

Quantenmechanik I

ETH Zürich - Wintersemester 2002/2003

Manfred Sigrist, HPZ G13 (Tel: 3-2584,
Email: sigrist@itp.phys.ethz.ch)

Literatur:

- *G. Baym: *Lectures on Quantum Mechanics*, Benjamin Cummings
- *F. Schwabl: *Quantummechanik*, Springer
- *F. Schwabl: *Quantummechanik für Fortgeschrittene*, Springer
- F. Scheck: *Theoretische Physik 2: Nichtrelativistische Quantenmechanik*, Springer
- W. Nolting: *Grundkurs: Theoretische Physik, 5.1 & 5.2 Quantenmechanik*
- A. Messiah: *Quantenmechanik I & II*, de Gruyter
- E. Merzbacher: *Quantum Mechanics*, Wiley
- P.P. Feynman: *The Feynman Lecture Notes*, Leighton & Sands
- G. Gravert: *Quantenmechanik*, Akademische Verlagsgesellschaft
- *L.D. Landau u. E.M. Lifschitz: *Quantenmechanik III*, Harri Deutsch
- L.I. Schiff: *Quantummechanics*, McGraw-Hill
- U. Scherz: *Quantenmechanik*, Teubner Studienbücher
- J*.D. Bjorken und S.D. Drell: *Relativistische Quantenmechanik*, B.I. Hochschultaschenbücher
- J.J. Sakurai: *Advanced Quantum Mechanics*, Addison Wesley

Inhaltsverzeichnis

1	Meilensteine und Wegweiser der frühen Quantenmechanik	4
1.1	Plancksches Strahlungsgesetz (1900)	4
1.2	Photoelektrischer Effekt - Licht als Teilchen (1905)	5
1.3	Atomspektren - Bohrs Quantenhypothese (1913)	7
1.4	Bohr-Sommerfeld-Quantisierung	8
1.5	Teilchen-Wellen Dualität	9
1.6	Heisenbergsche Unschärferelation	10
2	Schrödinger'sche Quantenmechanik	12
2.1	Wellenfunktion und Schrödingergleichung	12
2.2	Propagation der Wellenfunktion eines freien Teilchens	15
2.3	Verallgemeinerte Schrödinger-Gleichung	17
2.4	Postulate der Quantenmechanik	18
2.5	Einfaches Beispiel: Unendlich tiefer Potentialtopf	18
3	Allgemeine Formulierung der Quantenmechanik	21
3.1	Der Hilbert-Raum	21
3.2	Lineare Operatoren	24
3.3	Dichtematrix quantenmechanischer Systeme	26
3.4	Postulate der Quantenmechanik	27
3.5	Unschärferelationen und Bewegungsgleichung für Operatoren	28
3.6	Pfadintegral-Formulierung	29
4	Quantenmechanik in einer räumlichen Dimension	34
4.1	Der harmonische Oszillator	34
4.2	Potentialstufe	37
4.3	Potentialbarriere	39
4.4	Potentialtopf	41
4.5	Periodische Potentiale	45
4.6	Transfer-Matrix und ungeordnete Potentiale	47
5	Zentralpotentiale und der Drehimpuls	51
5.1	Zentralpotentiale	51
5.2	Der Drehimpuls	52
5.3	Gebundene Zustände in endlichen Potentialtöpfen	57
5.4	Sphärischer Kastenpotentialtopf	58
5.5	Wasserstoff-Atom	59
5.6	Magnetisches Moment	63

6	Elastische Streuung an Potentialien	65
6.1	Potentialstreuung	65
6.2	Partialwellen-Entwicklung	67
6.3	Born'sche Näherung	70
6.4	Streuung an der harten Kugel	71
6.5	Streuoresonanzen	73
6.6	Coulomb-Streuung	75
7	Symmetrien und Erhaltungsgrößen	77
7.1	Kontinuierliche unitäre Transformationen	77
7.2	Diskrete Transformationen: Parität und Zeitumkehr	80
7.3	Eichtransformation	82
8	Der Spin	84
8.1	Stern-Gerlach Experiment	84
8.2	Spin-Operator und Observable	85
8.3	Der Spinorzustand	87
8.4	Symmetrie-Eigenschaften des Spinorzustandes	88
8.5	Spin-Präzession	90
9	Addition von Drehimpulsen	94
9.1	Zwei Spin-1/2-Freiheitsgrade	94
9.2	Allgemeiner Fall zweier Drehimpulse	96
9.3	Tensor-Operatoren und Wigner-Eckart-Theorem	99
10	Näherungsverfahren für stationäre Zustände	102
10.1	Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie	102
10.2	Störungsrechnung für entartete Zustände	106
10.3	Brillouin-Wigner Störungstheorie	108
10.4	Variationsnäherung für den Grundzustand	109
10.5	Die WKB-Methode - Die quasiklassische Näherung	110

Kapitel 1

Meilensteine und Wegweiser der frühen Quantenmechanik

Gegen Ende des 19. und anfangs des 20. Jahrhunderts wurde immer klarer, dass die klassische Mechanik und Elektrodynamik unzureichend waren, um gewisse Phänomene und Eigenschaften von Materie und elektromagnetischer Strahlung zu verstehen. Wesentlich waren dabei Beispiele wie die spektrale Verteilung der Hohlraumstrahlung, die Photo-Emission von Elektronen aus Metallen und die diskreten Atomspektren. Eine Erweiterung des Weltbildes schien unausweichlich und führte dann während der ersten 30 Jahre des 20. Jahrhunderts zu einer grundlegenden Revolution des physikalischen Weltbildes. In diesem Kapitel werden wir eine kurze Übersicht über einige der wichtigsten frühen Ereignisse und Entdeckungen geben.

