|^2 = 1 \quad (20.13)$$

und die dazugehörige Dichtematrix ist

$$\varrho = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{n,m} \sum_{n',m'} c_{nm} c_{n'm'}^* |1n\rangle |2m\rangle \langle 1n'| \langle 2m'|. \quad (20.14)$$

Wenn wir Messungen durchführen, die nur das System 1 betreffen, wenn also die den untersuchten Observablen  $A$  entsprechenden Operatoren nur auf die Zustände  $|1n\rangle$  wirken, dann ist

$$\langle A \rangle = \text{Sp}_1 \text{Sp}_2 \varrho A = \text{Sp}_1 [(\text{Sp}_2 \varrho) A] . \quad (20.15)$$

Hier bedeutet  $\text{Sp}_i$  die Spurbildung über das Teilsystem  $i$ . Für diese Fragestellungen ist somit die über das System 2 gemittelte Dichtematrix

$$\hat{\varrho} = \text{Sp}_2 \varrho = \sum_n \sum_{n'} \sum_m c_{nm} c_{n'm}^* |1n\rangle \langle 1n'| \quad (20.16)$$

maßgeblich. Deren Quadrat ist

$$\begin{aligned} \hat{\varrho}^2 &= \sum_n \sum_{n'} \sum_m c_{nm} c_{n'm}^* \sum_{n_1} \sum_{n'_1} \sum_{m_1} c_{n_1 m_1} c_{n'_1 m_1}^* |1n\rangle \langle 1n'| |1n_1\rangle \langle 1n'_1| \\ &= \sum_{n, n', n'_1} \left( \sum_m c_{nm} c_{n'm}^* \right) \left( \sum_{m_1} c_{n'_1 m_1} c_{n_1 m_1}^* \right) |1n\rangle \langle 1n'_1| . \end{aligned}$$

Im allgemeinen ist  $\hat{\varrho}^2 \neq \hat{\varrho}$ . Nur wenn die  $c_{nm}$  die Gestalt

$$c_{nm} = b_n d_m \quad \text{mit} \quad \sum_n |b_n|^2 = 1 \quad \text{und} \quad \sum_m |d_m|^2 = 1$$

haben, ist  $\hat{\varrho}^2 = \hat{\varrho}$ . Unter dieser Voraussetzung ist

$$|\psi\rangle = \left( \sum_n b_n |1n\rangle \right) \left( \sum_m d_m |2m\rangle \right) ,$$

also das direkte Produkt aus zwei reinen Zuständen der Unterräume 1 und 2. Auch aus

$$\text{Sp}_1 \hat{\varrho}^2 = \sum_{n, n'} \left( \sum_m c_{nm} c_{n'm}^* \right) \left( \sum_{m_1} c_{n'_1 m_1} c_{n_1 m_1}^* \right)$$

sieht man, daß nur unter der genannten Voraussetzung  $\text{Sp}_1 \hat{\varrho}^2 = 1$  ist, während sonst  $\hat{\varrho}$  die Dichtematrix eines gemischten Ensembles darstellt. Durch Außerachtlassung der Information eines Teilraumes wird aus dem reinen Zustand ein gemischter. Obwohl sich das Gesamtsystem in dem reinen Zustand (20.13) befindet, repräsentiert die Dichtematrix  $\hat{\varrho}$ , mittels derer sich alle Erwartungswerte von nur das Untersystem 1 betreffenden Observablen ergeben, i. a. ein gemischtes Ensemble.

## Projektionsoperatoren

Der Projektionsoperator im Teilraum 2,  $|2m\rangle \langle 2m|$ , projiziert auf den Zustand  $|2m\rangle$ . Die Anwendung auf den Zustand (20.13) ergibt

$$|\psi\rangle \rightarrow |2m\rangle \langle 2m|\psi\rangle = \sum_n c_{nm} |1n\rangle |2m\rangle . \quad (20.17a)$$

Bei der Projektion auf den Zustand  $|2m\rangle$  wird die Dichtematrix folgendermaßen abgeändert:

$$\varrho \rightarrow \frac{|2m\rangle\langle 2m|\varrho|2m\rangle\langle 2m|}{\text{Sp}_1\langle 2m|\varrho|2m\rangle}. \quad (20.17b)$$

Falls  $\varrho$  ein reines Ensemble repräsentiert, ist dies auch für die projizierte Dichtematrix der Fall.

Filter können mathematisch durch Anwendung von Projektionsoperatoren auf die Dichtematrix dargestellt werden.

### 20.2.2 Von-Neumann-Gleichung

Wir leiten nun die Bewegungsgleichung für eine beliebige Dichtematrix (20.9) her. Aus der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle = H |\psi_i\rangle, \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i| = \langle \psi_i| H$$

folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho = \sum_i p_i (|\dot{\psi}_i\rangle\langle \psi_i| + |\psi_i\rangle\langle \dot{\psi}_i|) = \frac{1}{i\hbar} \sum_i p_i (H |\psi_i\rangle\langle \psi_i| - |\psi_i\rangle\langle \psi_i| H),$$

also letztlich

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho = -\frac{i}{\hbar} [H, \varrho]. \quad (20.18)$$

Dies ist die *Von-Neumann-Gleichung*, welche auch für zeitabhängige Hamilton-Operatoren gilt. Sie beschreibt die Zeitentwicklung der Dichtematrix im Schrödinger-Bild. Man beachte, daß die Bewegungsgleichung für  $\varrho$  auf keinen Fall mit der Bewegungsgleichung für Operatoren in der Heisenberg-Darstellung verwechselt werden darf, siehe Abschn. 8.5.2. Die Von-Neumann-Gleichung ist das quantenmechanische Analogon der Liouville-Gleichung der klassischen statistischen Mechanik.

Aus der formalen Lösung (16.4) der Schrödinger-Gleichung

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (20.19)$$

ergibt sich mit (16.5) für eine beliebige Ausgangsdichtematrix zur Zeit  $t_0$  aus (20.18) folgende Lösung des Anfangswertproblems

$$\varrho(t) = U(t, t_0) \varrho(t_0) U(t, t_0)^\dagger. \quad (20.20)$$

**Satz:**  $\text{Sp } \varrho^2$  ist zeitunabhängig. Also bleibt ein reiner (gemischter) Zustand rein (gemischt).

*Beweis:*

$$\text{Sp } \varrho^2(t) = \text{Sp } U \varrho(t_0) U^\dagger U \varrho(t_0) U^\dagger = \text{Sp } \varrho^2(t_0) ,$$

wegen der zyklischen Invarianz der Spur.

Die Dichtematrix in der Heisenberg-Darstellung

$$\varrho(t_0) = U(t, t_0)^\dagger \varrho(t) U(t, t_0) \quad (20.21)$$

ist zeitunabhängig.

Der Mittelwert der Observablen  $A$  ist in den beiden Darstellungen durch

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\varrho(t) A) = \text{Sp}(\varrho(t_0) A_H(t)) \quad (20.22)$$

gegeben, wo  $A_H(t) = U^\dagger(t, t_0) A U(t, t_0)$  der Heisenberg-Operator ist. Die Zeitabhängigkeit des Mittelwertes kommt im Schrödinger-Bild von der Dichtematrix und im Heisenberg-Bild vom Operator.

### 20.2.3 Spin 1/2-Systeme

Besonders übersichtlich gestalten sich die Verhältnisse in niedrig-dimensionalen Zustandsräumen. Wir betrachten insbesondere Spin 1/2-Systeme. Die Zustände  $|\uparrow\rangle$ , bzw.

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

und  $|\downarrow\rangle$ , bzw.

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

sind Eigenzustände von  $\sigma_z$ ; ( $\sigma_z \chi_\pm = \pm \chi_\pm$ ).

Wir werden je nach Zweckmäßigkeit die Dirac-Notation oder die Spinor-Darstellung verwenden und erinnern an die Pauli-Spinmatrizen (9.14).

Zunächst besprechen wir Drehungen im Spinraum. Eine Drehung um die Achse  $\hat{n}$  um den Winkel  $\vartheta$  wird durch die unitäre Transformation

$$U = \exp \left\{ \frac{i}{2} \vartheta \hat{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \right\} = \mathbb{1} \cos \frac{\vartheta}{2} + i \hat{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (20.23)$$

dargestellt. Tatsächlich sieht man mit Hilfe von (9.18b)

$$U \boldsymbol{\sigma} U^\dagger = \hat{n} (\hat{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) - \hat{n} \times (\hat{n} \times \boldsymbol{\sigma}) \cos \vartheta + \hat{n} \times \boldsymbol{\sigma} \sin \vartheta . \quad (20.24)$$

Für Drehungen um die  $x$ -Achse vereinfachen sich (20.23) und (20.24) auf

$$U_x = \mathbb{1} \cos \frac{\vartheta}{2} + i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad \text{und} \quad (20.23')$$

$$U_x \boldsymbol{\sigma} U_x^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \vartheta & -\sin \vartheta \\ 0 & \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}. \quad (20.24')$$

Mit Hilfe der Drehoperation (20.23') können wir nun die Eigenzustände von  $\hat{\mathbf{t}} \cdot \boldsymbol{\sigma}$  bestimmen, d. h. die Eigenzustände in Richtung  $\hat{\mathbf{t}} = (0, -\sin \vartheta, \cos \vartheta)$ .

Aus (20.24') folgt

$$U_x \hat{\mathbf{t}} \cdot \boldsymbol{\sigma} U_x^\dagger = (0, -\sin \vartheta, \cos \vartheta) \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \cos \vartheta \sigma_y - \sin \vartheta \sigma_z \\ \sin \vartheta \sigma_y + \cos \vartheta \sigma_z \end{pmatrix} = \sigma_z. \quad (20.25)$$

Wenden wir (20.25) auf  $\chi_\pm$  an, ergibt sich

$$U_x (\hat{\mathbf{t}} \cdot \boldsymbol{\sigma}) U_x^\dagger \chi_\pm = \sigma_z \chi_\pm = \pm \chi_\pm$$

und daraus  $(\hat{\mathbf{t}} \cdot \boldsymbol{\sigma})(U_x^\dagger \chi_\pm) = \pm (U_x^\dagger \chi_\pm)$ .

Die beiden Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{t}} \cdot \boldsymbol{\sigma}$  sind deshalb durch

$$U_x^\dagger \chi_+ = \begin{pmatrix} \cos \vartheta/2 \\ -i \sin \vartheta/2 \end{pmatrix}, \quad U_x^\dagger \chi_- = \begin{pmatrix} -i \sin \vartheta/2 \\ \cos \vartheta/2 \end{pmatrix} \quad (20.26)$$

gegeben. Wir führen nun einige Spezialfälle an.

Für  $\vartheta = -\pi/2$  erhält man die Eigenfunktionen von  $\sigma_y$ :

$$\chi_+^y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+ + i\chi_-), \quad (20.27a)$$

$$\chi_-^y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (i\chi_+ + \chi_-).$$

Analog sind die Eigenfunktionen von  $\sigma_x$

$$\chi_+^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \chi_-^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (20.27b)$$

Eine Drehung um  $\vartheta = 2\pi$  gibt  $U = -1$  und  $\chi \rightarrow -\chi$ . Bei einer Drehung um  $360^\circ$  ändert der Spinor das Vorzeichen. Erst bei einer Drehung um  $\vartheta = 4\pi$  ist  $U = +1$  und  $\chi \rightarrow +\chi$ . Hieran zeigen sich die Spinoreigenschaften der  $\chi_\pm$ , während (20.24') den Vektorcharakter von  $\boldsymbol{\sigma}$  zum Ausdruck bringt.

Wir kehren nun zurück zur Dichtematrix und besprechen deren Spin-Anteil. Wir können dabei konkret Elektronenstrahlen vor Augen haben. Ein Elektronenstrahl mit Spin  $\uparrow$  hat die Dichtematrix  $\varrho_\uparrow = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|$ , ein Elektronenstrahl mit Spin  $\downarrow$  hat die Dichtematrix  $\varrho_\downarrow = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|$ . Wenn man die beiden Strahlen im Verhältnis 50 : 50 mischt, ist die Dichtematrix

$$\varrho_G = \frac{1}{2} (|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|). \quad (20.28)$$

Dies ist tatsächlich ein gemischter Zustand, da

$$\varrho_G^2 = \frac{1}{2}\varrho_G . \quad (20.29)$$

Vergleichen wir damit den reinen Zustand, der sich aus der linearen Superposition von  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  zusammensetzt,

$$|\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + e^{i\alpha}|\downarrow\rangle) . \quad (20.30)$$

Die zugehörige Dichtematrix lautet

$$\varrho_\alpha = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| + e^{-i\alpha}|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + e^{i\alpha}|\downarrow\rangle\langle\uparrow|) . \quad (20.31)$$

Im Vergleich zu  $\varrho_G$  kommen hier noch Interferenzterme vor. Wir geben auch noch die Matrixdarstellung

$$\varrho_{nm} = \langle n|\varrho|m\rangle \quad (20.32)$$

mit  $n, m = \uparrow, \downarrow$  für die beiden Dichtematrizen (20.28) und (20.31) an:

$$\varrho_G = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} , \quad \varrho_\alpha = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & e^{-i\alpha} \\ e^{i\alpha} & 1 \end{pmatrix} . \quad (20.33a,b)$$

Der Unterschied der beiden Dichtematrizen kommt auch in den Erwartungswerten zum Ausdruck, hat also meßbare Konsequenzen. Für den reinen Zustand ist

$$\langle A \rangle_\alpha = \frac{1}{2}(\langle\uparrow|A|\uparrow\rangle + \langle\downarrow|A|\downarrow\rangle + 2 \operatorname{Re} e^{i\alpha} \langle\uparrow|A|\downarrow\rangle) , \quad (20.34)$$

während für das Gemisch

$$\langle A \rangle_G = \frac{1}{2}(\langle\uparrow|A|\uparrow\rangle + \langle\downarrow|A|\downarrow\rangle) \quad (20.35)$$

gilt. In beiden Fällen ist der Mittelwert von  $\sigma_z$  Null, hingegen ist der Mittelwert von  $\sigma_x$  für den reinen Zustand  $\operatorname{Re} \exp\{i\alpha\} = \cos \alpha$  und somit für  $\alpha \neq \pi/2$  ungleich Null, während er für das Gemisch verschwindet.

In der Dichtematrix und in den Erwartungswerten des reinen Zustandes sind Interferenzterme vorhanden. Der Vergleich der beiden Dichtematrizen zeigt, daß das Gemisch durch Superposition der  $\varrho_\alpha$  oder Mittelung über die Phasen entsteht:

$$\varrho_G = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \varrho_\alpha . \quad (20.36)$$

### Polarisation von Spin 1/2-Teilchen

Die allgemeinste Dichtematrix im Spinraum ist

$$\varrho = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) , \quad (20.37)$$

da jede  $2 \times 2$ -Matrix als Linearkombination der Einheitsmatrix und der Pauli-Matrizen dargestellt werden kann und  $\text{Sp } \mathbb{1} = 2$  und  $\text{Sp } \sigma_i = 0$ . Legen wir  $\mathbf{b}$  in die  $z$ -Richtung, ist

$$\varrho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+b & 0 \\ 0 & 1-b \end{pmatrix} .$$

Da  $(1 \pm b)/2$  Wahrscheinlichkeiten sind, muß  $|b| \leq 1$  sein. Wann charakterisiert  $\varrho$  einen reinen Fall? Dazu berechnen wir  $\varrho^2$  unter Verwendung von (9.18b):

$$\varrho^2 = \frac{1}{4} (\mathbb{1} + 2\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b} + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b})) = \frac{1}{2} \left( \frac{1+b^2}{2} \mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b} \right) .$$

Ein reiner Fall liegt also für  $|\mathbf{b}| = 1$  vor. Nun berechnen wir noch den Mittelwert von  $\boldsymbol{\sigma}$  unter Benützung von  $\text{Sp } \sigma_i \sigma_j = 2\delta_{ij}$

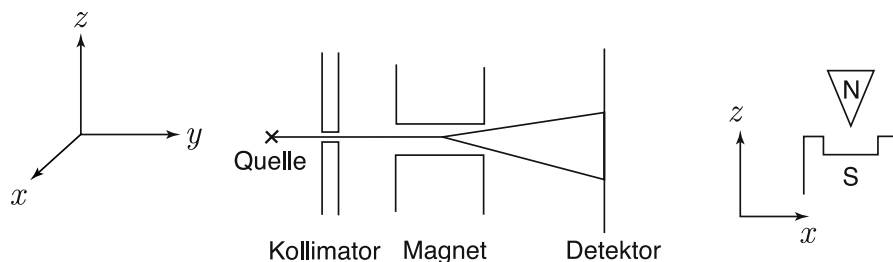
$$\langle \sigma_i \rangle = \text{Sp } \varrho \sigma_i = \text{Sp} \left[ \frac{1}{2} (\mathbb{1} + b_j \sigma_j) \sigma_i \right] = b_i . \quad (20.38)$$

Der Mittelwert von  $\boldsymbol{\sigma}$  ist gerade  $\mathbf{b}$ , der Polarisationsgrad ist durch  $b = |\mathbf{b}|$  charakterisiert.  $b = 0$  repräsentiert einen unpolarisierten Strahl und der reine Zustand mit  $b = 1$  einen vollständig polarisierten Strahl.

## 20.3 Der Meßvorgang

### 20.3.1 Der Stern-Gerlach-Versuch

Ein Strahl von Atomen oder Elektronen bewege sich durch das inhomogene Feld eines Magneten. Wegen der Kraft  $m_z(\partial B_z / \partial z)$ , (1.9), wird der Strahl entsprechend den Werten des magnetischen Moments  $m_z$  aufgespalten. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 20.2 schematisch dargestellt.