1.1 Plancksches Strahlungsgesetz (1900)

In der klassischen Elektrodynamik finden wir für die Energiedichte $u(\omega, T)$ der elektromagnetischen Strahlung in einem Hohlraum (d.h. die Anzahl Moden $u(\omega, T)d\omega$ im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$), dessen Wände die Temperatur T haben,

$$u(\omega, T) = \frac{\bar{\varepsilon}}{\pi^2 c^3} \omega^2, \quad (1.1)$$

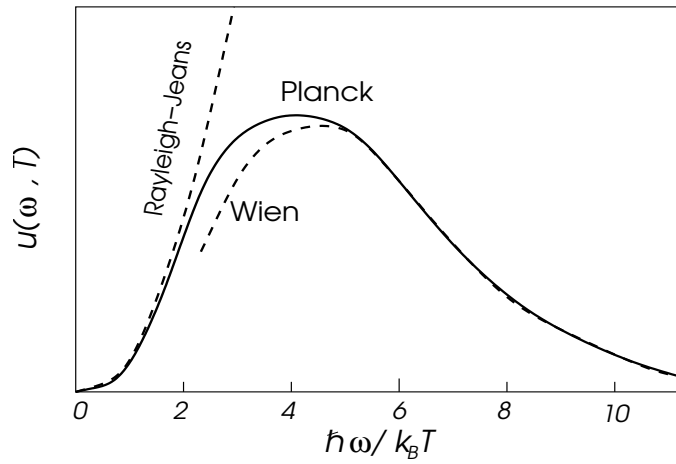
wobei $\bar{\varepsilon}$ die mittlere Energie pro Mode der Frequenz ω darstellt und klassisch $\bar{\varepsilon} = k_B T$ entspricht (Gleichverteilungsgesetz). Daraus folgt sofort das *Rayleigh-Jeans-Gesetz* (k_B : Boltzmann-Konstante; c : Lichtgeschwindigkeit):

$$u(\omega, T) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2, \quad (1.2)$$

Dies führt offensichtlich auf eine unphysikalische Ultraviolett-Divergenz ($u(\omega, T) \rightarrow \infty$ für $\omega \rightarrow \infty$). Dagegen hatte Wien empirisch gefunden, dass für $\omega \rightarrow \infty$,

$$u(\omega, T) = A \omega^3 e^{-g\omega/k_B T}, \quad (1.3)$$

die korrekte Verhalten von $u(\omega, T)$ beschreibt, während die Rayleigh-Jeans-Formel das Verhalten für $\omega \rightarrow 0$ sehr gut wiedergab.



Planck leitete in seiner bahnbrechenden Arbeit die Interpolation zwischen den beiden Grenzfällen her, das *Plancksche Strahlungsgesetz*,

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}, \quad (1.4)$$

indem er annahm, dass die Strahlung in Quanten $\hbar \omega$ von den Wänden absorbiert und emittiert werden. Das bedeutet, dass die mittlere Energie pro Mode gegeben ist durch

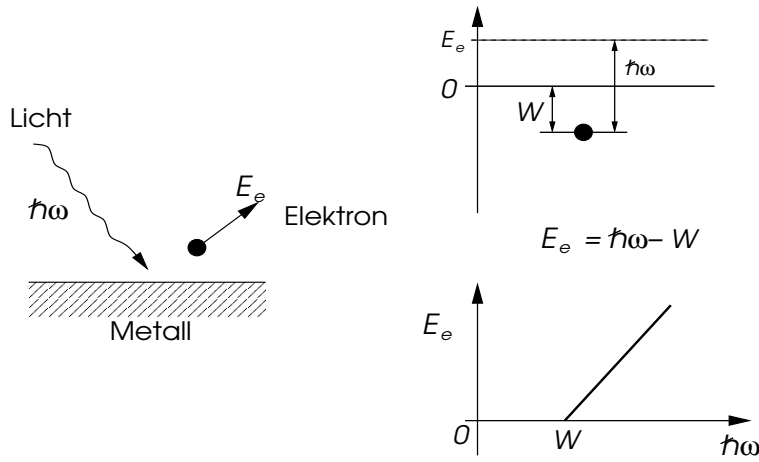
$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n / k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n / k_B T}} = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}, \quad (1.5)$$

wobei $E_n = \hbar \omega n$ mit n als ganzzahlige “Besetzungszahl” der Mode der Frequenz ω . Damit wurden die experimentellen Daten perfekt wiedergegeben und zudem konnte Planck einige Konstanten, die zum Teil in seinem Gesetz auftreten, sehr guter Genauigkeit bestimmen.

Konstante	Planck	heute
\hbar	$1.04 \cdot 10^{-34} J s$	$1.05459 \cdot 10^{-34} J s$
k_B	$1.34 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$	$1.380 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$
$N = R/k_B$	$6.17 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$	$6.022 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$

1.2 Photoelektrischer Effekt - Licht als Teilchen (1905)

Elektromagnetische Strahlung, die auf eine Metalloberfläche trifft, kann den Austritt von Elektronen bewirken - die sogenannte *Photoemission*. In der klassischen Betrachtungsweise würde man erwarten, dass die Energie der befreiten Elektronen von der Energiestromdichte $\vec{S} = (c/4\pi) \vec{E} \times \vec{H}$ bestimmt wird, d.h. im wesentlichen die Intensität der Strahlung, die als elektromagnetische Wellen ins Material eindringt und die Elektronen beschleunigt. In Wirklichkeit hängt die Elektronenenergie jedoch von der Frequenz ω der Strahlung ab, während die Intensität die Zahl der austretenden Elektronen festlegt. (Umgekehrt emittieren Elektronen elektromagnetische Strahlung im gleichen Sinne, wenn sie abrupt Energie verlieren, wie etwa in der *Bremsstrahlung*, wo Elektronen der Kathodenstrahlung beim Auftritt auf eine Antikathode Röntgen (γ)-Strahlung freisetzen.)