**Abb. 20.2.** Stern-Gerlach-Versuch, Querschnitt des Magneten in Strahlrichtung

Wir nehmen im weiteren an, daß der Gesamtdrehimpuls, später kurz als Spin bezeichnet,  $1/2$  ist. Die Bewegung in  $y$ -Richtung ist kräftefrei und kann absepariert werden. Der verbleibende Hamilton-Operator für die Bewegung

in  $z$ -Richtung und den Spin in dem starken und inhomogenen Magnetfeld längs der  $z$ -Richtung lautet

$$H = \frac{p_z^2}{2m} + B(z)\mu_B\sigma_z \approx \frac{p_z^2}{2m} + (B + B'z + \dots)\mu_B\sigma_z, \quad (20.39)$$

wobei wir  $B(z)$  in eine Taylor-Reihe entwickelt haben. Die Bewegung wird dann durch die Pauli-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi, \quad \Psi = \begin{pmatrix} u_+ \\ u_- \end{pmatrix} \quad (20.40)$$

bestimmt. Bezüglich der  $z$ -Abhängigkeit ist das Problem äquivalent zum freien Fall im Schwerfeld

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{\pm} = \left( \frac{p_z^2}{2m} \pm B\mu_B \pm B'\mu_B z \right) u_{\pm}. \quad (20.41)$$

Die Ortswellenfunktion sei vor dem zur Zeit  $t = 0$  erfolgenden Eintritt in das Magnetfeld ein um die  $z$ -Achse konzentriertes Wellenpaket  $f(z)$ , dann ist sie zur Zeit  $t$  näherungsweise

$$u_{\pm}(z, t) = f(z \pm Ct^2) e^{\mp i\alpha t}. \quad (20.42)$$

$\uparrow$  ( $\downarrow$ ) wird nach unten (oben) abgelenkt. Die Konstante

$$C = \frac{B'\mu_B}{2m} \quad (20.43)$$

entspricht  $g/2$ , der halben Erdbeschleunigung, im Fall des Schwerfeldes und

$$\alpha = B\mu_B/\hbar. \quad (20.44)$$

### 20.3.2 Quasiklassische Lösung

Wenn auch für das weitere die genaue Herleitung von (20.42) nicht wichtig ist, schieben wir doch ein, wie diese klassische Bewegung aus der Schrödinger-Gleichung folgt. Wir gehen von der WKB-Lösung für ein allgemeines Potential  $V(z)$  aus. Die stationären Zustände zur Energie  $E$  sind

$$\exp \left\{ \pm \frac{i}{\hbar} \int dz \sqrt{2m(E - V(z))} - iEt/\hbar \right\}. \quad (20.45)$$

Wir bilden ein Wellenpaket aus Zuständen verschiedener Energie. Die Phasen sind stationär für

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial E} \left( \pm \int dz \sqrt{2m(E - V(z))} - Et \right) \\ &= \pm \int dz \sqrt{\frac{m}{2(E - V(z))}} - t. \end{aligned} \quad (20.46)$$



Für  $E$  hat man noch die Stelle des Maximums des Wellenpakets einzusetzen. Also folgt für das Zentrum des Wellenpakets (siehe Abschn. 2.10.1) die klassische Bahn, denn aus der klassischen Mechanik weiß man

$$\frac{m\dot{x}^2}{2} + V(x) = E \quad (20.47)$$

$$\dot{x} = \pm \sqrt{(-V(x) + E) \frac{2}{m}}$$

$$\int dt = \pm \int \frac{dx}{\sqrt{2(E - V(x))/m}} . \quad (20.48)$$

Die quasiklassische Näherung trifft umso besser zu, je schwerer das Teilchen und je größer die Energie ist.

### 20.3.3 Stern-Gerlach-Versuch als idealisierter Meßvorgang

Wir wollen jetzt den Stern-Gerlach-Versuch als Modell für den Meßvorgang in der Quantenmechanik verwenden. Dabei ist das Meßobjekt der Spin des Teilchens und der Meßapparat ist die Position des Teilchens nach Passieren des Feldes. Aus (20.42) wissen wir

$$\text{für } \uparrow \text{ ist } z < 0, \quad \text{für } \downarrow \text{ ist } z > 0 .$$

Dieser Apparat, dessen Zeiger die  $z$ -Koordinate des Teilchens ist, ist also geeignet,  $\uparrow$  und  $\downarrow$  zu unterscheiden und über die Stärke der Ablenkung auf die Größe des Moments zu schließen. Dafür, daß sich die  $z$ -Koordinate des Teilchens als Zeiger des Meßinstruments eignet, ergibt sich die Bedingung, daß die Ablenkungen makroskopisch unterscheidbar sein müssen. Formal bedeutet dies, daß die Überlappung von  $f(z + Ct^2)$  und  $f(z - Ct^2)$  in (20.42) vernachlässigbar sein muß. Nachdem wir so den Apparat geeicht haben, können wir nun allgemeine Zustände untersuchen.

Für den Anfangszustand

$$\Psi(z, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+ + \chi_-)f(z) \quad (20.49)$$

ist der Zustand nach Durchlaufen des Feldes

$$\Psi(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \chi_+ f(z + Ct^2) e^{-i\alpha t} + \chi_- f(z - Ct^2) e^{i\alpha t} \right] . \quad (20.50)$$

Die Polarisation und der Zeiger (die  $z$ -Koordinate des Teilchens) sind verknüpft. Es besteht eine eindeutige Korrelation zwischen dem Spinzustand und dem Zustand des Zeigers. Weder der Spin noch der Zeiger sind in einem Eigenzustand. In der Basis der Zustände  $|z\rangle|\pm\rangle$  ist die Dichtematrix

$$\varrho_{zz'} = \langle \pm | \langle z | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | z' \rangle | \pm' \rangle \quad (20.51)$$

des Zustandes (20.50) durch

$$\varrho_{zz'} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} f(z + Ct^2)f(z' + Ct^2)^* & f(z + Ct^2)f(z' - Ct^2)^* e^{-i2\alpha t} \\ f(z - Ct^2)f(z' + Ct^2)^* e^{i2\alpha t} & f(z - Ct^2)f(z' - Ct^2)^* \end{pmatrix} \quad (20.52)$$

gegeben.

Messung von Spin-Observablen: Nachdem das Spin 1/2-Teilchen die Stern-Gerlach-Apparatur passiert hat, werde sein Spin gemessen. Die Messung kann erfolgen (i) ohne Beachtung der Zeigerstellung  $z$ , (ii) für eine bestimmte Zeigerstellung  $z$ .

(i) Falls man die Zeigerstellung nicht beachtet, ist  $\varrho$  äquivalent zu

$$\hat{\varrho} \equiv \int dz \langle z | \varrho | z \rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (20.53)$$

wobei das zweite Gleichheitszeichen aus der Nichtüberlappung der Zeiger-Wellenfunktionen  $f(z + Ct^2)$  und  $f(z - Ct^2)$  folgt. Für eine Observable  $F(\boldsymbol{\sigma})$ , die nur von Spin-Operatoren abhängt, ist

$$\text{Sp}_{z,\sigma}(\varrho F(\boldsymbol{\sigma})) = \text{Sp}_{\sigma}(\hat{\varrho} F(\boldsymbol{\sigma})) . \quad (20.54)$$

Die Dichtematrix  $\hat{\varrho}$  entspricht einer gemischten Gesamtheit (siehe (20.33a)). Die reine Gesamtheit ( $\varrho$ ) geht in die gemischte Gesamtheit ( $\hat{\varrho}$ ) über.

(ii) Herausfiltern einer „Zeiger“einstellung: Nun betrachten wir nur die Teilchen mit Zeigerstellung „positives  $z$ “, d. h. wir bilden

$$\text{Sp}_{z>0} \varrho = \int_0^{\infty} dz \varrho_{zz} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

Wegen der Normierung ist dann die Dichtematrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \equiv \varrho_{\downarrow} . \quad (20.55)$$

Die Teilchen, die nach oben abgelenkt werden, haben die Spin-Wellenfunktion  $|\downarrow\rangle$ .

Für den Meßwert „Teilchen oben“ (Spin negativ) geht der Zustand in  $|\downarrow\rangle$  über. Dies ist in Übereinstimmung mit *Axiom V*, welches früher aus der Wiederholbarkeit des Experiments – mit gleichbleibendem Ergebnis – postuliert wurde. Für dieses einfache Experiment, für das die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für Objekt und Apparat gelöst werden kann, folgt *Axiom V* aus den Axiomen I bis IV.

Die Tatsache, daß die zu einer bestimmten Zeigerstellung abgefilterten Teilchen in dem dem Meßwert entsprechenden Eigenzustand sind, nennt man

*Reduktion* der Wellenfunktion. Auch den Übergang von  $\varrho$  zu  $\hat{\varrho}$  bezüglich aller den Spin betreffenden Observablen kann man als Reduktion der Wellenfunktion bezeichnen. Die Dichtematrix  $\hat{\varrho}$  (20.53) beschreibt ein Ensemble, das zu jeweils 50% in den Zuständen  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  ist. Wenn  $N$  Teilchen diesem Stern-Gerlach-Versuch unterworfen wurden, sind sie bezüglich ihrer Spineigenschaften völlig äquivalent zu  $N/2$  Teilchen im Zustand  $|\uparrow\rangle$  und  $N/2$  Teilchen im Zustand  $|\downarrow\rangle$ .

### 20.3.4 Allgemeines Experiment und Kopplung an die Umgebung

Wir untersuchen nun ein allgemeines Experiment. Es seien  $O$  das Objekt und  $A$  die Apparatanzeige. Zur Zeit  $t = 0$  möge der Zustand des Gesamtsystems aus Objekt und Apparat

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |O, n\rangle |A\rangle \quad (20.56)$$

vorliegen. Die  $|O, n\rangle$  sind Objektzustände und  $|A\rangle$  der (metastabile) Ausgangszustand des Apparats. Zu einer späteren Zeit  $t$  nach Wechselwirkung des Objekts mit dem Meßapparat ist der Zustand

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n |O, n\rangle |A(n)\rangle \quad (20.57)$$

realisiert, wobei die  $|A(n)\rangle$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , makroskopisch unterscheidbar sein müssen. Die Dichtematrix für den (reinen) Zustand (20.57) ist

$$\varrho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|. \quad (20.58)$$

Wenn wir den Meßwert nicht ablesen, ist die Dichtematrix für Observable, die das Objekt  $O$  betreffen

$$\hat{\varrho} = \text{Sp}_{A(n)} \varrho(t) = \sum_n |c_n|^2 |O, n\rangle \langle O, n|. \quad (20.59)$$

Hier geht die Nichtüberlappung der makroskopisch unterscheidbaren Zeigereinstellungen ein,  $\langle A(n)|A(m)\rangle = \delta_{nm}$ . Falls wir nicht ablesen, entsteht somit bezüglich  $O$  ein Gemisch.

Wenn wir andererseits einen bestimmten Wert ablesen, z. B.  $A(m)$ , ist die Dichtematrix für das weitere

$$|O, m\rangle \langle O, m|. \quad (20.60)$$

Die Wahrscheinlichkeit, den Apparatwert  $A(m)$  zu messen, ist nach (20.57)  $|c_m|^2$ .

Man bezeichnet den Sachverhalt, daß sich bei einer Messung mit Ergebnis  $A(m)$  die Dichtematrix von (20.58) in (20.60) ändert, als Reduktion des Wellenpakets (Zustands).

Nun wollen wir noch berücksichtigen, daß Objekt und Apparat *nie* von der *Umgebung völlig isoliert* sind, und nehmen als Variable  $U$  alle weiteren makroskopischen Konsequenzen, die an die Apparatanzeige  $A$  ankoppeln, hinzu. Der Anfangszustand ist dann

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |O, n\rangle |A\rangle |U\rangle, \quad (20.56')$$

und dieser entwickelt sich nach Durchgang durch die Apparatur in

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n |O, n\rangle |A(n)\rangle |U(n)\rangle. \quad (20.57')$$

Es entsteht eine Korrelation von Objekt und Apparat mit der Umgebung. „Lesen wir  $U$  nicht ab“, was in der Praxis immer passiert, da wir nicht alle makroskopischen Konsequenzen verfolgen können, wird die Spur der reinen Dichtematrix  $|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$  über die Umgebungsfreiheitsgrade  $U$  gebildet, mit  $\langle U(n)|U(n')\rangle = \delta_{nn'}$ , wegen der unterschiedlichen Beeinflussung der Umgebung in den Zuständen  $n$  und  $n'$ . Daraus folgt für die Dichtematrix von Objekt und Apparat das Gemisch

$$\hat{\rho} = \sum_n |c_n|^2 |A(n)\rangle |O, n\rangle\langle O, n| \langle A(n)|. \quad (20.61)$$

Das Teilsystem Objekt + Apparat befindet sich also in einem gemischten Zustand.  $N$  derartige Teilsysteme verhalten sich so wie  $N|c_1|^2$  Teilsysteme im Zustand  $|O, 1\rangle |A(1)\rangle$ ,  $N|c_2|^2$  Teilsysteme im Zustand  $|O, 2\rangle |A(2)\rangle, \dots, N|c_n|^2$  Teilsysteme im Zustand  $|O, n\rangle |A(n)\rangle, \dots$ . Wir betonen den Unterschied zwischen der durch Spurbildung über die Umgebungsfreiheitsgrade  $U$  entstehenden Dichtematrix (20.61), in der keine Nichtdiagonalterme mehr vorhanden sind, und der reinen Dichtematrix (20.58) ohne Ankopplung an die Umgebung.

i) Lesen wir auch  $A(n)$  nicht ab, ist  $\hat{\rho}$  äquivalent zu

$$\hat{\rho} = \sum_n |c_n|^2 |O, n\rangle\langle O, n|.$$

ii) Lesen wir  $A(n)$  ab, dann ist die Wahrscheinlichkeit, die Anzeige  $A(m)$  zu finden,

$$\text{Sp}_{O,A}(|A(m)\rangle\langle A(m)| \hat{\rho}) = |c_m|^2.$$

Und in diesem Fall ist die Dichtematrix für das weitere

$$|A(m)\rangle |O, m\rangle\langle O, m| \langle A(m)|.$$

Von da an spielt es keine Rolle, wenn wir nun von  $A$  absehen. Die Spurbildung über  $A(n)$  ergibt für die Observable  $O$  als Dichtematrix  $|O, m\rangle\langle O, m|$ .

Das Kernproblem in der Theorie des Meßprozesses ist die Reduktion der Wellenfunktion und insbesondere die Frage, zu welchem Zeitpunkt diese stattfindet. Besonders drastisch wird diese Problematik illustriert anhand „Schrödingers Katze“: Eine in einem geschlossenen Behälter eingesperrte Katze werde durch ein  $|\uparrow\rangle$ -Teilchen getötet, durch ein  $|\downarrow\rangle$ -Teilchen nicht. Nun betrachten wir die Wirkung des Zustands  $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$ , der beispielsweise durch eine Stern-Gerlach-Apparatur erzeugt werden kann. Ein Teilchen im Zustand  $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$  treffe auf die Katze. Dabei geht der Zustand des Spins und der Katze über in  $|\uparrow\rangle|tote\ Katze\rangle + |\downarrow\rangle|lebende\ Katze\rangle$ , einem reinen Zustand. Wann entscheidet sich, ob die Katze tot oder lebendig ist? Erst wenn der Beobachter den Behälter der Katze öffnet? – Es wäre dann eine objektive Aussage, unabhängig vom Bewußtsein des Beobachters nicht möglich. – Was folgt, wenn man den Beobachter selbst in die quantenmechanische Beschreibung miteinbezieht?

Nach dem oben im Zusammenhang mit (20.56') bis (20.61) dargestellten Standpunkt ist die Katze (samt dem oben nicht erwähnten Tötungsmechanismus) in Verbindung mit anderen makroskopischen Objekten. Diese werden in den beiden Endzuständen unterschiedlich beeinflusst, so daß die entsprechenden Wellenfunktionen nicht überlappen. Für das weitere werden diese makroskopischen Konsequenzen nicht registriert, es wird über sie die Spur gebildet. Der Endzustand der Katze wird beschrieben durch ein *Gemisch* ((20.61))

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \left( |\uparrow\rangle |tot\rangle \langle tot| \langle \uparrow| + |\downarrow\rangle |lebend\rangle \langle lebend| \langle \downarrow| \right)$$

von Zuständen entsprechend toter Katze und lebender Katze; d. h.: die Katze ist *entweder tot oder lebendig* und nicht im reinen Zustand  $|tot\rangle + |lebend\rangle$ , in welchem noch beide Möglichkeiten enthalten wären.

Damit ist der *wesentliche Teil* der Ausführungen über den *Meßprozeß* abgeschlossen; die beiden folgenden Abschnitte (20.3.5, 20.3.6) geben lediglich einige ergänzende Erläuterungen.

**Anmerkung:** Wenn man die obigen Überlegungen auf beliebige makroskopische Systeme verallgemeinert, ergibt sich das folgende Bild. Wäre der Zustand eines makroskopischen Systems zunächst eine lineare Superposition von orthogonalen Zuständen, die in der Umgebung unterscheidbare Konsequenzen verursachen, würde die Wechselwirkung mit der Umgebung zum Verschwinden der Nichtdiagonalterme in der Dichtematrix des Systems führen. Das System für sich betrachtet würde dann in einen dieser Zustände mit der aus der Ausgangssuperposition sowie aus der Dichtematrix ersichtlichen Wahrscheinlichkeit übergehen.

Die Wechselwirkung und Verschränkung des Objekts mit der Umgebung führt zu gemischten Dichtematrizen für die Untersysteme (was auch als lokales Verschwinden von Phasenrelationen umschrieben wird). Für dieses Phänomen hat sich der Ausdruck „Dekohärenz“ eingebürgert.

Für lineare Superpositionen von quantenmechanischen Zuständen *makroskopischer* Systeme würde sich die Dekohärenz in so kurzer Zeit auswirken, daß solche

Superpositionen nie beobachtet werden können. Folglich wird durch die Wechselwirkung mit der Umgebung den möglichen Quantenzuständen effektiv eine Super-Auswahlregel auferlegt. Die Art der Quantenzustände, die durch Dekohärenz entstehen, wird durch die Natur und Form der Wechselwirkung, die das Objekt erfährt, bestimmt. Z. B. die Streuung mit Gasatomen oder Photonen führt zur Lokalisierung eines Objektes. Die Kohärenz makroskopisch unterschiedlicher Positionen wird sehr rasch<sup>2</sup> durch den Einfluß von Streuprozessen zerstört. Durch die unvermeidbare und allgegenwärtige Wechselwirkung mit der Umgebung entstehen in praktisch irreversibler Weise klassische Eigenschaften.

Die Wechselwirkung mit der „Umgebung“ führt zum Auftreten von „bevorzugten“ Quantenzuständen<sup>3</sup>, zwischen denen keine Phasenrelationen (keine linearen Superpositionen) oder genauer keine nichtdiagonalen Terme in der Dichtematrix überleben. Diese Zustände gehören zur Basis von Operatoren, die mit dem Wechselwirkungs-Hamilton-Operator des Systems und der Umgebung kommutieren, und sie können durch ihre Auswirkung auf die Umgebung unterschieden werden. Die laufende Wechselwirkung mit der Umgebung zerstört rasch lineare Superpositionen dieser bevorzugten Zustände. Dies beleuchtet nochmals die umgebungsinduzierten Super-Auswahlregeln und damit verknüpfte klassische Eigenschaften.

Der vorhin verwendete Begriff Super-Auswahlregel wurde von Wick, Wigner und Wightman für grundsätzliche Einschränkungen der linearen Superponierbarkeit von Quantenzuständen eingeführt. Zum Beispiel sind Superpositionen von Zuständen mit verschiedener elektrischer Ladung oder mit ganzzahligem und halbzahligem Spin ausgeschlossen. Im Fall der Dekohärenz sind Super-Auswahlregeln dynamisch durch die Wechselwirkung mit der Umgebung induziert, mit einem von der Situation abhängigen näherungsweise Gültigkeitsbereich.

Nochmals zurückkehrend zu (20.56')–(20.61) können wir den graduellen Übergang vom reinen Zustand (20.56') (in diesem Zusammenhang auch als „kohärent“ bezeichnet) zum Gemisch (20.61) folgendermaßen interpretieren. Durch die laufende Verschränkung der Objekt-Apparat-Zustände mit den Umgebungszuständen verschwindet lokal die Kohärenz der Objekt-Apparat-Wellenfunktion. Das erweiterte System (Objekt, Apparat und Umgebung) befindet sich nach wie vor in einem reinen Zustand, und es hat keine Reduktion (Kollaps) der Gesamtwellenfunktion stattgefunden. Wenn man jedoch das Objekt und den Apparat für sich betrachtet, ist die Auswirkung der Ankopplung an die Umgebung dennoch praktisch so, als hätte die Umgebung quasi als „Beobachter“ fungiert, ohne das Resultat mitzuteilen.

### 20.3.5 Der Einfluß einer Beobachtung auf die Zeitentwicklung

Um den Meßvorgang und dessen Einwirkung weiter zu analysieren, kehren wir wieder zum Stern-Gerlach-Experiment zurück und betrachten folgende Zusatzanordnung. Wir führen die Atomstrahlen, nachdem sie die Stern-Gerlach-Anordnung passiert haben, durch eine komplizierte Feldanordnung wieder so

<sup>2</sup> E. Joos and D. Zeh, *Z. Phys. B, Cond. Mat.*, **59**, 223 (1985)

<sup>3</sup> J. P. Paz, J. Habib and W. H. Zurek, *Phys. Rev. D* **47**, 488 (1993)



zusammen, daß die Deformation und das Zerfließen der Wellenfunktion wieder aufgehoben wird, d. h. es entsteht der Zustand

$$f(z)(c_1 e^{i\varphi_+} \chi_+ + c_2 e^{i\varphi_-} \chi_-), \quad (20.62)$$

also im wesentlichen wieder die Ausgangswellenfunktion bis auf die nicht angeschriebene freie Bewegung in  $y$ -Richtung. Die eingefügten Phasen  $\varphi_{\pm}$  charakterisieren Wegunterschiede.

Nun können wir in dem Gebiet, in dem die Strahlen  $+$  und  $-$  makroskopisch getrennt sind, ein reales Meßgerät anbringen, dessen Zeiger  $Z$  durch eine Wechselwirkung  $U(z - Z)$  auf  $z$  reagiert, so daß positives (negatives)  $z$  zu positivem (negativem)  $Z$  führt. Dann haben wir als Ausgangszustand

$$|\psi_a\rangle = f(z)(c_1 \chi_+ + c_2 \chi_-)|Z = 0\rangle, \quad (20.63)$$

als Zwischenzustand

$$|\psi_c\rangle = c_1 \chi_+ f(z + Ct^2)|Z = -1\rangle + c_2 \chi_- f(z - Ct^2)|Z = +1\rangle, \quad (20.64)$$

und als Zustand nach Passieren der gesamten Anordnung

$$|\psi_e\rangle = f(z)(c_1 \chi_+ e^{i\varphi_+}|Z = -1\rangle + c_2 \chi_- e^{i\varphi_-}|Z = +1\rangle). \quad (20.65)$$

$|Z = 0\rangle$  und  $|Z = \pm 1\rangle$  beschreiben die Zeigereinstellungen.

Wir können nun die folgenden beiden Situationen vergleichen:

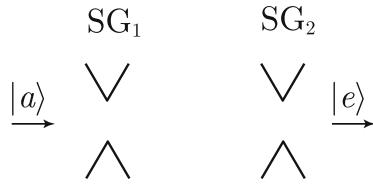
- I) Wir schalten die Kopplung an das Meßgerät  $Z$  an und erhalten den Endzustand (20.65).
- II) Wir schalten die Kopplung an das Meßgerät  $Z$  ab und erhalten den Endzustand (20.62), multipliziert mit  $|Z = 0\rangle$ .

Die resultierenden Dichtematrizen sind ganz unterschiedlich. Der Zustand (20.65) ist zwar ein reiner Zustand; für alle das Elektron allein betreffenden Aussagen ist er aber äquivalent zu einem Gemisch. Dies liegt an der Nichtüberlappung der makroskopischen Zustände  $|Z = \pm 1\rangle$ . In der Situation II sind sowohl der Gesamtzustand wie auch der Zustand des Atoms reine Zustände. In der Situation I ist der Endzustand des Gesamtsystems Atom + Zeiger (charakterisiert durch Spin,  $z$  und  $Z$ ) ein reiner Zustand, hingegen wird die Dichtematrix des Untersystems (Spin,  $z$ ) eine gemischte, sofern nicht  $c_1$  oder  $c_2$  verschwinden.

Offenkundig liegen, je nachdem ob die Wechselwirkung  $U(z - Z)$  zwischen System und Zeiger eingeschaltet ist oder nicht, unterschiedliche physikalische Situationen vor. Auch wenn wir das Ergebnis nicht ablesen, so beeinflußt  $U$  doch das Atom-System.

Zur weiteren Verdeutlichung der Rückwirkung des Experiments auf das Objekt betrachten wir noch folgendes Gedankenexperiment<sup>4</sup>. Wir schalten

<sup>4</sup> W. Heisenberg: *Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie* (Hirzel, Leipzig 1930)



**Abb. 20.3.** Hintereinandergeschaltete Stern-Gerlach-Apparaturen  $SG_1$  und  $SG_2$

zwei Stern-Gerlach-Apparaturen hintereinander (Abb. 20.3). Der Anfangszustand der Atome des Atomstrahls sei  $|a\rangle$ , ein Basissystem für die Endzustände sei  $\{|e\rangle\}$  und ein Basissystem für die Zwischenzustände  $\{|c\rangle\}$ . Wir bestimmen nun die Übergangswahrscheinlichkeit in den Endzustand  $|e\rangle$ , indem wir diese durch die Übergangsamplituden  $U_{ac}^{(1)}$  und  $U_{ce}^{(2)}$  von  $|a\rangle$  nach  $|c\rangle$  und  $|c\rangle$  nach  $|e\rangle$  darstellen. Für ein isoliertes System ist die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{a \rightarrow e}^I = \left| \sum_c U_{ac}^{(1)} U_{ce}^{(2)} \right|^2, \quad (20.66)$$

denn es gilt  $\sum_c U_{ac} U_{ce} = U_{ae}$  im isolierten System.

Andererseits könnte man sagen, die Übergangswahrscheinlichkeit ist das Produkt der Wahrscheinlichkeiten  $|U_{ac}^{(1)}|^2 |U_{ce}^{(2)}|^2$ , summiert über alle Zwischenzustände  $c$ :

$$P_{a \rightarrow e}^{II} = \sum_c |U_{ac}^{(1)}|^2 |U_{ce}^{(2)}|^2. \quad (20.67)$$

Die Wahrscheinlichkeiten (20.66) und (20.67) entsprechen unterschiedlichen Experimenten.  $P_{a \rightarrow e}^{II}$ : Hier wird im Zwischengebiet gemessen, das bringt unbekannte Phasenfaktoren  $\exp\{i\varphi_c\}$ , über die gemittelt werden muß.

**1. Experiment.** Zwischen  $SG_1$  und  $SG_2$  bleiben die Atome ungestört. Es gibt keinerlei Kopplung an die Außenwelt, die Übergangswahrscheinlichkeit ist  $P_{a \rightarrow e}^I$  aus (20.66).

**2. Experiment.** Zwischen  $SG_1$  und  $SG_2$  findet eine Beeinflussung der Atome statt, die eine Feststellung des stationären Zustandes ermöglicht; das Resultat der Messung wird jedoch nicht registriert, es entsteht ein Gemisch. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist  $P_{a \rightarrow e}^{II}$  aus (20.67).

**3. Experiment.** Zwischen  $SG_1$  und  $SG_2$  findet eine Beeinflussung der Atome statt, die eine Feststellung des stationären Zustandes ermöglicht. Nehmen wir an, man findet  $c$ . Die Wahrscheinlichkeit für Zustand  $e$  hinter  $SG_2$  ist dann durch  $|U_{ce}^{(2)}|^2$  gegeben.



### 20.3.6 Phasenrelationen beim Stern-Gerlach-Experiment

Es wurde früher darauf hingewiesen, daß der Übergang der Dichtematrix einer reinen Gesamtheit in die einer gemischten einer Mittelung über die Phasen entspricht. Wir wollen nun den Stern-Gerlach-Versuch größenordnungsmäßig analysieren, um ein qualitatives Verständnis dafür zu erlangen, wieso die Phasenrelationen zwischen den Spin-oben- und Spin-unten-Komponenten verloren gehen. Wir betrachten einen Strahl der Geschwindigkeit  $v$  und der Breite  $b$ , der im Feld der Stern-Gerlach-Anordnung aufgespalten wird (siehe Abb. 20.4).

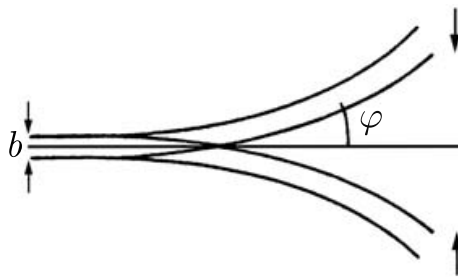


Abb. 20.4. Ablenkungswinkel beim Stern-Gerlach-Versuch

Der Ablenkungswinkel des oberen der beiden Atomstrahlen ist nach klassischer Rechnung

$$\varphi = \frac{\mu_B B' t^2}{2mvt} = \frac{\mu_B B' t}{2p} .$$

Die Verbreiterung des Wellenpakets in  $z$ -Richtung nach der Zeit  $t$  ist auf Grund von (2.12) und (2.16)  $\Delta z \approx \hbar t/bm$ . Deshalb sind die Unschärfen des Winkels der Strahlen

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta z}{vt} \approx \frac{\hbar}{bp} , \quad (20.68)$$

entsprechend einer natürlichen Streuung von  $\Delta\varphi \approx \lambda/b$ .

Die Bedingung, daß die beiden Atomstrahlen separierbar sind, fordert  $\varphi > \Delta\varphi$ . Daraus folgt die Ungleichung

$$\frac{\mu_B B' tb}{2\hbar} > 1 . \quad (20.69)$$

Der ortsabhängige Teil der Larmor-Energie ist durch  $\mu_B B' z$  gegeben. Wenn wir darin für  $z$  die Breite des Strahls  $b$  einsetzen und mit  $t/\hbar$  multiplizieren, erhalten wir die Unsicherheit der Phase der  $\exp\{iEt/\hbar\}$ -Abhängigkeit der Wellenfunktion:

$$\Delta\alpha = \frac{\mu_B B' bt}{\hbar} .$$

Zusammen mit der vorhergehenden Ungleichung ergibt sich

$$\Delta\alpha > 2, \quad (20.70)$$

die Phasenrelationen werden völlig verwischt<sup>5</sup>.

## 20.4 EPR-Argument, Versteckte Parameter, Bellsche Ungleichung

### 20.4.1 EPR-(Einstein, Podolsky, Rosen)-Argument

Der nichtdeterministische Charakter der Quantenmechanik ist der an klassischen Vorgängen geschulten Vorstellung fremd<sup>6</sup>. Es hat deshalb immer Versuche gegeben, die Quantentheorie durch eine statistische Theorie zu ersetzen. Danach gäbe es verborgene Parameter, durch die für jedes einzelne Objekt alle Observablen tatsächlich festgelegt wären. Nur wären dem Experimentator die Werte der verborgenen Parameter nicht bekannt, woraus der Wahrscheinlichkeitscharakter resultierte. Der Wahrscheinlichkeitscharakter der Quantenmechanik wäre dann ganz analog dem der klassischen statistischen Mechanik, wo auch im Prinzip die Bewegung aller Teilchen als bekannt vorstellbar ist. Betrachten wir beispielsweise ein Teilchen mit dem Spin  $1/2$  im Eigenzustand von  $S_x$  mit Eigenwert  $\hbar/2$ . Dann ist nach der Quantenmechanik die  $z$ -Komponente nicht festgelegt. Mißt man diese an sehr vielen derartigen Teilchen, ergibt sich zu 50% der Wert  $\hbar/2$  und zu 50%  $-\hbar/2$ . Nach der Vorstellung von verborgenen Parametern wäre für jedes einzelne Teilchen durch einen uns nicht bekannten Parameter festgelegt, ob  $+\hbar/2$  oder  $-\hbar/2$  resultiert. Diese verborgenen Parameter würden zu jeweils 50% die Werte  $\pm\hbar/2$  vorschreiben.

<sup>5</sup> Das hat zur Folge, daß selbst dann, wenn man durch eine zusätzliche Anordnung die beiden Teilstrahlen wieder längs der  $y$ -Achse vereinigte (ohne die Verbreiterung und die damit verbundene Variation der Phase aufzuheben, so daß dabei nicht der Zustand (20.62) resultiert), für Spin-Messungen die Dichte-Matrix äquivalent der eines Gemisches ist. Und zwar nicht wie in (20.53) wegen der Nichtüberlappung der Teilwellen, sondern weil bei der  $z$ -Integration effektiv über alle Phasen gemittelt wird (vgl. (20.36)).

<sup>6</sup> Einstein drückte seine Ablehnung des quantentheoretischen Indeterminismus durch den Ausspruch „Gott würfelt nicht“ aus. Ein anderer, oft zitierter Ausspruch, der Einsteins Ablehnung der Tatsache, daß der Wert einer nichtdiagonalen Observablen erst durch das Experiment festgelegt wird, widerspiegelt, ist die Frage: „Ist der Mond da, wenn man nicht hinschaut?“

Selbst Schrödinger, einer der Begründer der Quantentheorie, der eine klassische Kontinuumstheorie der Mikrowelt konstruieren wollte, war von der Wahrscheinlichkeitsinterpretation unbefriedigt: „Wenn es bei dieser verdammten Quantenspringerei bleiben soll, so bedauere ich, mich mit der Quantentheorie überhaupt beschäftigt zu haben.“

Einstein bemühte sich, durch eine Reihe von Gedankenexperimenten die Unvollständigkeit der quantenmechanischen Beschreibung zu demonstrieren und den Indeterminismus und die Unschärferelation zu umgehen. Diese Argumente wurden von Bohr widerlegt.

Eine zentrale Rolle in der Diskussion des Indeterminismus und der Existenz von verborgenen Parametern gewann dabei eine Argumentation, gelegentlich auch als Paradoxon apostrophiert, von Einstein, Podolsky und Rosen (EPR), der wir uns im folgenden, in der Neuformulierung von D. Bohm, zuwenden wollen.

Zwei Spin  $1/2$ -Teilchen im Singulettzustand,

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle), \quad (20.71)$$

mögen von einer Quelle emittiert werden und sich voneinander weg bewegen. Auch wenn die beiden Teilchen beliebig weit voneinander entfernt sind und nicht mehr miteinander kommunizieren können, findet man im Zustand (20.71) folgende Korrelationen bei Messung der Einteilchen-Spin-Zustände: Mißt man die  $z$ -Komponenten der Spins und findet bei Teilchen 1 Spin nach oben, so ergibt sich dann bei Teilchen 2 Spin nach unten. Findet man bei Teilchen 1 Spin nach unten, so ergibt sich dann bei Teilchen 2 Spin nach oben. Mißt man stattdessen  $S_x$ , dann impliziert  $+\hbar/2$  bei Teilchen 1 den Wert  $-\hbar/2$  bei Teilchen 2 und so fort.

Es kommt hier die *Nichtlokalität* der Quantentheorie zum Ausdruck. Das Experiment am Teilchen 1 beeinflusst den Ausgang des Experiments am Teilchen 2, obwohl dieses weit separiert ist. Die Nichtlokalität ist eine Folge der Existenz von korrelierten Vielteilchenzuständen wie zum Beispiel dem direkten Produkt  $|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle$  und der linearen Superponierbarkeit von derartigen Zuständen. Die Nichtlokalität der Quantenmechanik führt zu keinen Widersprüchen zur Relativitätstheorie. Zwar ist bei einer Messung einer Spin-Komponente von Teilchen 1 sofort bekannt, welchen Wert die gleiche Komponente von Teilchen 2 besitzt, aber es läßt sich dadurch keine Information übertragen. Da sich bei Teilchen 1 mit jeweils 50% einer der beiden Werte  $\pm\hbar/2$  ergibt, bleibt dies auch so für Teilchen 2, auch nach der Messung bei 1. Nur durch nachherigen Vergleich kann die Korrelation festgestellt werden.

Einstein, Podolsky und Rosen<sup>7</sup> haben an das EPR-Gedankenexperiment folgende Argumentation zugunsten von verborgenen Parametern angeknüpft: Durch die Messung von  $S_z$  oder  $S_x$  an Teilchen 1 sind  $S_z$  oder  $S_x$  von Teilchen 2 bekannt. Wegen der Separation der Teilchen hat keine Beeinflussung von

<sup>7</sup> Die ursprüngliche Argumentation von EPR bezieht sich nicht auf Singulettzustände, sondern auf zwei, etwa durch einen Zerfall entstehende, gleiche, in entgegengesetzter Richtung mit entgegengesetzt gleicher Geschwindigkeit auseinanderlaufende Teilchen. Mißt man bei 1 den Ort und findet  $x$ , dann hat 2 den Ort  $-x$ . Mißt man bei 1 den Impuls  $p$ , dann besitzt 2 den Impuls  $-p$ . Auch hier liegt weder für 1 noch für 2 der Ort und der Impuls fest, aber es gibt eine

Teilchen 2 stattgefunden, deshalb müssen die Werte von  $S_z$ ,  $S_x$  usw. schon vor dem Experiment festgelegt haben. Also müsse es eine vollständigere Theorie mit verborgenen Parametern geben. In der EPR-Argumentation werden zwar die Konsequenzen des quantenmechanischen Zustandes (20.71) benützt, aber es wird die inhärente Nichtlokalität der Quantentheorie negiert.