Die berühmte Lichtquantenhypothese von Einstein (1905) löste das Rätsel. Einstein nahm an, dass monochromatisches Licht der Frequenz ω seine Energie in Quanten $\hbar\omega$ auf die Elektronen überträgt - ein Quantum pro Elektron. Für die kinetische Energie der Elektronen ergibt sich

$$E_e = \frac{m_e v^2}{2} = \hbar\omega - W \quad (1.6)$$

wobei m_e die Masse und W die Austrittsenergie des Elektrons ist. Ferner hat Einstein gezeigt, dass das Wiensche Strahlungsgesetz (1.3) dahingehend interpretiert werden kann, dass monochromatische Strahlung in einem Hohlraum sich wie ein ideales Gas unabhängiger Teilchen verhält, deren Energie $E \propto \omega$ ist (Vorlesung "Theorie der Wärme").

Damit war eigentlich der Grundstein für die Teilchen-Wellen-Dualität des Lichtes gelegt, wobei Licht in der Wechselwirkung mit Materie Teilchencharakter aufweist: Licht als *Photon* mit Energie $E = \hbar\omega$ und Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, wobei \vec{k} der Wellenvektor ist mit $c|\vec{k}| = \omega$. Dieser Aspekt kommt bei der sogenannten *Compton Streuung* (1925) deutlich zum Vorschein. γ -Strahlung, die auf Elektronen treffen führen einen inelastischen Stoss aus, so dass die Energie und der Impuls des Photonen geändert wird. Die Vierer-Impulserhaltung (E, \vec{p}) wird folgendermassen formuliert,

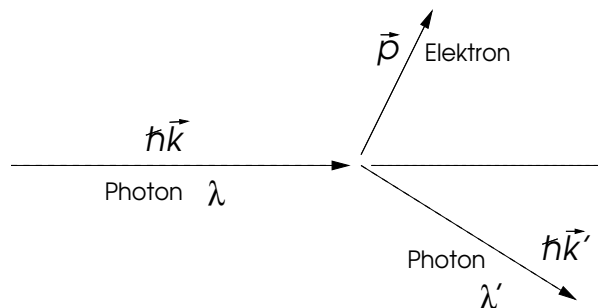
$$\begin{pmatrix} E/c \\ \vec{p} \end{pmatrix} = \overbrace{\begin{pmatrix} \hbar|\vec{k}| \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix}}^{\text{vor Stoss}} + \overbrace{\begin{pmatrix} m_e c \\ 0 \end{pmatrix}}^{\text{Elektron}} = \overbrace{\begin{pmatrix} \hbar|\vec{k}'| \\ \hbar\vec{k}' \end{pmatrix}}^{\text{nach Stoss}} + \overbrace{\begin{pmatrix} \sqrt{\vec{p}'^2 + m_e^2 c^2} \\ \vec{p}' \end{pmatrix}}^{\text{Elektron}} \quad (1.7)$$

wenn wir annehmen, dass das Elektron vor dem Stoss in Ruhe ist. ($|\vec{k}| = \omega/c = 2\pi/\lambda$ mit λ als Wellenlänge). Das Photon hat im Gegensatz zum Elektron keine Masse.

Erfüllen wir die Gleichungen der Kinematik ergibt sich die Wellenlängenverschiebung des Lichtes,

$$\lambda' - \lambda = 4\pi\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad \text{mit} \quad \lambda_c = \frac{\hbar}{m_e c} \quad (\text{Compton-Wellenlänge}). \quad (1.8)$$

Dies bedeutet die Wellenlänge hängt vom Streuwinkel ab, wobei Licht streut als ob es ein Teilchen mit einem Vierer-Impuls ist.



1.3 Atomspektren - Bohrs Quantenhypothese (1913)

Atome weisen diskrete Lichtemissionsspektren auf. Für das Wasserstoff-Atom gilt die empirisch hergeleitete Formel (Balmer, 1885),

$$\omega_n - \omega_m = \omega_{nm} = C \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.9)$$

wobei n und m positive ganze Zahlen sind. Da Licht von Elektronen in Quanten $\hbar\omega$ absorbiert oder emittiert wird, entspricht die Balmerformel einem diskreten Energiespektrum des H-Atoms: $E_n = -Ry/n^2$ mit $Ry = \hbar C \approx 13.6eV$ (Rydberg-Konstante).

Bohr, der 1913 dieses Problem anging, stützte sich auf das Rutherford-Modell dieses Atoms ab, welches einen positiv geladenen Kern annimmt, um den negativ geladene Elektronen kreisen. Das H-Atom mit einem Elektron ist das einfachst mögliche System dieser Art. Die Bahn eines Elektrons im anziehenden elektrostatischen Feld des Kerns liegt in einer Ebene und wird beschrieben durch die Bewegungsgleichung,

$$m_e r \omega^2 = \frac{e^2}{r^2} \quad (1.10)$$

wobei r der Radius der Bahn, ω die Umlauffrequenz und e die elementare Ladung ist. Der Drehimpuls senkrecht zur Bahnebene ist $L = m_e r^2 \omega$. Für ein geladenes Teilchen ist eine solche Bahn nicht stabil, da es wegen der Zentripetalbeschleunigung kontinuierliche Strahlung emittierend schnell seine Energie verlieren und in den Kern stürzen würde. Bohrs "Ausweg" war das *Postulat*, dass die Elektronen nur quantisierte Werte für den Drehimpuls annehmen können,

$$L_n = \hbar n \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.11)$$

wobei $n = 1$ das kleinstmögliche Quantum angibt. Diese ad hoc-Stabilitätsbedingung löste das Problem für die wasserstoff-ähnlichen Atome in überraschend konsistenter Weise.

Die Energie des Elektrons auf seiner Bahn ist

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \quad (1.12)$$

Zusammen mit der Bewegungsgleichung ergibt sich dann,

$$r = \frac{L^2}{me^2} \quad \text{und} \quad E = -\frac{me^4}{2L^2} \quad (1.13)$$

was dann mit der Quantisierungsbedingung auf den Bahnradius

$$r_n = a_0 n^2 \quad \text{mit} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \cdot 10^{-10} m = 0.529 \text{Å} \quad \text{Bohrradius} \quad (1.14)$$

und die Energie

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2} \quad Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6eV \quad \text{Rydbergkonstante} \quad (1.15)$$

führt. Damit wurde nicht nur das Spektrum für das H-Atom und das He^+ -Ion quantitativ richtig wiedergegeben, sondern auch die Bahnradien hatten Größen, die mit empirischen Werten für die Dimensionen der Atome vergleichbar waren.

Die Balmerformel ergibt sich dann daraus, dass das Elektron unter Emission oder Absorption eines Photons zwischen den verschieden quantisierten Bahnen springen kann mit der Energiebilanz,

$$\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.16)$$

Die Änderung der Energie findet nur mit der Absorption oder Emission genau bestimmter Photonenergiequanten statt.

Ferner forderte Bohr, dass für grosse Quantenzahlen n die klassische Strahlungstheorie reproduziert wird. Für $n \gg 1$ wird das Spektrum quasikontinuierlich und der Übergang zwischen nächsten Bahnen ergibt die folgende Frequenz für emittierte Photonen,

$$\omega_{n,n-1} \approx \frac{me^4}{\hbar^3} \frac{1}{n^3} = \frac{L}{mr^2} \propto \frac{1}{r^{3/2}} \quad (1.17)$$

die nach der klassischen Elektrodynamik der Umlauffrequenz des Elektrons entspricht. Dies entspricht auch dem dritten Keplerschen Gesetz mit der (reduzierten) Aussage, dass das Quadrat der Umlaufzeit proportional zur dritten Potenz des Radius ist. Diese Verbindung mit der klassischen Mechanik wurde von Bohr 1923 als sogenanntes *Korrespondenzprinzip* allgemein formuliert: "Die Quantentheorie reproduziert die klassische Physik im Grenzfall grosser Quantenzahlen." Wir werden später noch anderen Formulierungen begegnen.

1.4 Bohr-Sommerfeld-Quantisierung

Die Bohrsche Quantisierung des Drehimpulses wurde von Sommerfeld für periodische Teilchenbahnen verallgemeinert. Dabei spielt die Wirkungsvariable I der klassischen Mechanik eine wichtige Rolle, die für ein eindimensionales System definiert wird als,

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint_{\text{Bahn}} pdq, \quad (1.18)$$

wobei \oint ein Umlauf im Phasenraum bedeutet (einmal hin und zurück). Dabei ist p der zur Koordinate q konjugierte Impuls. In der klassischen Mechanik bildet I zusammen mit der Winkelvariablen W ein Paar von kanonische Variablen

$$\dot{I} = 0 \quad \text{und} \quad \dot{W} = \frac{dE(I)}{dI} \quad (1.19)$$

wobei I eine Erhaltungsgrösse der Bewegung ist und W bei jedem Durchlauf um 2π wächst und so einer Frequenz ω entspricht.

Die Bohr-Sommerfeld Quantisierung wird durch eine Bedingung für die Wirkungsvariable I definiert,

$$I_n = \frac{1}{2\pi} \oint_{\text{Bahn}} pdq = \hbar(n + \alpha) \quad (1.20)$$

wobei $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Die Planck-Konstante h hat offensichtlich die Einheit der Wirkung $[I] = J \cdot s$. Die Konstante α kann durch kein einfaches Prinzip festgelegt werden, sondern bleibt innerhalb dieser Theorie eine empirische Grösse und hängt im Wesentlichen von den Details der Physik an den Umkehrpunkten der klassischen Bahnen ab.

Man kann einfach sehen, dass diese Quantisierungsbedingung mit dem Korrespondenzprinzip vereinbar ist,

$$\omega_{n,n-1} = \frac{E_n - E_{n-1}}{\hbar} = \frac{E_n - E_{n-1}}{I_n - I_{n-1}} \stackrel{n \rightarrow \infty}{\approx} \frac{dE(I)}{dI} = \dot{W} = \omega_{\text{kl}}. \quad (1.21)$$

Das bedeutet, dass die Frequenz elektromagnetischer Strahlung emittiert bei hohen Quantenzahlen entspricht der Frequenz der klassischen Bewegung. (Bemerkung: Die verallgemeinerte Quantisierung lässt sich auf allgemeine periodische Bahnen überführen, da die Wirkungsvariable I invariant ist unter adiabatischer Deformierung des Systems (siehe z.B. Landau & Lifschitz, Band I, §49-51). Daher können auch Probleme wie der harmonische Oszillator behandelt werden.)

Die Bohr-Sommerfeld Quantisierung kann auf mehrere *separable* kanonische Variablen (p_i, q_i) ausgedehnt werden, die dann einzeln die Bedingung erfüllen,

$$I_{i,n} = \frac{1}{2\pi} \oint p_i dq_i = \hbar(n_i + \alpha_i). \quad (1.22)$$

Die Vielzahl von Quantenzahlen erlaubt nun auch die Diskussion der Entartung von Energieniveaus, d.h. die Bestimmung der Anzahl unterschiedlicher Elektronbahnen mit derselben Energie. Ferner erlaubt diese Erweiterung auch Auswahlregeln für Übergänge in Atomen zu diskutieren. Beim Wasserstoff-Atom finden wir drei unabhängige Variablen, und folglich Quantenzahlen, die mit der radialen und der azimuthalen Bewegung in der Bahnebene und der Ausrichtung der Bahnebene zusammenhängen. Die Rechnung führt auf eine Entartung der Energie E_n von n^2 . Während die Quantisierung der Energieniveaus für geschlossen Bahnen gebundener Teilchen durch dieses Rezept sehr gut wiedergegeben wurde, war natürlich das Fehlen einer Antwort zur tieferen Frage nach dem “*Warum?*” sehr unbefriedigend. Im weiteren konnten die Quantenaspekte von wichtigen Problemen wie der Teilchenstreuung in dieser Form nicht behandelt werden. Ein neues weitergehendes Konzept war gefragt.