Es ist hier nicht der Platz, auf die verschiedenen Stadien der Theorien von verborgenen Parametern, verknüpft mit dem von Neumannschen Gegenbeweis und der Bohmschen Neuformulierung der Theorie der Führungswellen, einzugehen. Wir verweisen den interessierten Leser auf das Buch von Baumann und Sexl<sup>9</sup>.

Wir werden im weiteren lokale verborgene Parameter betrachten. Diese würden festlegen, welchen Wert jede der Komponenten von  $\mathbf{S}$  von Teilchen 1 besitzt und genauso von Teilchen 2. Jedes der Teilchen würde diese Information unbeeinflusst vom anderen mit sich führen.

### 20.4.2 Bellsche Ungleichung

Wir zeigen, daß derartige lokale, verborgene Parameter zu anderen Ergebnissen führen als die Quantenmechanik. Und dann vergleichen wir mit dem Experiment.

Wir betrachten dazu ein Korrelationsexperiment, bei dem ein Teilchen mit dem Gesamtspin Null in zwei Teilchen mit dem Spin  $1/2$  zerfällt. In einem genügend großen Abstand von der Quelle sind je ein drehbarer Polarisator und ein Detektor angeordnet (s. Abb. 20.5), so daß die Teilchen registriert und auf eine Korrelation der Spinorientierung hin untersucht werden können. Der Polarisator 1 mit der Winkeleinstellung  $\alpha$  läßt Teilchen 1 nur passieren,

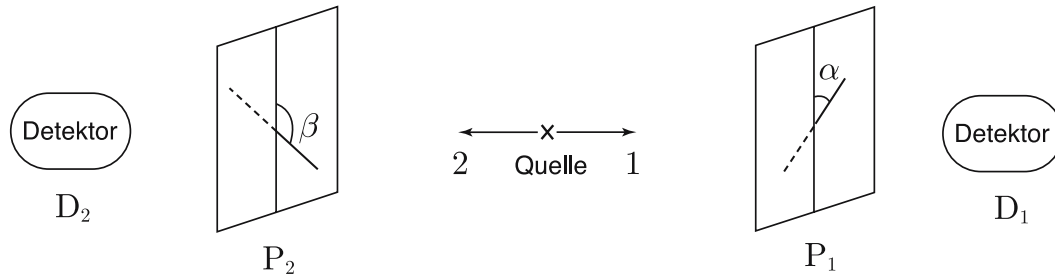
---

nichtlokale Verschränkung<sup>8</sup> der Werte für Teilchen 1 und 2. Die Bedeutung der neu formulierten Variante des EPR-Gedankenexperiments besteht in der experimentellen Realisierung und der Überprüfbarkeit der Existenz von verborgenen Parametern.

<sup>8</sup> Nach Schrödinger (siehe Literatur) bezeichnet man Zustände der Art (20.71), (20.57) und (20.57'), die eine lineare Superposition von nicht überlappenden Produktzuständen für verschiedene Freiheitsgrade sind, als „verschränkt“. Diese lassen sich nicht in nur ein einziges direktes Produkt faktorisieren. Der Meßwert für jeden einzelnen der Freiheitsgrade ist unbestimmt und nur durch eine Wahrscheinlichkeitsamplitude charakterisiert. Wenn man jedoch einen Freiheitsgrad mißt, dann ist auch der Wert des anderen Freiheitsgrads festgelegt.

Seit den Anfängen der Quantenmechanik hat die theoretische und experimentelle Untersuchung verschränkter Zustände für die Theorie des Meßprozesses und anderer Grundlagenfragen eine fundamentale Rolle gespielt. In jüngster Zeit entwickelt sich die Möglichkeit, verschränkte Zustände für Anwendungen in der Quanteninformationsverarbeitung nutzbar zu machen, nämlich Quantenkryptographie, Quantenteleportation und Quantencomputer. Eine Schwierigkeit dabei ist die Dekohärenz.

<sup>9</sup> K. Baumann, R. U. Sexl: *Die Deutungen der Quantentheorie* (Vieweg, Wiesbaden 1984)



**Abb. 20.5.** EPR-Korrelationsexperiment, mit Quelle, zu den Strahlen senkrecht stehenden Polarisatoren  $P_1$  und  $P_2$ , Detektoren  $D_1$  und  $D_2$

wenn sein Spin in Richtung  $\hat{n}_\alpha$  den Wert  $+\hbar/2$  besitzt, und der Polarisator 2 mit der Winkeleinstellung  $\beta$  läßt Teilchen 2 nur passieren, wenn sein Spin in Richtung  $\hat{n}_\beta$  den Wert  $+\hbar/2$  besitzt. Zwei Detektoren 1 und 2 registrieren die Teilchen; wenn sie ansprechen, ist der Spin positiv, sonst negativ.

Wir betrachten die Korrelation zwischen verschiedenen Winkeleinstellungen des Polarisationsexperimentes. Ein Maß für die Korrelation ist  $N(\alpha; \beta)$ , definiert durch die relative Zahl der Versuchsausgänge mit Teilchen 1 bei Winkel  $\alpha$  positiv und Teilchen 2 bei Winkel  $\beta$  positiv.

Die Quantenmechanik ergibt

$$\begin{aligned} N(\alpha; \beta) &\equiv \langle 0, 0 | \delta_{\sigma_1 \cdot \hat{n}_\alpha, 1} \delta_{\sigma_2 \cdot \hat{n}_\beta, 1} | 0, 0 \rangle \\ &= \langle 0, 0 | \frac{1}{2} (1 + \sigma_1 \cdot \hat{n}_\alpha) \frac{1}{2} (1 + \sigma_2 \cdot \hat{n}_\beta) | 0, 0 \rangle \\ &= \langle 0, 0 | \frac{1}{2} (1 + \sigma_1 \cdot \hat{n}_\alpha) \frac{1}{2} (1 - \sigma_1 \cdot \hat{n}_\beta) | 0, 0 \rangle \\ &= \frac{1}{4} (1 - \hat{n}_\alpha \cdot \hat{n}_\beta), \end{aligned} \quad (20.72)$$

da  $\langle 0, 0 | \sigma_1 | 0, 0 \rangle = 0$  im Singulettzustand  $|0, 0\rangle$  ist. Für koplanare Polarisatoren vereinfacht sich (20.72) zu

$$N(\alpha; \beta) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\beta - \alpha}{2}. \quad (20.72')$$

Wenn tatsächlich verborgene Parameter in der Natur vorlägen, könnten wir  $N(\alpha; \beta)$  durch folgende Summe darstellen:

$$N(\alpha; \beta) = N(\alpha\gamma; \beta) + N(\alpha; \gamma\beta). \quad (20.73)$$

Dabei ist  $N(\alpha\gamma; \beta)$  die relative Zahl der Teilchenpaare, bei denen Teilchen 1 bei den Winkeln  $\alpha$  und  $\gamma$  positiven und bei  $\beta$  negativen Spin hat, und  $N(\alpha; \gamma\beta)$  die relative Zahl der Teilchenpaare, bei denen stattdessen Teilchen 1 bei  $\gamma$  negativen Spin hat. Bei Theorien mit verborgenen Parametern sind alle diese Angaben vorhanden. Nun gilt  $N(\alpha\gamma; \beta) \leq N(\gamma; \beta)$ , da  $N(\gamma; \beta) = N(\alpha\gamma; \beta) + N(\gamma; \beta\alpha)$  und beide Größen rechts nicht negativ sind, und ebenso  $N(\alpha; \gamma\beta) \leq N(\alpha; \gamma)$ . Damit folgt aus (20.73)

$$N(\alpha; \beta) \leq N(\alpha; \gamma) + N(\gamma; \beta). \quad (20.74)$$

Das ist eine einfache Variante der *Bellschen Ungleichung*.

**Bemerkungen:**

(i) Die experimentellen Resultate werden anstatt  $N(\alpha; \beta)$  mit der Korrelation

$$P(\alpha; \beta) \equiv \langle 0, 0 | \sigma_1 \cdot \hat{n}_\alpha \sigma_2 \cdot \hat{n}_\beta | 0, 0 \rangle = 4N(\alpha, \beta) - 1 \quad (20.75)$$

verglichen. Nach der Quantenmechanik ergibt sich aus (20.72') für koplanare Polarisatoren

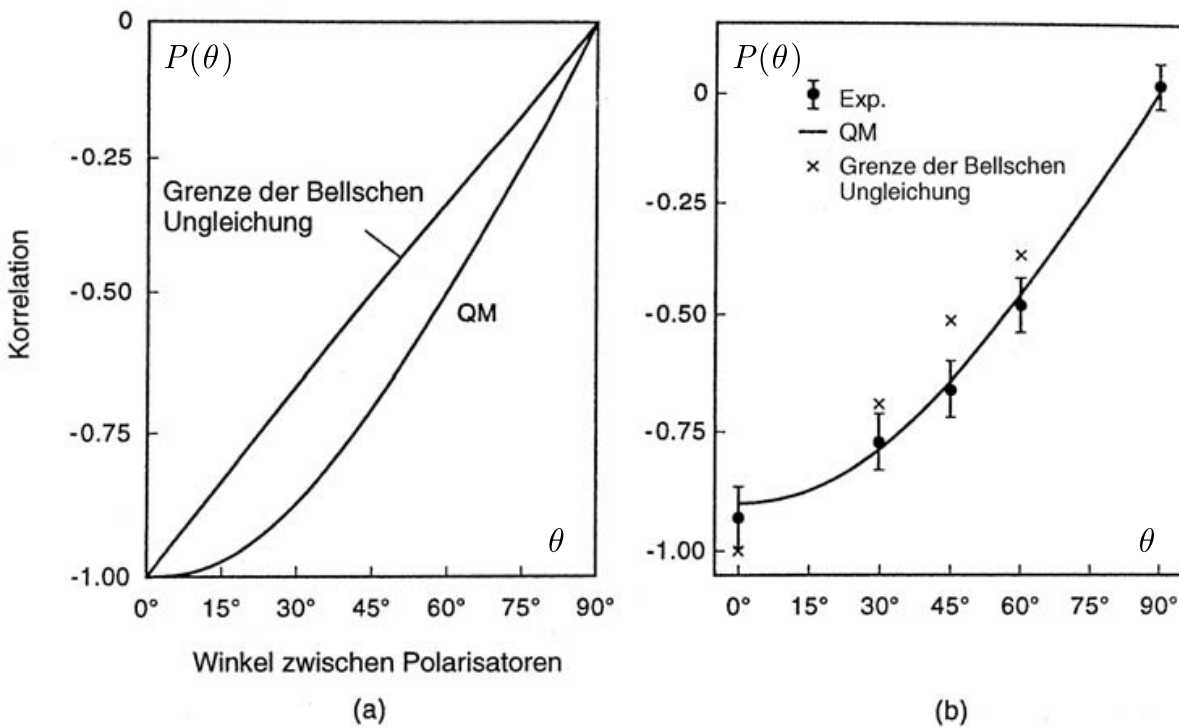
$$P(\alpha - \beta) \equiv P(\alpha; \beta) = -\cos(\alpha - \beta). \quad (20.72'')$$

Die Bellsche Ungleichung (20.74) lautet in diesen Größen  $P(\alpha; \beta) - 1 \leq P(\alpha; \gamma) + P(\gamma; \beta)$ .

(ii) Die durch die Bellsche Ungleichung vorgeschriebene Region kann man leicht folgendermaßen bestimmen. Man setzt in (20.74) für  $\alpha, \beta, \gamma$  die Werte  $0, \pi, \pi/2$  ein:

$$N(0; \pi) \leq N(0; \frac{\pi}{2}) + N(\frac{\pi}{2}; \pi).$$

Nun ist im Singulettzustand  $N(0; \pi) = 1/2$  und aus Symmetriegründen gilt  $N(0; \pi/2) = N(\pi/2; \pi)$ , so daß  $N(0; \pi/2) \geq 1/4$  folgt. Weitere Werte erhält man durch sukzessive Kombinationen von Winkelpaaren.



**Abb. 20.6.** (a) Korrelation  $P(\theta) \equiv P(\theta; 0)$  nach der Quantentheorie (20.72'') und auf Grund der Bellschen Ungleichung. (b) Experimentelle Resultate für die Korrelation von Protonen nach Experimenten von Laméhi-Rachti und Mittig verglichen mit der Quantenmechanik (QM) und der Bellschen Ungleichung ( $\times$ )<sup>10</sup>

<sup>10</sup> Laméhi-Rachti, M., W. Mittig: Phys. Rev. D **14**, 2543 (1976)



Nun wollen wir die Konsequenzen der Bellschen Ungleichung und ihre Relation zur Quantenmechanik untersuchen. Dazu berechnen wir  $N(\alpha; \beta)$ ,  $N(\alpha; \gamma)$ ,  $N(\gamma; \beta)$  für die drei Winkel  $\alpha = 0$ ,  $\gamma = 45^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  nach der quantentheoretischen Formel (20.72'):  $(1/2) \sin^2 45^\circ$ ,  $(1/2) \sin^2 22.5^\circ$ ,  $(1/2) \sin^2 22.5^\circ$ . Eingesetzt in die Bellsche Ungleichung (20.74) ergäbe sich für diese Wahrscheinlichkeiten die Ungleichung

$$\sin^2 45^\circ \leq 2 \sin^2 22.5^\circ$$

bzw.  $0.5 \leq 0.29$ , die offensichtlich verletzt ist. Daraus folgt, daß Quantenmechanik und lokale verborgene Parameter unverträglich sind. Der Vergleich von Quantenmechanik und Bellscher Ungleichung ist in Abb. 20.6a dargestellt. Experimentell wurde die Verletzung der Bellschen Ungleichung von Laméhi-Rachti und Mittig an Protonenpaaren und von Aspect et al. an Photonen nachgewiesen, siehe Abb. 20.6b. *Das Experiment entscheidet für die Quantenmechanik und gegen lokale verborgene Parameter.*

Weitere Literatur zu diesem Kapitel findet sich in den folgenden Referenzen:

- Aspect A., P. Grangier, G. Roger (1981): Phys. Rev. Lett. **47**, 460; (1982) Phys. Rev. Lett. **49**, 91  
 Aspect A., J. Dalibard, G. Roger (1982): Phys. Rev. Lett. **49**, 1804  
 Baumann, K., R. U. Sexl (1984): *Die Deutungen der Quantentheorie* (Vieweg, Wiesbaden)  
 Bell, J. S. (1964): „On the Einstein Podolsky Rosen Experiment“, Physics **1**, 195, in K. Baumann, R. U. Sexl, op.cit., S. 193  
 Bohm, D. (1952): „Vorschlag einer Deutung der Quantentheorie durch ‚verborgene‘ Variable“, in K. Baumann, R. U. Sexl, op.cit., S. 163  
 Cramer, J. G. (1986): „The Transactional Interpretation of Quantum Mechanics“, Rev. Mod. Phys. **589**, 647  
 d’Espagnat, B. (Nov. 1979): Scientific American, p. 128  
 Giulini, D., Joos, E., Kiefer, C., Kupsch, J., Stamatescu, I.-O., Zeh, H. D. (1996): *Decoherence and the appearance of a classical world in quantum theory* (Springer, Berlin Heidelberg)  
 Gottfried, K. (1966): *Quantum Mechanics* (W. A. Benjamin, New York, Amsterdam) Kap. IV  
 Heisenberg, W. (1930): *Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie* (Hirzel, Leipzig)  
 Kiefer, C., Joos, E. (1997): „Decoherence: Concepts and Examples“, in *Quantum Future*, Lecture Notes in Physics **517**, p. 105, Eds. Ph. Blanchard, A. Jadczyk (Springer, Berlin Heidelberg)  
 Laméhi-Rachti, M., W. Mittig (1976): Phys. Rev. D **14**, 2543  
 Mermin, N. D. (April 1985): „Is the Moon There when Nobody Looks? Reality and the Quantum Theory“, Physics Today, p. 38  
 Mott, N. F. (1929): „The Wave Mechanics of  $\alpha$ -Ray Tracks“, Roy. Soc. Proc. A **124**, 375  
 v. Neumann, J. (1981): *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* (Springer, Berlin Heidelberg)

- Pauli, W.: „Prinzipien der Quantentheorie“, in *Handbuch der Physik* V/1 (Springer, Berlin Heidelberg)
- Schiff, L. I. (1968): *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw Hill, New York), p. 335
- Schrödinger, E. (1935): „Die gegenwärtige Situation der Quantenmechanik“, in K. Baumann, R. U. Sexl, op.cit., S. 98
- Selleri, F. (1983): *Die Debatte um die Quantentheorie* (Vieweg, Wiesbaden)
- Selleri, F. (ed.) (1988): *Quantum Mechanics versus local Realism* (Plenum Press, New York)
- Streater, R. F., Wightman, A. S. (1964): *TCP, Spin and Statistics and all That* (Addison-Wesley, Reading)
- Wigner, E. (1963): „The Problem of Measurement“, *Am. J. Phys.* **31**, 6
- Wigner, E. (1970): „On Hidden Variables and Quantum Mechanical Probabilities“, *Am. J. Physics* **38**, 1005
- Zurek, W. H. (1991): „Decoherence and the transition from Quantum to Classical“, *Phys. Today* **44**, No. 10, 36

## Aufgaben zu Kapitel 20

**20.1** Zeigen Sie, daß der Singulett-Zustand in jeder Basis die Form

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, +\rangle|e, -\rangle - |e, -\rangle|e, +\rangle)$$

hat.

**20.2 (a)** Zeigen Sie die Eigenschaft

$$\text{Sp } AB = \text{Sp } BA .$$

(b) Zeigen Sie:  $\text{Sp } P_a = \langle a|a\rangle$ , wobei  $P_a = |a\rangle\langle a|$  ist.

**20.3** Untersuchen Sie folgendes EPR Experiment. Die beiden Analysatoren seien in Winkel  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  oder  $240^\circ$  orientiert und diese Orientierungen werden unabhängig völlig stochastisch eingestellt.

(a) Was sagt die Bellsche Ungleichung?