1.5 Teilchen-Wellen Dualität

Licht verhält sich sowohl als Welle als auch als Teilchen, und es hängt von den Umständen ab, welche Betrachtungsweise zur Interpretation physikalischer Vorgänge herangezogen werden soll. DeBroglie hat 1923 den kühnen Schritt gewagt, dasselbe für Elektronen zu postulieren. Der Vierer-Vektor des Elektrons wird betrachtet als

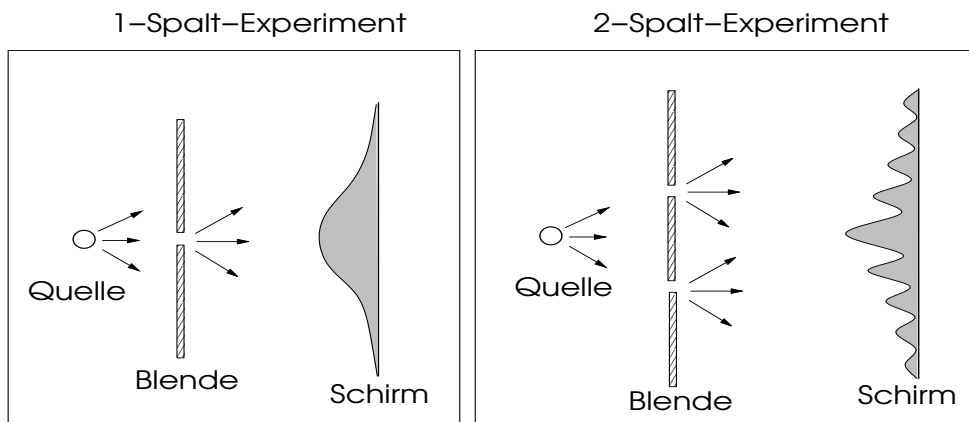
$$\begin{pmatrix} E/c \\ \vec{p} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \omega/c \\ \vec{k} \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

analog zum Photon. Das Elektron verhält sich wie eine Welle mit Frequenz ω und Wellenvektor \vec{k} . Damit hat das Elektron eine Wellenlänge λ definiert durch seinen Impuls

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{|\vec{p}|} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{12.2\text{\AA}}{\sqrt{E(\text{eV})}}. \quad (1.24)$$

Da Elektronvolt (eV) die typische Energieskala für Elektronen ist, liegt die typische Wellenlänge im Bereich von Angström (\AA). Die Wellennatur des Elektrons sollte deutlich zum Vorschein kommen in Phänomenen, die sich auf vergleichbaren Längenskalen abspielen, wie im Atom oder bei Streuphänomenen von Elektronen an Kristallgittern (Gitterkonstante: $\sim 5 \text{\AA}$) (Davisson-Germer Experiment 1927).

Das Doppelspaltexperiment der Optik gilt als Parade-Beispiel für die Betrachtung der Teilchen-Wellen-Dualität. Licht und Elektronen weisen qualitativ dasselbe Interferenzmuster auf.



Die Intensität ergibt aus den Komponenten der zwei Spalten 1 und 2.

$$|I| = |I_1 + I_2| \quad (1.25)$$

Da es sich dabei um Wellen handelt tragen beiden Beiträge eine Phase, so dass $|I_1 + I_2|^2 = |I_1|^2 + |I_2|^2 + (I_1^* I_2 + I_1 I_2^*) \neq |I_1|^2 + |I_2|^2$. Das Interferenzmuster, das sich daraus ergibt ist das Ergebnis der Wellennatur des Lichtes und des Elektrons. Auf dem Schirm (Photoplatte) werden jedoch nicht Wellen detektiert, sondern einzelne Teilchen, Photonen oder Elektronen, die lokal je eine Reaktion auslösen. Die Interferenz ist nicht ein Effekt, der durch die grosse Zahl der Teilchen zustandekommt, sondern existiert für jedes Teilchen separat. Das Interferenzmuster ist dann das Ergebnis einer Statistik, die bestimmt, wo die Teilchen (Elektronen oder Photonen) mit grösserer oder kleinerer Wahrscheinlichkeit auftreffen.

DeBroglies Idee der Teilchen-Wellen-Dualität war der Ausgangspunkt für die Wellenmechanik, wie sie 1926 von Schrödinger formuliert wurde. Fast zur gleichen Zeit (1925) wurde auch von Heisenberg die Matrizenmechanik entwickelt. Beide Formulierungen sind äquivalent und ergeben in der Tat zusammen mit der sogenannten *Kopenhagener Interpretation* (1927) ein gewisses Verständnis und eine vollständige Theorie der Quantenphysik. Während das Konzept Heisenbergs die Sprache und Interpretation der Quantenmechanik geprägt hat, hat sich Schrödingers Wellenmechanik als rechnerisch praktischere Formulierung zur Betrachtung vieler konkreter Probleme erwiesen.

1.6 Heisenbergsche Unschärferelation

In Heisenbergs Matrizenmechanik tauchen die konjugierten Variablen Impuls p und Koordinate q als “Operatoren” auf, die nicht miteinander “kommutieren”. Wie wir sehen werden, hat dies die Konsequenz, dass beide Grössen nicht gleichzeitig exakt bestimmbar sind. Es gilt für die mittlere Abweichung der beiden Grössen,

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.26)$$

[Für unabhängige Variablen (im separablem System) gibt es keine solche Einschränkung.] Das bedeutet, dass, im Gegensatz zur klassischen Mechanik, wo die Zukunft (oder Vergangenheit) eines Teilchens durch die Angabe von gegenwärtigen Impuls und Ort vollständig (deterministisch) bestimmt sind, eine solche Festlegung nicht mehr möglich ist. Der klassische Determinismus wird durch einen neuen quantenmechanischen Determinismus ersetzt.