(b) Was gibt die Quantentheorie?

(c) Es sei  $N_{\text{equ}}$  ( $N_{\text{opp}}$ ) die mittlere Zahl der Meßergebnisse, bei denen die beiden Analysatoren gleiche (entgegengesetzte) Werte für die Spinkomponenten ergeben. Berechnen Sie  $N_{\text{equ}} - N_{\text{opp}}$

$\alpha$ ) nach der Quantentheorie:

$$N_{\text{equ}} - N_{\text{opp}} = \sum_i \sum_j \langle 0, 0 | (\hat{a}_i \cdot \mathbf{S}_1) (\hat{a}_j \cdot \mathbf{S}_2) | 0, 0 \rangle$$

$\beta$ ) und unter der Annahme verborgener Parameter. Hier sind  $\hat{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , Einheitsvektoren mit Orientierung  $0^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $240^\circ$ .



**20.4** Betrachten Sie ein System mit dem Hamilton-Operator  $H_0$  unter der Einwirkung eines äußeren, zeitabhängigen Feldes  $F(t)$ , so daß der Gesamt-Hamilton-Operator durch

$$H = H_0 + BF(t)$$

gegeben ist.  $B$  ist ein Operator,  $F$  ein klassisches Feld. Lösen Sie die von Neumann-Gleichung mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie unter der Annahme, daß  $F(t \rightarrow \infty)$  verschwindet. Für  $t = -\infty$  hat daher  $\rho$  die übliche Gleichgewichtsform. Wie lautet zur Zeit  $t$  in der ersten Ordnung in  $F$  der Mittelwert für einen Operator  $A$ ?

**20.5** Betrachten Sie einen allgemeinen verschränkten Zustand, (20.13). Zeigen Sie, daß für die beiden Unterräume 1 und 2 zwei orthogonale Basissysteme existieren, so daß

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |1k\rangle |2k\rangle$$

nur durch eine einzige Summe gegeben ist. Finden Sie die Bestimmungsgleichungen für

$$\{|1k\rangle\} \quad \text{und} \quad \{|2k\rangle\}.$$

Man nennt  $\{|1k\rangle\}$  und  $\{|2k\rangle\}$  biorthogonale Basis oder Schmidt-Basis.

E. Schrödinger (1935), Proc. Cambridge Phil. Soc. **31**, 555; E. Schmidt (1907), Math. Annalen **63**, 433 und **64**, 161

# Anhang

## A. Mathematische Hilfsmittel zur Lösung linearer Differentialgleichungen

### A.1 Fourier-Transformation

Sei  $f(t)$  stetig, mit höchstens endlich vielen Unstetigkeitsstellen 1. Art (d. h.  $f(t+0)$  und  $f(t-0)$  existieren) und

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt |f(t)| < \infty .$$

Dann existiert die Fourier-Transformierte

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} f(t) , \quad (\text{A.1})$$

und deren Umkehrung ergibt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \tilde{f}(\omega) = \begin{cases} f(t) & \text{an Stetigkeitsstellen} \\ \frac{1}{2}(f(t+0) + f(t-0)) & \\ \text{an den Unstetigkeitsstellen.} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

### A.2 Delta-Funktion und Distributionen

Dieser Abschnitt soll ein heuristisches Verständnis der  $\delta$ -Funktion und anderer mit ihr zusammenhängender Distributionen vermitteln und die wesentlichen Elemente der zugrundeliegenden mathematischen Theorie andeuten.

Definition einer „Testfunktion“  $F(x), G(x), \dots$ : Alle Ableitungen existieren und verschwinden im Unendlichen stärker als jede Potenz von  $1/|x|$ , z. B.:  $\exp\{-x^2\}$ . Zur heuristischen Einführung der  $\delta$ -Funktion gehen wir aus von (für beliebiges  $F(x)$ )

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega x} \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{i\omega x'} F(x'),$$

und vertauschen die Reihenfolge der Integrationen, ohne die Zulässigkeit dieser Operation zu untersuchen:

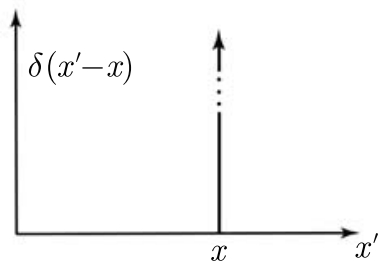
$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' F(x') \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega(x'-x)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx' F(x') \delta(x' - x).$$

Daraus lesen wir ab

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega(x'-x)} = \delta(x' - x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x' \neq x \\ \infty & \text{für } x' = x \end{cases}. \quad (\text{A.3})$$

Diese „Funktion“ von  $x'$  hat also die Eigenschaft, für alle  $x' \neq x$  zu verschwinden und für  $x' = x$  den Wert Unendlich anzunehmen, wie in Abb. A.1 schematisch dargestellt. Sie stellt also für Integrale das Analogon dar zum Kronecker- $\delta$  für Summen

$$\sum_{n'} K_{n'} \delta_{n,n'} = K_n.$$



**Abb. A.1.** Zur  $\delta$ -Funktion, schematische Darstellung zu (A.3)

Die Diracsche  $\delta$ -Funktion ist keine Funktion im üblichen Sinn. Um ihr einen präzisen Sinn zu geben, betrachten wir statt des obigen Integrals (A.3) eines, das existiert. Wir können entweder die Grenzen des Integrals nur bis zu einem endlichen Wert gehen lassen oder eine im Unendlichen abfallende Gewichtsfunktion einführen. Demgemäß definieren wir die durch  $n$  parameterisierte Funktionenfolge

$$\delta_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \exp \left\{ i\omega x - \frac{1}{n} |\omega| \right\} = \frac{1}{\pi} \frac{1/n}{x^2 + (1/n)^2} \quad (\text{A.4a})$$

mit folgenden Eigenschaften:

$$(I) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \delta_n(x) = \begin{cases} \infty & \text{für } x = 0 \\ 0 & \text{für } x \neq 0 \end{cases} \quad (\text{A.4b})$$

$$(II) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-a}^b dx \delta_n(x) G(x) = G(0) . \quad (A.4c)$$

*Beweis von II:*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-an}^{bn} dy \frac{1/\pi}{y^2 + 1} G\left(\frac{y}{n}\right) = G(0) \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1/\pi}{y^2 + 1} = G(0) .$$

Wir definieren daher die  $\delta$ -Funktion (Distribution) durch

$$\int_{-a}^b dx \delta(x) G(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-a}^b dx \delta_n(x) G(x) . \quad (A.5)$$

Diese Definition legt folgende Verallgemeinerung nahe.

Gegeben sei eine Funktionenfolge  $d_n(x)$ , deren Limes für  $n \rightarrow \infty$  nicht notwendigerweise eine Funktion im üblichen Sinn ergibt. Es existiere

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int dx d_n(x) G(x)$$

für jedes  $G$ . Dann definiert man die Distribution  $d(x)$  über

$$\int dx d(x) G(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int dx d_n(x) G(x) . \quad (A.6)$$

Die Verallgemeinerung (A.6) gestattet es, weitere wichtige Definitionen für Distributionen einzuführen.

- i) Definition der Gleichheit zweier Distributionen: Zwei Distributionen sind gleich

$$a(x) = b(x) , \quad (A.7a)$$

wenn  $\int dx a(x) G(x) = \int dx b(x) G(x)$  für jedes  $G(x)$ .

- ii) Definition der Summe zweier Distributionen:

$$c(x) = a(x) + b(x) \quad (A.7b)$$

$c(x)$  ist definiert durch  $c_n(x) = a_n(x) + b_n(x)$ .

- iii) Definition der Multiplikation einer Distribution mit einer Funktion  $F(x)$ :

$$d(x)F(x) \quad \text{ist definiert durch} \quad d_n(x)F(x) . \quad (A.7c)$$

- iv) Definition einer affinen Transformation:

$$d(\alpha x + \beta) \quad \text{ist definiert durch} \quad d_n(\alpha x + \beta) . \quad (A.7d)$$

v) Definition der Ableitung einer Distribution:

$$d'(x) \text{ ist definiert durch } d'_n(x) . \quad (\text{A.7e})$$

Aus diesen Definitionen ergibt sich, daß für Distributionen die gleichen linearen Rechenoperationen gelten wie für gewöhnliche Funktionen. Es ist nicht möglich, auf natürliche Weise das Produkt zweier beliebiger Distributionen zu definieren.

*Eigenschaften der  $\delta$ -Funktion:*

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) F(x) = F(x_0) \quad (\text{A.8})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta'(x) F(x) = -F'(0) \quad (\text{A.9})$$

$$\delta(x) F(x) = \delta(x) F(0) \quad (\text{A.10})$$

$$\delta(xa) = \frac{1}{|a|} \delta(x) . \quad (\text{A.11})$$

**Anmerkung:** Beweis von (A.11):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(xa) F(x) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta_n(xa) F(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta_n(x|a|) F(x) \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{|a|} \int_{-\infty}^{\infty} dy \delta_n(y) F\left(\frac{y}{|a|}\right) = \frac{1}{|a|} F(0) . \end{aligned}$$

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|} \delta(x - x_i) , \quad x_i \text{ einfache Nullstellen von } f . \quad (\text{A.12})$$

Aus (A.10) und (A.11) folgen

$$x\delta(x) = x^2\delta(x) = \dots = 0 \quad (\text{A.13})$$

$$\delta(-x) = \delta(x) . \quad (\text{A.14})$$

*Fourier-Transformierte der  $\delta$ -Funktion:*

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\omega x} \delta(x) = 1 . \quad (\text{A.15})$$

*Dreidimensionale  $\delta$ -Funktion:*

$$\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \delta(x_1 - x'_1)\delta(x_2 - x'_2)\delta(x_3 - x'_3) . \quad (\text{A.16a})$$

*In Kugelkoordinaten:*

$$\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \frac{1}{r^2}\delta(r - r')\delta(\cos\vartheta - \cos\vartheta')\delta(\varphi - \varphi') . \quad (\text{A.16b})$$

*Sprungfunktion (Stufenfunktion):*

$$\begin{aligned} \Theta_n(x) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} nx \\ \Theta'_n &= \delta_n(x) \\ \rightarrow \Theta'(x) &= \delta(x) . \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Andere Folgen, die ebenfalls die  $\delta$ -Funktion repräsentieren:

$$\delta_n(x) = \frac{1}{\pi x} \sin nx = \int_{-n}^n \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \quad (\text{A.18})$$

$$\delta_n(x) = \sqrt{\frac{n^2}{\pi}} e^{-n^2 x} . \quad (\text{A.19})$$

Definiert eine Folge  $d_n(x)$  eine Distribution  $d(x)$ , dann schreibt man dafür auch in symbolischer Form:

$$d(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} d_n(x) .$$

## Integraldarstellungen

Wir beschließen diesen Abschnitt mit der Angabe einiger Integraldarstellungen für  $\delta(x)$  und verwandte Distributionen:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \quad (\text{A.20})$$

$$\Theta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{e^{ikx}}{k - i\varepsilon} . \quad (\text{A.21})$$

Wir definieren noch die Distributionen

$$\delta_+(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dk e^{ikx} \quad (\text{A.22a})$$

$$\delta_{-}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 dk e^{ikx} . \quad (\text{A.22b})$$

Diese können auch in der Gestalt

$$\delta_{\pm}(x) = \mp \frac{1}{2\pi i} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} \quad (\text{A.23})$$

dargestellt werden. Des weiteren gilt

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x) , \quad (\text{A.24})$$

worin  $P$  den Cauchyschen Hauptwert bedeutet,

$$P \int dx \frac{1}{x} G(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \int_{-\infty}^{-\varepsilon} + \int_{\varepsilon}^{\infty} \right) dx \frac{1}{x} G(x) . \quad (\text{A.25})$$

Die Distributionen  $\delta_{\pm}$  haben die Eigenschaften

$$\delta_{\pm}(-x) = \delta_{\mp}(x) \quad (\text{A.26})$$

$$x\delta_{\pm}(x) = \mp \frac{1}{2\pi i} \quad (\text{A.27})$$

$$\delta_{+}(x) + \delta_{-}(x) = \delta(x) \quad (\text{A.28})$$

$$\delta_{+}(x) - \delta_{-}(x) = \frac{i}{\pi} P \frac{1}{x} . \quad (\text{A.29})$$

Weitere Literatur zu den Abschnitten A.1 und A.2:

M. J. Lighthill: *Introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions* (Cambridge University Press, Cambridge 1958)

I. M. Gel'fand, G. E. Shilov: *Generalized Functions* Vol. 1–4 (Academic Press, New York 1968)

### A.3 Greensche Funktionen

Ausgehend von einem linearen Differentialoperator  $D$  und einer Funktion  $f(x)$  stellen wir die lineare inhomogene Differentialgleichung

$$D\psi(x) = f(x) \quad (\text{A.30})$$

für  $\psi(x)$  auf.

Falls als Inhomogenität eine  $\delta$ -Distribution an der Stelle  $x'$  eingesetzt wird, ergibt sich

$$DG(x, x') = \delta(x - x') . \quad (\text{A.31})$$

$G(x, x')$  heißt Greensche Funktion des Differentialoperators  $D$ . Für translationsinvariantes  $D$  ist  $G(x, x') = G(x - x')$ .

Mit Hilfe der Greenschen Funktion ergibt sich als allgemeine Lösung von (A.30)

$$\psi(x) = \psi_0(x) + \int dx' G(x, x') f(x'), \quad (\text{A.32})$$

wobei  $\psi_0(x)$  die allgemeine Lösung der homogenen Differentialgleichung

$$D\psi_0(x) = 0 \quad (\text{A.33})$$

ist. (A.32) enthält eine partikuläre Lösung der inhomogenen Differentialgleichung in Gestalt des zweiten Terms, die nicht an eine spezielle Form der Inhomogenität  $f(x)$  der Differentialgleichung (A.30) gebunden ist. Ein großer Vorzug der Greenschen Funktion besteht darin, daß diese, wenn sie einmal aus (A.31) bestimmt ist, die Berechnung einer partikulären Lösung für beliebige Inhomogenitäten gestattet.

In der Streutheorie benötigen wir die Greensche Funktion der Wellengleichung

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (\text{A.34})$$

Für die Fourier-Transformierte von  $G(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$

$$\tilde{G}(\mathbf{q}) = \int d^3y e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{y}} G(\mathbf{y}) \quad (\text{A.35})$$

ergibt sich aus (A.34)

$$(-q^2 + k^2)\tilde{G}(\mathbf{q}) = 1. \quad (\text{A.36})$$

Aus der Umkehrung von (A.35) und aus (A.36) erhält man zunächst für die Greensche Funktion

$$G(\mathbf{y}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{y}} \frac{1}{-q^2 + k^2}. \quad (\text{A.37})$$

Allerdings existiert das Integral in (A.37) wegen der Pole bei  $\pm k$  nicht ( $k > 0$ ). Um ein wohldefiniertes Integral zu erhalten, müssen wir die Pole infinitesimal von der reellen Achse wegschieben

$$G_{\pm}(\mathbf{x}) = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{q^2 - k^2 \mp i\varepsilon}. \quad (\text{A.38})$$

Im Integranden von  $G_+$  sind die Pole an den Stellen  $q = \pm(k + i\varepsilon/2k)$  und von  $G_-$  an den Stellen  $q = \pm(k - i\varepsilon/2k)$ . Daraus sieht man, daß die Verschiebung der Pole von  $G_+$  im Limes  $\varepsilon \rightarrow 0$  äquivalent der Deformation des Integrationsweges längs der reellen Achse in Abb. 18.2 ist. Es folgt nach Ausführung der Winkelintegrationen



$$G_{\pm}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi^2 i r} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{q e^{iqr}}{q^2 - k^2 \mp i\varepsilon}. \quad (\text{A.39})$$

Da  $r = |\mathbf{x}| > 0$ , kann der Integrationsweg durch einen unendlichen Halbkreis in der oberen Halbebene ergänzt werden, so daß sich mit Hilfe des Residuensatzes

$$G_{\pm}(\mathbf{x}) = -\frac{e^{\pm ikr}}{4\pi r} \quad (\text{A.40})$$

ergibt.  $G_+$  heißt *retardierte Green-Funktion*. Die Lösung (A.32) setzt sich hierfür aus einer freien Lösung der Wellengleichung und einer auslaufenden Kugelwelle zusammen.

$G_-$  heißt *avancierte Green-Funktion*. Die Lösung (A.32) setzt sich dann aus einer freien Lösung der Wellengleichung und einer einlaufenden Kugelwelle zusammen.

## B. Kanonischer und kinetischer Impuls

In diesem Anhang stellen wir einige Formeln aus der klassischen Mechanik geladener Teilchen im elektromagnetischen Feld zusammen.

Zunächst erinnern wir daran, daß die Hamilton-Funktion

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

die klassischen Bewegungsgleichungen (B.3) ergibt. Dazu berechnen wir (man beachte die Summenkonvention!)

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} \left( p_i - \frac{e}{c} A_i(\mathbf{x}, t) \right) \quad (\text{B.2a})$$

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{1}{m} \left( p_j - \frac{e}{c} A_j(\mathbf{x}, t) \right) \left( -\frac{e}{c} A_{j,i} \right) - e\Phi_{,i} \\ &= \dot{x}_j \frac{e}{c} A_{j,i} - e\Phi_{,i} \end{aligned} \quad (\text{B.2b})$$

mit  $f_{,i} \equiv \partial f / \partial x_i$ . Aus (B.2a,b) folgt die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x}_i = \dot{p}_i - \frac{e}{c} A_{i,j} \dot{x}_j - \frac{e}{c} \dot{A}_i = \frac{e}{c} \dot{x}_j A_{j,i} - e\Phi_{,i} - \frac{e}{c} A_{i,j} \dot{x}_j - \frac{e}{c} \dot{A}_i,$$

also

$$m\ddot{x}_i = \left( \frac{e}{c} \dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B} + e\mathbf{E} \right)_i. \quad (\text{B.3})$$

Hier haben wir noch

$$(\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B})_i = \varepsilon_{ijk} \dot{x}_j \varepsilon_{krs} A_{s,r} = \dot{x}_j (A_{j,i} - A_{i,j}) \quad \text{und}$$

$$(\text{rot } \mathbf{A})_k = B_k \quad \text{und} \quad \mathbf{E} = -\text{grad } \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

benützt.