Eine wichtige Konsequenz der Unschärfe für lokalisierte Teilchenbahnen ist, dass es eine sogenannte *Nullpunktsbewegung* gibt: der Impuls eines Teilchens nimmt zu je mehr ich seine Position festzulegen versuche und natürlich auch umgekehrt. Angewendet auf den eindimensionalen harmonischen Oszillator kommen wir zu folgendem Schluss für den niedrigsten (meist lokalisierten) Teilchenzustand. Die Energie ist gegeben durch

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2 \geq \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar^2}{4p^2}. \quad (1.27)$$

wobei p und q als Abweichung um den Gleichgewichtspunkt $q = p = 0$ herum betrachtet werden. Wir können den letzten Ausdruck bezüglich p minimieren und erhalten dann,

$$E \geq \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (1.28)$$

was einer unteren Schranke für die Energie grösser als $E = 0$ entspricht, der klassischen niedrigsten Energie. Es ist eben diese Unschärferelation, die auch das Wasserstoff-Atom “stabilisiert”, da das Elektron nicht in den Kern fallen kann, ohne seinen Impuls (kinetische Energie) gegen unendlich zu treiben.

Andere interessante konjugierte Variablen mit Unschärferelation sind Energie E und Zeit t , denn

$$\Delta E = \Delta \left(\frac{p^2}{2m} \right) = \frac{\langle p \rangle}{m} \Delta p \quad \text{und} \quad \Delta t = \Delta \left(\frac{q}{v} \right) = \frac{m}{\langle p \rangle} \Delta q \quad (1.29)$$

wobei $\langle p \rangle$ dem mittleren Impuls des Teilchens entspricht. Damit folgt,

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1.30)$$

eine Beziehung die man in Worten folgendermassen interpretieren sollte. Je länger ein Teilchen in einem Zustand bestimmter Energie verharrt, desto genauer kann man seine Energie bestimmen. Dies spiegelt sich zum Beispiel in Spektrallinien wieder, die eine bestimmte Breite aufweisen. Wir werden später sehen, hängt diese Unschärfe mit der Lebensdauer oder Zerfallszeit des Zustandes zusammen. Je langlebiger ein Zustand desto schärfer erscheint seine Spektrallinie.

Dies sind die grundlegenden Konzepte auf der wir nun die moderne Quantenmechanik mathematisch aufbauen wollen.

Kapitel 2

Schrödinger'sche Quantenmechanik

2.1 Wellenfunktion und Schrödingergleichung

Die Teilchen-Wellen-Dualität legt nahe, dass das Verhalten eines Teilchens (analog zur elektromagnetischen Welle) durch eine komplexe Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ beschrieben werden kann. Einerseits soll für $\psi(\mathbf{x}, t)$ das Superpositionsprinzip (Welle) gelten, andererseits sollte sie das Konzept der Wahrscheinlichkeit beinhalten, wenn wir das Teilchen in einem Detektor lokal beobachten wollen. Die Interpretation des Betragsquadrat der Wellenfunktion,

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

entspricht der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zum Zeitpunkt t im infinitesimalen Raum-Volumenelement d^3r um die Position \vec{r} herum zu finden. Offensichtlich sollte die Wellenfunktion zum Raum L^2 der quadratintegrierbaren Funktionen gehören und zu allen Zeiten t die Bedingung erfüllen,

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1, \quad (2.2)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit das Teilchen irgendwo zu finden ist 1: Wir nennen dies die *Normierung* von ψ .

Die zeitliche Evolution der Wellenfunktion wird durch eine Wellengleichung bestimmt, die von Schrödinger 1926 gefunden wurde und folgende Bedingungen erfüllt:

1. $\psi(\vec{r}, t)$ hängt nur von der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, 0)$ bei $t = 0$ (Anfangsbedingung) ab \Rightarrow *Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit*
2. Superpositionsprinzip für $\psi(\vec{r}, t) \Rightarrow$ *Differentialgleichung ist linear in $\psi(\vec{r}, t)$*
3. $\psi(\vec{r}, t) \in L^2$ und bleibt normierbar für alle $t \Rightarrow$ *Differentialgleichung ist homogen*
4. Für ein freies Teilchen sollte die ebene Welle eine Lösung sein ($\psi(\vec{r}, t) = A \exp[\frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)]$ mit $E_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m$).

Die Differentialgleichung für ein freies Teilchen, die diese Bedingungen erfüllt, hat die Form

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

und wird *Schrödinger-Gleichung* genannt. Durch Einsetzen findet man, dass die ebene Welle eine Lösung dieser Gleichung ist.

Ebene Wellen: Wir betrachten die ebene Welle,

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - E_{\vec{p}} t)} \quad (2.4)$$

Diese Wellenfunktion kann offensichtlich im unendlichen Raum nicht normiert werden, da $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ eine Konstante ist. Es ist üblich, den Trägerbereich von ψ auf ein endliches kubisches Gebiet mit der Kantenlänge L zu beschränken. Dies macht Randbedingungen erforderlich, die wir nach Belieben als *periodisch* annehmen (im Grenzfall $L \rightarrow \infty$ würde die Wahl der Randbedingung keine Rolle spielen), d.h.

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r} + (L, 0, 0), t) = \psi(\vec{r} + (0, L, 0), t) = \psi(\vec{r} + (0, 0, L), t) \quad (2.5)$$

Dies führt zur Bedingung, $(p_x, p_y, p_z) = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x, n_y, n_z)$ wobei $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ¹. Damit ergibt sich für die Normierung von ψ : $A = 1/\sqrt{V}$ mit $V = L^3$.