Man nennt  $\mathbf{p}$  den kanonischen Impuls und  $m\dot{\mathbf{x}}$  aus (B.2a) den kinetischen Impuls.

Aus (B.1) und (B.2) erhalten wir die Lagrange-Funktion

$$L = \mathbf{p}\dot{\mathbf{x}} - H = m\dot{\mathbf{x}}^2 + \frac{e}{c} \mathbf{A}\dot{\mathbf{x}} - \frac{m}{2} \dot{\mathbf{x}}^2 - e\Phi$$

$$L = \frac{m}{2} \dot{\mathbf{x}}^2 + \frac{e}{c} \mathbf{A}\dot{\mathbf{x}} - e\Phi . \quad (\text{B.4})$$

Auch über die Lagrange-Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{x}}$$

erhält man mit

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} = m\dot{\mathbf{x}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}, \quad \left( \frac{\partial L}{\partial \mathbf{x}} \right)_i = \frac{e}{c} \dot{x}_j A_{j,i} - e\Phi_{,i} \quad \text{und}$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} \right)_i = m\ddot{x}_i + \frac{e}{c} A_{i,j} \dot{x}_j + \frac{e}{c} \dot{A}_i \quad \text{wieder}$$

$$m\ddot{\mathbf{x}} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B},$$

die Newtonsche Gleichung mit der Lorentz-Kraft.

## C. Algebraische Bestimmung der Bahndrehimpulseigenfunktionen

Wir bestimmen nun die Bahndrehimpulseigenfunktionen algebraisch. Dazu definieren wir

$$x_{\pm} = x \pm iy . \quad (\text{C.1})$$

Es gelten die folgenden Vertauschungsrelationen

$$[L_z, x_{\pm}] = \pm \hbar x_{\pm}, \quad [L_{\pm}, x_{\pm}] = 0, \quad [L_{\pm}, x_{\mp}] = \pm 2\hbar z$$

$$[\mathbf{L}^2, x_{+}] = L_z \hbar x_{+} + \hbar x_{+} L_z + \hbar^2 x_{+} - 2\hbar z L_{+}$$

$$= 2\hbar x_{+} L_z + 2\hbar^2 x_{+} - 2\hbar z L_{+}, \quad (\text{C.2a})$$

wobei

$$\mathbf{L}^2 = L_z^2 + \hbar L_z + L_- L_+ \quad (\text{C.2b})$$

verwendet wurde.

Aus (C.2a) und (C.2b) und den ebenfalls algebraisch gezeigten Relationen (5.14) und (5.15) folgen

$$L_z x_+ |l, l\rangle = x_+ L_z |l, l\rangle + \hbar x_+ |l, l\rangle = \hbar(l+1)x_+ |l, l\rangle \quad \text{und} \quad (\text{C.3a})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 x_+ |l, l\rangle &= \hbar^2 l(l+1)x_+ |l, l\rangle + 2\hbar^2(l+1)x_+ |l, l\rangle \\ &= \hbar^2(l+1)(l+2)x_+ |l, l\rangle . \end{aligned} \quad (\text{C.3b})$$

$x_+$  ist also der Leiteroperator für die Zustände  $|l, l\rangle$ :

$$x_+ |l, l\rangle = N |l+1, l+1\rangle . \quad (\text{C.4})$$

Deshalb können die Drehimpulseigenzustände folgendermaßen dargestellt werden:

$$|l, m\rangle = N' L_-^{l-m} (x_+)^l |0, 0\rangle . \quad (\text{C.5})$$

$N$  und  $N'$  in (C.4) und (C.5) sind Konstanten. Da  $\mathbf{L}|0, 0\rangle = 0$  ist, folgt (vgl. (5.4))

$$\langle \mathbf{x} | U_{\delta\varphi} |0, 0\rangle = \langle U_{\delta\varphi}^{-1} \mathbf{x} |0, 0\rangle = \langle \mathbf{x} |0, 0\rangle ,$$

also hängt

$$\psi_{00}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} |0, 0\rangle \quad (\text{C.6})$$

nicht von den Polarwinkeln  $\vartheta, \varphi$  ab. Die Norm von  $|0, 0\rangle$

$$\langle 0, 0 |0, 0\rangle = \int d\Omega \langle 0, 0 | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} |0, 0\rangle$$

ist 1 für

$$\psi_{00}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} . \quad (\text{C.7})$$

Die Norm des Zustandes  $|l, l\rangle \propto (x_+/r)^l |0, 0\rangle$ , dessen Ortsdarstellung

$$\langle \mathbf{x} | \left( \frac{x_+}{r} \right)^l |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sin^l \vartheta e^{il\varphi}$$

lautet, ergibt sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 \langle 0, 0 | \left( \frac{x_-}{r} \right)^l \left( \frac{x_+}{r} \right)^l | 0, 0 \rangle &= \langle 0, 0 | \left( \frac{x^2 + y^2}{r^2} \right)^l | 0, 0 \rangle = \langle 0, 0 | \left( 1 - \frac{z^2}{r^2} \right)^l | 0, 0 \rangle \\
 &= \langle 0, 0 | \sin^{2l} \vartheta | 0, 0 \rangle \\
 &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \frac{1}{4\pi} \sin^{2l} \vartheta \\
 &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \vartheta) \sin^{2l} \vartheta = I_l
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_l &= \int_0^1 d\eta (1 - \eta^2)^l = \eta (1 - \eta^2)^l \Big|_0^1 + 2l \int_0^1 d\eta \eta (1 - \eta^2)^{l-1} \eta \\
 &= -2l I_l + 2l I_{l-1} .
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_l &= \frac{2l}{2l+1} I_{l-1} = \frac{2l}{2l+1} \frac{2(l-1)}{2(l-1)+1} \dots \frac{2 \times 1}{2+1} I_0 \\
 &= \frac{2l(2l-2) \dots 2}{(2l+1)(2l-1) \dots 3} = \frac{2^{2l} (l!)^2}{(2l+1)!} \\
 I_0 &= 1 .
 \end{aligned}$$

Also ergibt sich

$$\psi_{ll}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi I_l}} \sin^l \vartheta e^{il\varphi} \quad (\text{C.8})$$

und die Definition der Kugelfunktion

$$Y_{ll}(\vartheta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \frac{1}{2^l l!} \sin^l \vartheta e^{il\varphi} . \quad (\text{C.9})$$

$Y_{ll}(\vartheta, \varphi)$  kann auch direkt aus den Gleichungen

$$L_z Y_{ll} = \hbar l Y_{ll} \quad \text{und} \quad L_+ Y_{ll} = 0 = e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{il\varphi} f(\vartheta)$$

gefunden werden. Aus der ersten folgt

$$Y_{ll} = e^{il\varphi} f(\vartheta)$$

und aus der zweiten

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} f(\vartheta) = l \operatorname{ctg} \vartheta f(\vartheta)$$

$$\frac{df}{f} = l \operatorname{ctg} \vartheta d\vartheta$$

$$\log |f| = l \log \sin \vartheta + A$$

$$f = \alpha \sin^l \vartheta \quad \text{q.e.d.}$$

Die übrigen Eigenfunktionen ergeben sich durch Anwenden von  $L_-$ :

$$(L_-)^{l-m} |l, l\rangle = N' |l, m\rangle. \quad (\text{C.10})$$

Zur Bestimmung von  $N'$  gehen wir aus von

$$L_- |l, m\rangle = \hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)} |l, m-1\rangle,$$

daraus folgt

$$\begin{aligned} (L_-)^{l-m} |l, l\rangle &= [2l \times 1 \times (2l-1) \times 2 \dots (l+m+1)(l-m)]^{1/2} \hbar^{l-m} |l, m\rangle \\ &= \left( \frac{(2l)!(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{1/2} \hbar^{l-m} |l, m\rangle \quad \text{und} \end{aligned}$$

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} (L_-/\hbar)^{l-m} Y_{ll}(\vartheta, \varphi). \quad (\text{C.11})$$

Nun wenden wir den Operator  $L_-$  an

$$\begin{aligned} (L_-/\hbar) f(\vartheta) e^{im\varphi} &= e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) f(\vartheta) e^{im\varphi} \\ &= e^{i(m-1)\varphi} (-1) (f'(\vartheta) + m \operatorname{ctg} \vartheta f). \end{aligned}$$

Vergleichen wir dies mit

$$\frac{d}{d \cos \vartheta} (f \sin^m \vartheta) = -(f' + m f \operatorname{ctg} \vartheta) \sin^{m-1} \vartheta,$$

sehen wir

$$(L_-/\hbar) f(\vartheta) e^{im\varphi} = e^{i(m-1)\varphi} \sin^{1-m} \vartheta \frac{d(f \sin^m \vartheta)}{d \cos \vartheta}.$$

Die  $(l-m)$ -fache Anwendung von  $L_-$  ergibt

$$(L_-/\hbar)^{l-m} e^{il\varphi} \sin^l \vartheta = e^{im\varphi} \sin^{-m} \vartheta \frac{d^{l-m} \sin^{2l} \vartheta}{(d \cos \vartheta)^{l-m}} \quad \text{und} \quad (\text{C.12})$$

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{(l+m)!(2l+1)}{(l-m)!4\pi}} \frac{1}{2^l l!} e^{im\varphi} \sin^{-m} \vartheta \frac{d^{l-m} \sin^{2l} \vartheta}{(d \cos \vartheta)^{l-m}} \quad (\text{C.13})$$

$$\begin{aligned} &= (-1)^{l+m} \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{(l+m)!4\pi}} e^{im\varphi} \sin^m \vartheta \frac{d^{l+m} \sin^{2l} \vartheta}{(d \cos \vartheta)^{l+m}}. \\ & \hspace{15em} (\text{C.13}') \end{aligned}$$

Die hier gefundenen Kugelfunktionen stimmen mit der Definition von (5.22) überein und erfüllen:

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}^*(\vartheta, \varphi) . \quad (\text{C.14})$$

Damit ist die algebraische Herleitung der Bahndrehimpulseigenfunktionen abgeschlossen.

**Anmerkung:** Beim Übergang von (C.13) zu der konventionellen Darstellung (C.13') haben wir benützt, daß die assoziierte Legendre-Funktion

$$P_l^m(\eta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \eta^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d\eta^{l+m}} (\eta^2 - 1)^l \quad (\text{C.15})$$

die Identität

$$P_l^{-m} = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m \quad (\text{C.16})$$

erfüllt. Zu deren Herleitung bemerken wir, daß sowohl  $P_l^m$  wie auch  $P_l^{-m}$  für gerades  $m$  Polynome  $l$ . Grades in  $\eta$  sind und für ungerades  $m$  Polynome  $(l-1)$ . Grades sind, multipliziert mit  $\sqrt{1-\eta^2}$ . Des weiteren enthält die Differentialgleichung für  $P_l^m$  den Koeffizienten  $m$  nur quadratisch, deshalb ist  $P_l^{-m}$  ebenfalls Lösung und muß der regulären Ausgangslösung  $P_l^m$  proportional sein. Zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors vergleichen wir die höchsten Potenzen von  $\eta$  in den mit  $(1-\eta^2)^{m/2}$  multiplizierten Ausdrücken von  $P_l^{-m}$  und  $P_l^m$ :

$$(1 - \eta^2)^{m/2} P_l^{-m} = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l-m}(\eta^2 - 1)^l}{d\eta^{l-m}} = \frac{(2l)!}{2^l l! (l+m)!} \eta^{l+m} + \dots \quad \text{und}$$

$$(1 - \eta^2)^{m/2} P_l^m = \frac{(1 - \eta^2)^m}{2^l l!} \frac{d^{l+m}(\eta^2 - 1)^l}{d\eta^{l+m}} = \frac{(2l)!(-1)^m}{2^l l! (l-m)!} \eta^{l+m} + \dots ,$$

woraus sich (C.16) ergibt. par

Zum Abschluß dieses Anhangs bringen wir einen algebraischen Beweis<sup>1</sup> der Ganzzahligkeit von  $l$ , indem wir die Ganzzahligkeit der Eigenwerte von  $L_z$  zeigen. Dazu stellen wir den Orts- und Impulsoperator in der Form

$$\begin{aligned} x_i &= x_0 (a_i + a_i^\dagger) \\ p_i &= -i \frac{\hbar}{x_0} (a_i - a_i^\dagger) \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

dar. Hier ist  $x_0$  eine beliebig gewählte Länge, die im weiteren keine Rolle spielt. Aus den Vertauschungsrelationen für die  $x_i$  und  $p_i$  folgt

$$[a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0 \quad \text{und} \quad [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} . \quad (\text{C.18})$$

<sup>1</sup> Ein anderer algebraischer Beweis ist in F. Schwabl, *Quantum Mechanics*, 4th ed., Springer, Berlin Heidelberg 2007, dargestellt.

Für die  $z$ -Komponente des Drehimpulses findet man

$$L_z = i\hbar(a_1 a_2^\dagger - a_1^\dagger a_2) . \quad (\text{C.19})$$

Durch die Transformation

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 + ia_2) \\ b_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 - ia_2) \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

wird  $L_z$  auf die folgende Normalform transformiert

$$L_z = \hbar \left\{ b_2^\dagger b_2 - b_1^\dagger b_1 \right\} . \quad (\text{C.21})$$

Die neuen Operatoren erfüllen ebenfalls die vom harmonischen Oszillator bekannten Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [b_1, b_1^\dagger] &= [b_2, b_2^\dagger] = 1 \\ [b_1, b_2] &= [b_1, b_2^\dagger] = 0 . \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

Der Operator  $L_z$  ist also als Differenz zweier Teilchenzahloperatoren, die beide nur natürliche Zahlen als Eigenwerte besitzen, dargestellt. Daraus folgt, daß die Eigenwerte von  $L_z$  und damit auch die Werte von  $l$  für die Bahndrehimpulsoperatoren nur ganzzahlig sind.

## D. Tabellen und Periodensystem

### Umrechnungsfaktoren

1 eV	=	$1.60219 \times 10^{-19}$ J
1 N	=	$10^5$ dyn
1 J	=	$1 \times 10^7$ erg
1 C	=	$2.997925 \times 10^9$ esu = $2.997925 \times 10^9 \sqrt{\text{dyn cm}^2}$
1 K	$\hat{=}$	$0.86171 \times 10^{-4}$ eV
1 eV	$\hat{=}$	$2.4180 \times 10^{14}$ Hz $\hat{=}$ $1.2399 \times 10^{-4}$ cm
1 T	=	$10^4$ Gauß (G)
1 Å	=	$10^{-8}$ cm

# Periodensystem

		Element <sup>Z</sup>										Chalko- Halogene			Edelgase	
		Grundzustandskonfiguration														
		Grundzustand <sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>														
		Edelmetalle														
		Alkali- metalle														
		Erd- alkali- metalle														
I	H <sup>1</sup> 1s <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>														He <sup>2</sup> 1s <sup>2</sup> 1S <sub>0</sub>	
II	Li <sup>3</sup> 1s <sup>2</sup> 2s <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>														Ne <sup>10</sup> 2p <sup>6</sup> 1S <sub>0</sub>	
III	Na <sup>11</sup> 3s <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>														Ar <sup>18</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 1S <sub>0</sub>	
IV	K <sup>19</sup> 4s <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>	Sc <sup>21</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sub>2</sub> D <sub>3/2</sub>	Ti <sup>22</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup> <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	V <sup>23</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup> <sub>4</sub> F <sub>3/2</sub>	Cr <sup>24</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup> <sub>7</sub> S <sub>3</sub>	Mn <sup>25</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup> <sub>6</sub> S <sub>5/2</sub>	Fe <sup>26</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup> <sub>5</sub> D <sub>4</sub>	Co <sup>27</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup> <sub>4</sub> F <sub>9/2</sub>	Ni <sup>28</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup> <sub>3</sub> F <sub>4</sub>	Cu <sup>29</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>	Zn <sup>30</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 1S <sub>0</sub>	Ge <sup>32</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sub>3</sub> P <sub>0</sub>	As <sup>33</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup> <sub>4</sub> S <sub>3/2</sub>	Se <sup>34</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup> <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Br <sup>35</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup> <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub>	Kr <sup>36</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 1S <sub>0</sub>
V	Rb <sup>37</sup> 5s <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>	Y <sup>39</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sub>2</sub> D <sub>3/2</sub>	Zr <sup>40</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup> <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	Nb <sup>41</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>4</sup> <sub>6</sub> D <sub>1/2</sub>	Mo <sup>42</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup> <sub>7</sub> S <sub>3</sub>	Tc <sup>43</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup> <sub>6</sub> S <sub>5/2</sub>	Ru <sup>44</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup> <sub>5</sub> F <sub>5</sub>	Rh <sup>45</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>8</sup> <sub>4</sub> F <sub>9/2</sub>	Pd <sup>46</sup> 4d <sup>10</sup> 1S <sub>0</sub>	Ag <sup>47</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>	Cd <sup>48</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 1S <sub>0</sub>	Sn <sup>50</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sub>3</sub> P <sub>0</sub>	Sb <sup>51</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup> <sub>4</sub> S <sub>3/2</sub>	Te <sup>52</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup> <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	I <sup>53</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup> <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub>	Xe <sup>54</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 1S <sub>0</sub>
VI	Cs <sup>55</sup> 6s <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>	La <sup>57</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sub>2</sub> D <sub>3/2</sub>	Hf <sup>72</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>2</sup> <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	Ta <sup>73</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>3</sup> <sub>4</sub> F <sub>3/2</sub>	W <sup>74</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>4</sup> <sub>5</sub> D <sub>0</sub>	Re <sup>75</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>5</sup> <sub>6</sub> S <sub>5/2</sub>	Os <sup>76</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>6</sup> <sub>5</sub> D <sub>4</sub>	Ir <sup>77</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>7</sup> <sub>4</sub> F <sub>9/2</sub>	Pt <sup>78</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>9</sup> <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	Au <sup>79</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>	Hg <sup>80</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 1S <sub>0</sub>	Pb <sup>82</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sub>3</sub> P <sub>0</sub>	Bi <sup>83</sup> 6p <sup>3</sup> <sub>4</sub> S <sub>3/2</sub>	Po <sup>84</sup> 6p <sup>4</sup> <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	At <sup>85</sup> 6p <sup>5</sup> <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub>	Rn <sup>86</sup> 6p <sup>6</sup> 1S <sub>0</sub>
VII	Fr <sup>87</sup> 7s <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub>															
Lanthanoide (Seltene Erden)		La <sup>57</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sub>2</sub> D <sub>3/2</sub>	Ce <sup>58</sup> 6s <sup>2</sup> 5d 4f <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	Pr <sup>59</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup> <sub>4</sub> I <sub>3/2</sub>	Nd <sup>60</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup> <sub>5</sub> I <sub>4</sub>	Pm <sup>61</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup> <sub>6</sub> H <sub>5/2</sub>	Sm <sup>62</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup> <sub>7</sub> F <sub>0</sub>	Eu <sup>63</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> <sub>8</sub> S <sub>7/2</sub>	Gd <sup>64</sup> 6s <sup>2</sup> 5d 4f <sup>7</sup> <sub>9</sub> D <sub>2</sub>	Tb <sup>65</sup> 6s <sup>2</sup> 5d 4f <sup>8</sup> <sub>6</sub> S <sub>7/2</sub>	Dy <sup>66</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup> <sub>1</sub> S <sub>0</sub>	Er <sup>68</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup> <sub>1</sub> S <sub>0</sub>	Tm <sup>69</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup> <sub>2</sub> F <sub>7/2</sub>	Yb <sup>70</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> <sub>1</sub> S <sub>0</sub>	Lu <sup>71</sup> 6s <sup>2</sup> 5d 4f <sup>14</sup> <sub>2</sub> D <sub>3/2</sub>	
Actinoide		Ac <sup>89</sup> 7s <sup>2</sup> 6d <sub>2</sub> D <sub>3/2</sub>	Th <sup>90</sup> 7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup> <sub>5</sub> L <sub>6</sub>	Pa <sup>91</sup> 6d 5f <sup>2</sup> <sub>5</sub> L <sub>6</sub>	U <sup>92</sup> 6d 5f <sup>3</sup> <sub>5</sub> L <sub>6</sub>	Np <sup>93</sup> 5f <sup>5</sup> <sub>8</sub> S <sub>7/2</sub>	Pu <sup>94</sup> 5f <sup>6</sup> <sub>8</sub> S <sub>7/2</sub>	Am <sup>95</sup> 5f <sup>7</sup> <sub>8</sub> S <sub>7/2</sub>	Bk <sup>97</sup> 5f <sup>9</sup> <sub>8</sub> S <sub>7/2</sub>	Cm <sup>96</sup> 6d 5f <sup>7</sup> <sub>8</sub> S <sub>7/2</sub>	Cf <sup>98</sup> 5f <sup>10</sup> <sub>5</sub> F <sub>10</sub>	Fm <sup>100</sup> 5f <sup>12</sup> <sub>5</sub> F <sub>12</sub>	Md <sup>101</sup> 5f <sup>13</sup> <sub>5</sub> F <sub>13</sub>	No <sup>102</sup> 5f <sup>14</sup> <sub>5</sub> F <sub>14</sub>	Lr <sup>103</sup> 6d 5f <sup>14</sup> <sub>5</sub> F <sub>14</sub>	