Wir wenden uns nun einigen Eigenschaften der Wellenfunktionen zu. Eine allgemeine Wellenfunktion kann als Überlagerung vieler ebener Wellen betrachtet werden,

$$\psi(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{r}} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tilde{\psi}(\vec{p}, 0) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - E_{\vec{p}} t)}. \quad (2.6)$$

Beachte, dass das erste Gleichheitszeichen einer Fouriertransformation entspricht. Da diese unitär ist, muss auch $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ zu allen Zeiten normiert sein. Nach dem Parseval'schen Theorem gilt,

$$\int_V d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 = 1. \quad (2.7)$$

Die Wellenfunktion $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ führt auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Impulsraum, d.h.

$$|\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (2.8)$$

ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen zum Zeitpunkt t innerhalb des Impulsraum-Volumenelements $d^3p/(2\pi\hbar)^3$ um den Impuls \vec{p} vorzufinden.

Mit Hilfe der Wellenfunktion lassen sich Erwartungswerte (Mittelwerte) messbarer Größen berechnen:

$$\begin{aligned} \text{Position:} \quad \langle \vec{r} \rangle &= \int_V d^3r \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 \\ \text{Impuls:} \quad \langle \vec{p} \rangle &= \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \vec{p} |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Der Erwartungswert der Position (des Impulses) kann in der Ortsraumdarstellung (Impulsraumdarstellung) besonders einfach bestimmt werden. Es gilt aber auch

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \int_V d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int \frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3p_2}{(2\pi\hbar)^3} \tilde{\psi}^*(\vec{p}_1, t) \tilde{\psi}(\vec{p}_2, t) \underbrace{\int_V d^3r e^{-i\vec{p}_1 \cdot \vec{r}/\hbar} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}} e^{i\vec{p}_2 \cdot \vec{r}/\hbar}}_{\vec{p}_2 (2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\vec{p}_2 - \vec{p}_1)} \\ &\stackrel{\vec{p} = \vec{p}_2}{=} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \vec{p} |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 \end{aligned}$$

woraus sich ergibt, dass der Impuls \vec{p} in der Ortsraumdarstellung die Form $\hbar \vec{\nabla} / i$ hat:

¹Dies entspricht einer Quantisierung der Teilchenzustände und kann natürlich wegen der Periodizität auch wieder innerhalb der Bohr-Sommerfeld-Quantisierung verstanden werden, wobei wir drei separable kanonische Variablen haben.

$$\vec{p} \leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \vec{r}. \quad (2.10)$$

Umgekehrt hat die Position \vec{r} in der Impulsdarstellung eine Differentialform,

$$\vec{r} \leftrightarrow -\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \vec{p}. \quad (2.11)$$

δ -Distributionen: Da δ -Distributionen ein wichtiges Werkzeug in der Quantenmechanik sind, werden wir hier einige ihrer Eigenschaften für den Fall einer Dimension zusammenfassen. Zunächst gilt, dass $\delta(x-x')$ als "Funktion" überall verschwindet ausser für $x = x'$, wo sie unendlich ist. Sie hat die Eigenschaft, dass

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' f(x') \delta(x-x') = f(x), \quad (2.12)$$

wobei $f(x)$ eine beliebige, aber bei x' stetige Funktion ist und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x-x') = 1. \quad (2.13)$$

Ferner gilt die Beziehung, dass

$$\delta(g(x)) = \frac{\delta(x-x_0)}{\left| \frac{dg}{dx} \Big|_{x=x_0} \right|} \quad \text{wobei} \quad g(x_0) = 0. \quad (2.14)$$

Die δ -Distributionen tauchen häufig im Zusammenhang mit Fourier-Transformationen auf,

$$\int dx e^{-i(p-p')x/\hbar} = (2\pi\hbar)\delta(p-p') \quad (2.15)$$

$$\int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ip(x-x')/\hbar} = \delta(x-x') \quad (2.16)$$

Die δ -Distribution kann auch als Grenzfall einer glatten, normierten Funktion aufgefasst werden, z.B. einer Gauss'schen Funktion

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi d}} e^{-(x-x')^2/2d^2} \xrightarrow{d \rightarrow 0} \delta(x-x'), \quad (2.17)$$

wobei der Limes $d \rightarrow 0$ auf eine immer engere und höhere Gauss-Kurve führt.

Schliesslich sind in höheren Dimensionen die Distribution einfach das Produkt der einzelnen Komponenten.

$$\delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z'), \quad (2.18)$$

wie es sich auch natürlich ergibt aus der Definition mit der Fouriertransformation oder der Gauss'schen Funktion.

Nun betrachten wir den Erwartungswert der kinetischen Energie,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\vec{p}^2}{2m} |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 \\ &= \int_V d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \right) \psi(\vec{r}, t).\end{aligned}$$

Für das freie Teilchen entspricht $\vec{p}^2/2m$ der Hamilton-Funktion $H(\vec{p})$. Wir können jedoch $\langle E \rangle$ auch darstellen als

$$\langle E \rangle = \int_V d^3r \psi^*(\vec{r}, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t), \quad (2.19)$$

da

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \int \frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3p_2}{(2\pi\hbar)^3} \tilde{\psi}^*(\vec{p}_1, 0) \tilde{\psi}(\vec{p}_2, 0) \underbrace{\int_V d^3r e^{-i(\vec{p}_1 \cdot \vec{r} - E_{\vec{p}_1} t)/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{i(\vec{p}_2 \cdot \vec{r} - E_{\vec{p}_2} t)/\hbar}}_{E_{\vec{p}_2} (2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\vec{p}_2 - \vec{p}_1)} \\ &\stackrel{\vec{p}_1 = \vec{p}_2}{=} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} E_{\vec{p}} |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2\end{aligned}$$

Beachte, dass $\langle E \rangle$ nicht von der Zeit abhängt, was eine Folge der Energieerhaltung ist. Die Energie E kann somit auch als zeitliches Differential dargestellt werden:

$$E \leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (2.20)$$

Die Wellengleichung (2.3) kann daher wie folgt geschrieben werden,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}}\right) \psi(\vec{r}, t), \quad (2.21)$$

wobei $H(\vec{p}) \rightarrow H(\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}/i)$. Damit beschreibt die Hamiltonfunktion die Evolution (Propagation) der Wellenfunktion in der Zeit.