## Wichtige Konstanten

Größe	Symbol oder Formel		Zahlenwert und Einheit	
	in	in	im	System
	cgs-	SI-	cgs-	SI-
	Darstellung			
Plancksches Wirkungsquantum	{	$h$	$6.6262 \times 10^{-27}$ ergs	$6.6262 \times 10^{-34}$ J s $\hat{=}$ $4.1357 \times 10^{-15}$ eV s
		$\hbar = h/2\pi$	$1.0546 \times 10^{-27}$ ergs	$1.0546 \times 10^{-34}$ J s $\hat{=}$ $6.5822 \times 10^{-16}$ eV s
Elementarladung		$e_0$	$4.80324 \times 10^{-10}$ esu	$1.60219 \times 10^{-19}$ C
Vakuum-Lichtgeschwindigkeit		$c$	$2.997925 \times 10^{10}$ cm s $^{-1}$	$2.997925 \times 10^8$ m s $^{-1}$
Atomare Masseneinheit (amu)		$\frac{1}{12} m_{C^{12}}$	$1.66053 \times 10^{-24}$ g	$1.66053 \times 10^{-27}$ kg $\hat{=}$ $931.5$ MeV
Elektronenruhemasse	{	$m_e$	$9.1096 \times 10^{-28}$ g	$9.1096 \times 10^{-31}$ kg $\hat{=}$ $5.4859 \times 10^{-4}$ amu
-ruheenergie				
Protonenruhemasse	{	$m_p$	$1.6726 \times 10^{-24}$ g	$1.6726 \times 10^{-27}$ kg $\hat{=}$ $1.0072766$ amu
-ruheenergie				
Neutronenruhemasse	{	$m_n$	$1.6749 \times 10^{-24}$ g	$1.6749 \times 10^{-27}$ kg $\hat{=}$ $1.0086652$ amu
-ruheenergie				
Massenverhältnis Proton:Elektron		$m_p/m_e$	$1836.109$	
Massenverhältnis Neutron:Proton		$m_n/m_p$	$1.0013786$	
Spezifische Elektronenladung		$e_0/m_e$	$5.272759 \times 10^{17}$ esu/g	$1.758803 \times 10^{11}$ C/kg
Klassischer Elektronenradius	$\frac{e_0^2}{m_e c^2}$	$r_e$	$2.8179 \times 10^{-13}$ cm	$2.8179 \times 10^{-15}$ m
		$r_e$	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e_0^2}{m_e c^2}$	

Compton-Wellenlänge des Elektrons	$\left\{ \begin{array}{l} h/m_e c \\ \hbar/m_e c \end{array} \right.$	$\lambda_c$ $\lambda_c$	$h/m_e c$ $\hbar/m_e c$	$2.4263 \times 10^{-10}$ cm $3.8616 \times 10^{-11}$ cm	$2.4263 \times 10^{-12}$ m $3.8616 \times 10^{-13}$ m
Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante	$\frac{e_0^2}{\hbar c}$	$\alpha$	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e_0^2}{\hbar c}$	$\frac{1}{137.036}$	
Bohrscher Radius des Wasserstoffgrundzustandes	$\frac{\hbar^2}{m_e e_0^2}$	$a$	$4\pi\epsilon_0 \times \frac{\hbar^2}{m_e e_0^2}$	$5.2918 \times 10^{-9}$ cm	$5.2918 \times 10^{-11}$ m
Rydberg-Konstante (Grund- zustandsenergie des Wasserstoffs)	$\frac{1}{2} m_e c^2 \times \alpha^2$	Ry	$\frac{1}{2} m_e c^2 \times \alpha^2$	$2.1799 \times 10^{-11}$ erg	$2.1799 \times 10^{-18}$ J $\hat{=}$ 13.6058 eV
Bohrsches Magneton	$\frac{e_0 \hbar}{2m_e c}$	$\mu_B$	$\frac{e_0 \hbar}{2m_e}$	$9.2741 \times 10^{-21}$ erg G <sup>-1</sup>	$9.2741 \times 10^{-24}$ J T <sup>-1</sup>
Kernmagneton	$\frac{e_0 \hbar}{2m_p c}$	$\mu_K$	$\frac{e_0 \hbar}{2m_p}$	$5.0509 \times 10^{-24}$ erg G <sup>-1</sup>	$5.0509 \times 10^{-27}$ J T <sup>-1</sup>
Magnetmoment des Elektrons	$\left\{ \right.$	$\mu_e$		$9.2848 \times 10^{-21}$ erg G <sup>-1</sup> $= 1.00115964 \mu_B$	$9.2848 \times 10^{-24}$ J T <sup>-1</sup>
Magnetmoment des Protons	$\left\{ \right.$	$\mu_p$		$1.41062 \times 10^{-23}$ erg G <sup>-1</sup> $= 2.792847 \mu_K$	$1.41062 \times 10^{-26}$ J T <sup>-1</sup>
Gravitationskonstante	$G$	$G$		$6.6732 \times 10^{-8}$ dyn cm <sup>2</sup> g <sup>-2</sup>	$6.6732 \times 10^{-11}$ N m <sup>2</sup> kg <sup>-2</sup>
Standard-Fallbeschleunigung	$g$	$g$		$9.80665 \times 10^2$ cm s <sup>-2</sup>	$9.80665$ m s <sup>-2</sup>
Induktionskonstante		$\mu_0$			$4\pi \times 10^{-7}$ N A <sup>-2</sup> = $1.2566 \times 10^{-6}$ N A <sup>-2</sup>
Influenzkonstante	$\left\{ \right.$	$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$ $1/(4\pi\epsilon_0)$			$8.85418 \times 10^{-12}$ C <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> N <sup>-1</sup> $8.98755 \times 10^9$ N m <sup>2</sup> C <sup>-2</sup>
Boltzmannkonstante		$k_B$		$1.38062 \times 10^{-16}$ erg K <sup>-1</sup>	

# Index

- Abschirmung, 244, 248
- Absorption, 302–315, 347–349
- Actinide, *siehe* Actinoide
- Actinoide, 256
- Adiabatische Näherung, 275–276
- Aharonov-Bohm-Effekt, 151–155, 159
- Airy-Funktionen, 211
- Alpha-Zerfall, 66–70
- Anschlußbedingung, *siehe auch*
  - Stetigkeitsbedingungen, 58, 64, 326
- Antikommutator, 372–374
- Antiquark, 89
- Atomkerne, 326
- Atommodell
  - Rutherford, 9
  - Thomson, 8
- Atomphysik, 9
- Atomradius, 250
- Atomstruktur, 229–260
- Atomtheorie, 8–10, 229–260, 347
- Aufenthaltswahrscheinlichkeit, 91
  - klassische, 55
  - radiale, 131
- Austauschterm, 239, 242, 248, 253, 281, 285
- Austrittsarbeit, 5–6
- Auswahlregeln, 241, 270, 308–310
- Axiome der Quantentheorie, 41, 172–174, 375–377
  
- Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten, 114–118
- Bahndrehimpulsoperator, 109
- Baker-Hausdorff-Identität, 26
- Balmer-Formel, 9
- Balmer-Serie, 133
- Baryon, 235
- Basis, 106
  
- Basissystem, 174, 395
- Bellsche Ungleichung, 397–403
- Besetzungszahloperator, 48
- Bessel-Funktionen, 212, 329–330, 359
  - sphärische, 320–322, 325, 329, 342
- Beugung, 7–8, 359
- Beugungsexperiment, 13
- Bewegungsgleichung, 15, 27, 29, 294, 297
- Bindung, 286
- Bindungszustand, 78, 84, 124–126, 211, 279, 322–323, 368, 371–374
- Bohr-Sommerfeld-Quantisierung, 9, 213
- Bohrsche Postulate, 9
- Bohrscher Radius, 131, 137
- Bohrsches Magneton, 148
- Boltzmann-Konstante, 4
- Born-Oppenheimer-Näherung, 277–291
- Bornsche Näherung, 345–347, 360
- Bose-Einstein-Kondensation, 234
- Bose-Einstein-Statistik, 230
- Bose-Sektor, 365, 373
- Boson, 186, 230–231
- bra, 169
- Breit-Wigner-Funktion, 86, 90, 352
- Brillouin-Wigner-Störungstheorie, 213
  
- Charakteristische Funktion, 37
- Clebsch-Gordan-Koeffizienten, 201–203
- Compton-Effekt, 6–8
- Compton-Wellenlänge, 7, 137
- Cooper-Paare, 70, 156
- Coulomb Eichung, 145, 304
- Coulomb-Barriere, 67, 88
- Coulomb-Potential, 125–126, 346, 361, 369–372
  - gebundene Zustände, 126–140
- Coulomb-Wellenfunktion, 126, 325, 361

- Darwin-Term, 221–224  
 Davisson-Germer-Versuch, 7  
 de Broglie-Wellenlänge, 8  
 Dekohärenz, 392  
 Determinismus, 375–377  
 Deuterium, 69, 191  
 Deuteron, 191  
 Diagonalmatrix, 34  
 Diamagnetismus, 146  
 Dichtematrix, 377–386  
 Dilatationsoperator, 261  
 Dipolmoment, 272–273, 288–291  
 Dipolstrahlung, 242, 307–315  
 Dirac-Darstellung, 297  
 Dirac-Gleichung, 2, 217  
 Dirac-Notation, 167  
 Diracsche  $\delta$ -Funktion, 39, 58, 300–301, 405–410  
 Distribution, 405–410  
 Doppelspalt, 13  
 Drehimpuls, 109–118  
 – algebraische Behandlung, 413–418  
 Drehimpulsaddition, 195–203  
 Drehimpulsquantenzahl, 128, 370  
 Drehimpulsquantisierung, 10, 112  
 Drehimpulsvertauschungsrelationen, 109  
 Drehimpulszustände, 115–118, 339, 413–418  
 Drehung im Ortsraum, 109–112  
 Drehung im Spinraum, 383  
 Dualität, 7  
 Durchgangsamplitude, 85  
 Durchlässigkeitskoeffizient, 66  
  
 Ehrenfestsche Adiabatenhypothese, 9  
 Ehrenfestsches Theorem, 29–31, 60  
 Eichtransformation, 149  
 Eichung, transversale, 304  
 Eigenfunktion, 34, 50–57, 76–77  
 – gemeinsame, 104–107  
 – radiale, 341  
 Eigenwert, 364–366, 378–386  
 – physikalische Bedeutung, 36–42  
 Eigenwertgleichung, 32–36  
 Eigenzustand, 36, 50, 364–366  
 Einheitsoperator, 24  
 Einstein-Podolsky-Rosen-Argument, 397–403  
  
 Eisengruppe, 256  
 Elektrische Dipolübergänge, 307, 308, 312  
 Elektrische Quadrupolübergänge, 312  
 Elektrische Stromdichte, 303  
 Elektrodynamik, 2, 10  
 Elektromagnetische Übergänge, 307–308  
 Elektron, 5–8, 231  
 Elektron-Elektron-Wechselwirkung, 238–242  
 Elektronen im Magnetfeld, 156–157, 179–183  
 Elektronenemission, 5, 66, 70  
 Elementarladung, 8  
 Elementarteilchen, 89, 230  
 Energie-Zeit-Unschärfe, 101–104  
 Energiedichte, 5  
 Energieeigenwert, 39, 71  
 Energieeigenzustand, 51  
 Energiemessung, 102–103  
 Energieniveau, 8–10, 364  
 Energiestromdichte, 5  
 Energieunschärfe, 101–104, 301  
 Entartung, 34, 133, 201, 324  
 Entwicklung nach Eigenfunktionen, 35–36, 165  
 EPR-Argument, 397–403  
 erg, 2  
 Erhaltungssätze, 178  
 Erwartungswert, 29, 379, 381, 385  
 Erzeugungsoperator, 51, 303–306  
  
 Feinstruktur, 138, 217–227  
 Feinstrukturaufspaltung, 221–224  
 Feinstrukturkonstante, 218  
 Feld, elektromagnetisches, 412–413  
 Fermi-Dirac-Statistik, 230  
 Fermi-Energie, 234  
 Fermi-Impuls, 234  
 Fermi-Kugel, 233  
 Fermi-Sektor, 365, 373  
 Fermion, 186, 230, 325  
 Flußquantisierung, 155–156  
 Fourier-Transformation, 405  
 Franck-Hertz-Versuch, 9–10  
 Funktion, charakteristische, 37  
 Funktionalableitung, 245

- Gauß-Verteilung, 18  
 Gaußscher Integralsatz, 16, 32  
 Gaußsches Integral, 17  
 Geiger-Nutall-Regel, 69  
 Gesamtdrehimpuls, 195  
 Gesamtheit  
 – gemischte, 377–386  
 – reine, 377–386  
 Gesamtspin, 225  
 Gluonen, 231  
 Goldene Regel, 299–302  
 Greensche Funktion, 335–336, 410–412  
 – avancierte, 412  
 – retardierte, 335, 412  
 Grundzustand, 50, 233, 257, 363–364  
 Grundzustandsenergie, 54, 363  
 Gruppengeschwindigkeit, 18, 43  
 Gyromagnetisches Verhältnis, 185
- Hadronen, 89–90, 230  
 Halbwertsbreite, 19  
 Halbwertszeit, 69  
 Hamilton-Funktion, 27, 47  
 Hamilton-Operator, 27, 47, 302, 363  
 Hankel-Funktionen, sphärische,  
 321–322  
 Hartree-Fock-Näherung, 244, 247–249  
 Hartree-Näherung, 244–246  
 Hauptquantenzahl, 128, 370  
 Heisenberg-Darstellung, 176–179,  
 293–295, 382  
 Heisenberg-Mikroskop, 21–22, 376–377  
 Heisenberg-Operator, 294–295  
 Heisenbergsche Bewegungsgleichung,  
 294  
 Heisenbergsche Unschärferelation, 100  
 Heitler-London-Methode, 283–286  
 Helium, 235–243  
 Helizität, 310  
 Hermite-Polynome, 47, 52–53  
 Hermitizität, 26  
 Hertzscher Dipol, 9  
 Hohlraumstrahlung, 3–5  
 Homöopolare Bindung, 285  
 Hundsche Regeln, 254, 257–260  
 Hyperfeinstruktur, 138, 224–227  
 Hyperfeinwechselwirkung, 225  
 $H_2$ -Molekül, 280–281  
 $H_2$ -Molekül, 282–286
- Identische Teilchen, 229–235  
 Impuls, 19–27  
 – kanonischer, 149, 412–413  
 – kinetischer, 149, 412–413  
 Impulsdarstellung, 173  
 Impulseigenfunktionen, 39, 164  
 Impulsmittelwert, 21–23  
 Impulsoperator, 23, 25  
 Impulsunschärfe, 21, 43  
 Indeterminismus, 376, 398  
 Integraldarstellung, 409–410  
 Interferenz, 7, 14–15, 43, 83, 359  
 Interferenzstrom, 344  
 Interferenzterm, 14, 342, 385  
 Ionische Bindung, 286  
 Ionisierungsenergie, 236, 246, 249  
 Ionisierungspotential, 256
- j-j*-Kopplung, 260  
 Josephson-Effekt, 70, 154  
 Jost-Funktionen, 353, 356
- kanonische Variable, 25  
 – Vertauschungsrelation, 25  
 Kastenpotential, sphärisch symmetri-  
 sches, 319, 323, 353  
 Kathodenstrahl, 8  
 Kausalität, 375  
 Kepler-Bahnen, 138, 139  
 Kern, 67, 326  
 Kernkräfte, 67  
 Kernmagneton, 191  
 Kernphysik, 89, 319  
 Kernspin, 224  
 ket, 169  
 Knoten, 53, 80  
 Knotenzahl, 74–75, 325  
 Kohärenter Zustand, 56–57  
 Kombinationsprinzip, Ritzsches, 133  
 Kommutator, 24, 30, 48, 364  
 Konfiguration, 255  
 Konjugation, 77  
 Kontinuierliches Spektrum, 9, 39–41  
 Kontinuitätsgleichung, 31  
 Kontinuumszustand, 44, 326, 366  
 Korrespondenzprinzip, 26–29  
 Kovalente Bindung, 286  
 Kronecker-Symbol, 39, 406  
 Kugel, harte, 349–350, 358–360

- Kugelfunktionen, 115–117, 327–330, 340–343, 415–418  
 Kugelwelle, 326, 335, 341, 412  
  
 Laborsystem, 359–361  
 Lagrange-Funktion, 413  
 Laguerre-Polynome, 129  
 – zugeordnete, 129–130  
 Lamb-Verschiebung, 138, 224  
 Landé-Faktor, 190, 269  
 Landau-Diamagnetismus, 147  
 Landau-Niveaus, 157  
 Lanthanide, *siehe* Lanthanoide  
 Lanthanoide, 256  
 Larmor-Energie, 396  
 Larmor-Frequenz, 147  
 Lebensdauer, 68, 89, 104, 307, 313  
 Legendre-Funktionen, assoziierte, 116  
 Legendre-Polynome, 116–118, 328  
 Leiteroperatoren, 363, 414–418  
 Lenzscher Vektor, 134  
 Lepton, 230  
 Levinson-Theorem, 356  
 Lorentz-Kraft, 413  
 Lorentz-Kurve, 83, 86  
 LS-Kopplung, 217, 219–220, 239–242, 257–260  
 Lyman-Serie, 133  
 $L^2$ -Raum, 23  
  
 Magnetfeld, inhomogenes, 10–11, 387–397  
 Magnetische Dipolübergänge, 312  
 Magnetisches Moment, 10, 148, 190, 224, 386  
 Masse, reduzierte, 360  
 Matrix, hermitesche, 34, 161  
 Matrixdarstellung, 365, 373, 385  
 Matricelement, 294  
 Matrizenmechanik, 9  
 Mechanik, klassische, 30, 376, 388, 412  
 Mehrteilchensysteme, 28, 175–176, 229–260  
 Meson, 235  
 Meßgröße, 28, 34  
 Meßprozeß, 39, 375, 386  
 Messung, ideale, 39, 41, 376, 388  
 Metallische Bindung, 286  
 Millikan-Versuch, 8  
  
 Mittelwert *siehe* auch Erwartungswert, 18, 28, 41, 172, 375  
 Molekül-Bahn-Theorie, 283  
 Moleküle, 275–291  
 Momente einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, 37  
 Multiplett, 202  
 Multipolübergänge, 307–308  
 Myon, 231, 310  
  
 Von-Neumann-Gleichung, 382–386  
 Neumann-Funktionen, sphärische, 321  
 Neumann-Reihe, 298  
 Neutron, 325  
 Nichtkommutativität, 376  
 Niederenergie-Streuung, 349, 355–358  
 Normierbarkeit, 33, 44, 71, 322, 374  
 Normierung, 15, 365–366, 389  
 – zeitliche Unabhängigkeit, 31  
 Normierungsvolumen, 44  
 Nukleon, 326  
 Nulloperator, 24  
 Nullpunktschwankungen, 54, 224  
 Nullpunktsenergie, 54–55  
  
 Observable, 28, 34, 41, 375–377  
 Operator, 23–26, 51, 169–171  
 – adjungierter, 25, 171  
 – Dipol, 308  
 – Erzeugungs-, 303  
 – Heisenbergbild, 294  
 – hermitescher, 26, 41, 375, 380  
 – linearer, 23–26  
 – Matrixdarstellung, 161, 164  
 – Schrödingerbild, 294  
 – selbstadjungierter, 26  
 – unitärer, 373  
 – Wechselwirkungsbild, 297  
 Operatoren, kommutierende, 104–107  
 Orbital, 118, 254–256  
 Orthogonalitätsrelation, 35, 39, 53, 328–329  
 Orthohelium, 237  
 Orthonormalsystem, vollständiges, 35, 44, 170  
 Orts-Impuls-Unschärfe, 100  
 Ortsbestimmung, 21–23  
 Ortsdarstellung, 173, 414  
 Ortseigenfunktion, 40, 164

- Ortsmittelwert, 18  
 Ortsunschärfe, 18, 43  
 Oszillator, harmonischer eindimensionaler, 4, 47–57, 363, 367, 369
- Palladiumgruppe, 256  
 Parahelium, 237  
 Paramagnetismus, 146  
 Parameter, verborgener, 389–403  
 Parität, 76  
 Paritätsoperator, 76, 118  
 Parsevalsche Gleichung, 20  
 Partialwellen, 339–343  
 Partialwellenamplitude, 340–343  
 Paschen-Back-Effekt, 264, 270  
 Pauli-Gleichung, 192, 387  
 Pauli-Paramagnetismus, 147  
 Pauli-Spinmatrizen, 188–189, 383  
 Pauli-Spinor, 192  
 Pauli-Verbot, 231  
 Periodensystem, 254–256, 419  
 Periodische Störung, 301–302  
 Permutation, 229–231  
 Phase, 42  
 Phasenfaktor, 42–44  
 Phasengeschwindigkeit, 18  
 Phasenverschiebung, 86, 327, 339–343  
 Photoelektrischer Effekt, 5–6  
 Photon, 5–8, 231, 306  
 – Erzeugungsoperator, 305  
 – Vakuumzustand, 305  
 – Vernichtungsoperator, 305  
 Plancksche Konstante, 2  
 Plancksches Strahlungsgesetz, 4  
 Platingruppe, 256  
 Plötzliche Parameteränderung, 295–296  
 Poisson-Gleichung, 251  
 Poisson-Klammer, 30–31  
 Polardiagramm, 118  
 Polarisation, 4, 304, 309–310, 385–386, 388  
 Polarisierbarkeit, 271, 290  
 Pole  
 – der Durchgangsamplitude, 85  
 – des Transmissionskoeffizienten, 83  
 Potential  
 – abgeschirmtes, 244, 248  
 – abstoßendes, 327, 350, 358  
 – anziehendes, 327, 357  
 – komplexes, 349  
 – kurzreichweitiges, 319, 326, 349–350, 352, 356  
 – langreichweitiges, 338  
 – negatives, 327  
 – reflexionsfreies, 81, 366–372  
 – rotationssymmetrisches, 293, 319, 326  
 Potentialbarriere, 63–66  
 Potentialberg, 67  
 Potentialschwelle, 63–66  
 Potentialstreuung, 341, 360  
 Potentialstufe, 57–63  
 – unendlich hohe, 63  
 Potentialtopf  
 – eindimensionaler, 47, 70–75, 81–92, 323  
 – sphärischer, 322–323, 326–327, 351–354  
 – unendlich tiefer, 75, 325  
 Produkt, direktes, 175–176, 380  
 Projektionsoperator, 170–171, 380  
 Proton, 325
- Quadratintegrale Funktionen, 23  
 Quadrupolübergänge, 240, 307, 312  
 Quanteninformationsverarbeitung, 399  
 Quantentheorie, supersymmetrische, 363–374  
 Quantenzahl, radiale, 128, 325  
 Quantisierung, 5, 9, 303–306  
 Quark, 89, 230, 235  
 Quasiklassische Näherung, 210–213, 387–397  
 $Q$ -Wert, 70
- radiale Wellenfunktion, 123, 131, 319  
 Ramsauer-Effekt, 356  
 Randbedingung, 4, 63, 75  
 Raum, linearer, 167  
 Raumquantisierung, 10–11  
 Rayleigh-Jeans-Gesetz, 3  
 Reaktionsquerschnitt, 347  
 Reduktion der Wellenfunktion (des Wellenpakets), 107, 390  
 Reduzierte Masse, 138, 140, 243, 287  
 Reflexion, 60, 62, 359  
 Reflexionsamplitude, 62



- Reflexionskoeffizient, 60, 82  
 Reichweite, effektive, 356  
 Relativistische Korrekturen, 217–227  
 Relativitätstheorie, spezielle, 2, 6, 375, 398  
 Relativkoordinaten, 140, 287  
 Resonanz, 81–92, 338, 351–354  
 Resonanzbedingung, 351  
 Resonanzenergie, 85, 90  
 Resonanzstreuung, 351–354  
 retardierte Green-Funktion, 335  
 Riemannsches Blatt, 85, 353  
 Ritzsches Variationsprinzip, 209, 242, 245  
 Röntgen-Strahlen, 6–8  
 Rotationen, 275, 286–288  
 Rotationsinvarianz, 340  
 Russel-Saunders-Kopplung, 259  
 Rutherford Formel, 346  
 Rydberg-Atome, 244, 310  
 Rydberg-Konstante, 9  
 Rydberg-Ritzsches Kombinationsprinzip, 9, 133  
 Rydberg-Zustände, 244, 310  
  
 Schalenmodell des Kerns, 325  
 Schalenstruktur des Atoms, 254–256  
 Schattenstreuung, 348, 359  
 Schrödinger-Darstellung, 176–179, 293–295, 382  
 Schrödinger-Gleichung, 1, 15–16, 26–29, 41, 77–81  
 – für Mehrteilchensysteme, 28  
 – freie, 15–16, 335  
 – im elektromagnetischen Feld, 145  
 – in Impulsdarstellung, 173  
 – mit Potential, 27  
 – radiale, 123–124, 287, 319, 322, 369  
 – zeitabhängige, 16  
 – zeitunabhängige, 33  
 Schrödinger-Katze, 392  
 Schwankungsquadrat, 18, 54  
 Schwarzsche Ungleichung, 99  
 Schwerfeld, 387  
 Schwerpunkt eines Wellenpaketes, 88  
 Schwerpunktsystem, 243, 287, 359–360  
 Schwingung, harmonische, 367  
 Selbstkonsistente Felder, 244–249  
 Seltene Erden, 256  
  
 Separation, 32, 115, 123, 141  
 Singulettzustand, 197, 237, 398, 400  
 Skalarprodukt, 23–26, 168–169  
 Slater-Determinante, 232, 247  
*S*-Matrix, 341, 354  
 Soliton, 81, 367  
 Spektralserien, 133  
 Spektroskopische Symbole, 221, 240  
 Spektrum, 8, 40, 80–81  
 Spezifische Wärme, 288  
 Spiegelungsoperator, 76  
 Spiegelungssymmetrie, 71, 76–77  
 Spin, 11, 185–193, 373, 383–386  
 Spin-Bahn-Wechselwirkung, 217, 219–220, 240–242, 257–260, 326  
 Spin-Statistik-Theorem, 230  
 Spinor, 189–190, 383–386  
 Spontane Emission, 306–307  
 Sprungfunktion, 368, 409  
 Spur, 378  
 SQUID, 154–155  
 Stark-Effekt, 263, 270–273  
 Stationarität der Phase, 42, 88  
 Stern-Gerlach-Experiment, 10–11, 185–186, 386–397  
 Stetigkeitsbedingungen, 60, 64, 71–73, 323, 325, 349  
 Stoßparameter, 343, 346  
 Störstelle, abgeschirmte, 70  
 Störungstheorie  
 – Brillouin-Wigner, 213  
 – für entartete Zustände, 208–209  
 – nicht entartete, 206–207  
 – Rayleigh-Schrödinger, 205–209  
 – zeitabhängige, 296–302  
 – zeitunabhängige, 205–209  
 Strahlungsfeld, 302–315  
 – Hamilton-Operator, 302, 305  
 – Quantisierung, 303–306  
 – Wechselwirkungs-Hamilton-Operator, 304, 305  
 Strahlungsgesetz, 4  
 Strahlungskorrekturen, 224  
 Streuamplitude, 86, 336, 340–343  
 Streulänge, 357–358  
 Streulösung, 81  
 Streuquerschnitt  
 – differentieller, 338, 342, 353, 359  
 – elastischer, 343, 347–348



- inelastischer, 347–348
- klassischer, 350, 359
- totaler, 89, 339, 342, 348
- Streutheorie, 333–361, 411
- Streuung
  - elastische, 343, 347–348
  - inelastische, 347–349
- Streuzustand, 81–83, 334–338, 368
- Stromdichte, 16, 303, 306, 338
- Sudden Approximation, 295–296
- Super-Auswahlregel, 393
- Superposition, lineare, 14, 16–19, 44, 385
- Superpositionsprinzip, 15
- Supersymmetrischer Partner, 364, 366–372
- Supraleitung, 155–156
- SUSY-Transformation, 373–374
- s-Welle, 327, 350, 353–358
- Symmetrie, 230
- Symmetrieeigenschaften, 76–77
- Symmetrisierung, 229
  
- Taylor-Entwicklung, 112
- Teilchen, klassisches, 2, 18
- Teilchenbegriff, 7–8
- Teilchendichte, 234
- Teilchenfluß, 61, 347
- Teilchenstromdichte, 303
- Teilchenzahlerhaltung, 61, 347
- Termschema, 133
- Testfunktion, 405
- Theorem, optisches, 343–345
- Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung, 253–254
- Thomas-Fermi-Näherung, 249–254
- Thomas-Präzession, 219
- Transformationsmatrix, unitäre, 162
- Translation, 112, 178, 275
- Transmission, 65
- Transmissionsamplitude, 62, 65
- Transmissionskoeffizient, 60, 80, 83, 86
  - analytische Eigenschaften, 83–87
- Tripletzustand, 197, 237
- Tunneleffekt, 63–70
- Tunnelwahrscheinlichkeit, 67
  
- Übergangsamplituden, 298, 395
- Übergangselemente, 255
- Übergangsmatrixelement, 302
- Übergangsmetalle, 255
- Übergangsrate, 300
- Übergangsrate, 302
- Übergangswahrscheinlichkeit, 298, 395
- Überlappung, 388
- Überlappungsintegral, 280
- Ultraviolettkatastrophe, 4
- Umgebung, 390–393
- Umkehrpunkte, klassische, 67, 211
- Umkehrradius, klassischer, 343
- Unschärfe, 2
- Unschärfeprodukt, 54
- Unschärferelation, 9, 21–23, 99–107, 376, 398
- Unstetigkeitsstelle, 58
  
- Van-der-Waals-Kraft, 286, 288–291
- Variationsprinzip, 209, 242–243, 245
- Vektorraum, dualer, 168
- Verborgener Parameter, 397–403
- Verbreiterung, 19, 44
- Vernichtungsoperator, 51, 305
- Verschränkung, 399
- Vertauschungsrelationen, 30, 48, 372–374, 413–418
- Verweilzeit, 88
- Vibrationen, 275, 286–288
- Vielteilchensysteme, 175–176, 229–260
- Viererimpuls, 6
- Viererskalarprodukt, 7
- Vierervektor, 6
- Virialsatz, 222, 261
- Virialtheorem, 261
- Vollständiger Satz von Observablen, *siehe* Vollständiger Satz von Operatoren
- Vollständiger Satz von Operatoren, 106
- Vollständigkeitsrelation, 35, 39, 53, 330
- Von-Neumann-Gleichung, 382–386
  
- Wahrscheinlichkeit, 14–26, 28, 37
- Wahrscheinlichkeitsdichte, 14–15, 31, 41, 61, 343
  - im Impulsraum, 20, 40
  - im Ortsraum, 41
  - radiale, 132
- Wahrscheinlichkeitsinterpretation, 13–15, 397

- Wahrscheinlichkeitsstromdichte, 31, 60  
 Wahrscheinlichkeitstheoretische  
   Begriffe, 36–38  
 Wahrscheinlichkeitsverteilung, 14–26  
 Wasserstoffatom, 9, 131–140  
 Wasserstoffbrücke, 286  
 Wasserstoffmolekül, 282–286  
 Wechselwirkung  
   – Dipol, 289  
   – Elektron-Elektron, 238  
   – elektroschwache, 230  
   – mit dem Strahlungsfeld, 302–315  
   – retardierte, 290–291  
   – starke, 230  
   – Van-der-Waals, 286, 288–291  
 Wechselwirkungsdarstellung, 179, 297  
 Welle  
   – ebene, 13, 16–19, 39, 322, 327–330, 340  
   – elektromagnetische, 2  
 Welleneigenschaften, 7–8, 13  
 Wellenfunktion, 13–15, 28, 40, 84  
   – asymptotische, 321, 336–338, 340–343  
 Wellengleichung, 411–412  
 Wellenlänge, 6–8  
 Wellenpaket, 17–19, 42–44, 81, 88–92, 333–338, 387  
   – Gaußsches, 17, 20, 44, 57  
   – in Resonanznähe, 88–92  
 Wellenzahl, 59  
 Wiensches Gesetz, 4  
 Wigner-3j-Symbol, 202  
 Wilson-Kammer, 8  
 Wirkungsquerschnitt, 338–339  
 WKB-Methode, 67, 210–213, 387  
  
 Yukawa-Potential, 346  
  
 Zahlen, magische, 326  
 Zeeman-Effekt, 185, 263–273  
   – anomaler, 148, 264  
   – normaler, 147–149  
 Zeitabhängige Störungstheorie, 296–302  
 Zeitentwicklung, 28, 41, 293–295  
 Zeitentwicklungsoperator, 294  
 Zeitordnungsoperator, 295  
 Zentralpotential, 121–142, 319–330  
 Zentrifugalpotential, 124, 343  
 Zerfallsrate, 91  
 Zerfallswahrscheinlichkeit, 68  
 Zitterbewegung, 221  
 Zufallsvariable, 36  
 Zusammengesetzte Teilchen, 235  
 Zustand, 41  
   – angeregter, 50, 74, 369  
   – antisymmetrischer, 230–231  
   – gebundener, 70, 279, 285–286, 323  
   – gemischter, 379–386  
   – gerader, 73  
   – Heisenberg, 177, 294  
   – Kohärenter, 56  
   – kohärenter, 57  
   – makroskopisch unterscheidbar, 390–397  
   – metastabiler, 241, 390  
   – mit minimaler Unschärfe, 101  
   – reiner, 378  
   – Schrödinger, 176, 293  
   – stationärer, 9, 33, 51, 81, 334–338, 341, 370, 387, 395  
   – symmetrischer, 230–231  
   – ungerader, 323  
   – Vakuum, 305  
   – virtueller, 352  
 Zustandsdichte, 300  
 Zustandsvektor, 166–171  
 Zwei-Körper-System, 138, 140  
 Zyklotronfrequenz, 157  
   – in Halbleitern, 268