2.2 Propagation der Wellenfunktion eines freien Teilchens

Die Propagation der Wellenfunktion $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ wird durch den zeitabhängigen Phasenfaktor $\exp(iE_{\vec{p}}t/\hbar)$ bestimmt und ist für ein freies Teilchen in der Impulsdarstellung besonders einfach. Unter Verwendung der Gleichung (2.6) finden wir

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3r' K(\vec{r}, t; \vec{r}', t') \psi(\vec{r}', t') \quad (2.22)$$

mit

$$\begin{aligned}K(\vec{r} - \vec{r}', t - t') &= \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') - E_{\vec{p}}(t - t')} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi i\hbar(t - t')} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{im(\vec{r} - \vec{r}')^2}{2\hbar(t - t')} \right),\end{aligned} \quad (2.23)$$

denn aus der Fouriertransformation zwischen Orts- und Impulsraum finden wir die folgende Beziehung,

$$\tilde{\psi}(\vec{p}, 0) = \int d^3r' \psi(\vec{r}', t') e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{r}' - E_{\vec{p}} t')/\hbar}, \quad (2.24)$$

die wir in (2.6) einsetzen und (2.23) erhalten.

Beispiel des Gauss'schen Wellenpakets: Ein Teilchen kann als ein propagierendes Wellenpaket mit einer gewissen räumlichen Ausdehnung verstanden werden. Wir beschränken uns hier auf eine räumliche Dimension und betrachten die Situation, dass das Wellenpaket bei $t = 0$ die Gauss'sche Form hat,

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi D)^{1/4}} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D}} \quad (2.25)$$

oder im Impulsraum,

$$\tilde{\psi}(\hbar k, 0) = \int dx \psi(x, 0) e^{-ikx} = (8\pi D)^{1/4} e^{-i(k-k_0)x_0} e^{-D(k-k_0)^2}. \quad (2.26)$$

Dies ist auch eine Gauss'sche Form, wobei wir den Wellenvektor $k = p/\hbar$ anstelle des Impulses benützen. Die Propagation dieses Wellenpakets erhält man nun wie oben durch Überlagerung ebener Wellen,

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int \frac{dk}{2\pi} \tilde{\psi}(\hbar k, 0) e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t)} \\ &= (8\pi D)^{1/4} e^{ik_0 x} e^{-i\hbar k_0^2 t/2m} \int \frac{dk}{2\pi} e^{ik(x-v_0 t-x_0)} e^{-i\hbar k^2 t/2m} e^{-Dk^2} \\ &= \frac{1}{(2\pi D)^{1/4}} \left(\frac{D}{2D_t} \right)^{1/2} e^{ik_0 x} e^{-i\hbar k_0^2 t/2m} e^{-(x-v_0 t-x_0)^2/4D_t}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

wobei $v_0 = \hbar k_0/m$ und $D_t = D + i\hbar t/2m$. Damit können wir nun die Erwartungswerte verschiedener messbarer Grössen berechnen. Für die mittlere Position des Teilchens finden wir

$$\langle x \rangle = \int dx x |\psi(x, t)|^2 = x_0 + v_0 t. \quad (2.28)$$

wobei v_0 der mittleren Geschwindigkeit (Gruppengeschwindigkeit) entspricht: $dE_k/dk|_{k=k_0} = v_0$. Analog bestimmen wir den mittleren Impuls

$$\langle p \rangle = \int \frac{dk}{2\pi} \hbar k |\tilde{\psi}(\hbar k, t)|^2 = \hbar k_0. \quad (2.29)$$

Diese Grössen verhalten sich so, wie wir es für ein klassisches Teilchen erwarten. Interessant sind jedoch die mittleren Abweichungen,

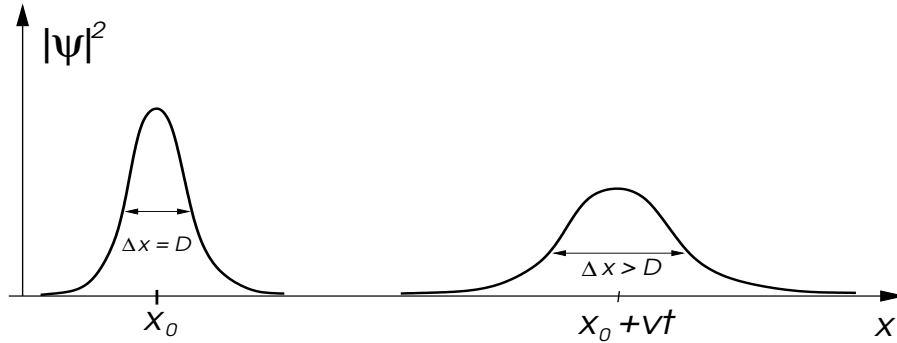
$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = 2 \left(\frac{1}{D_t} + \frac{1}{D_t^*} \right)^{-1} = D \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 D^2} \right) \quad (2.30)$$

und

$$(\Delta p)^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4D}. \quad (2.31)$$

Während die mittlere Position des Wellenpakets der klassischen Trajektorie eines freien Teilchens folgt, stellen wir gleichzeitig ein "Zerfliessen" des Wellenpakets fest. Für $t \rightarrow \infty$ wird $\Delta x \propto t$. Währenddessen bleibt die Breite des Impulses erhalten (Energie- und Impulserhaltung des freien Teilchens $E \propto p^2$). Betrachten wir die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar t}{2mD}\right)^2} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.32)$$



so finden wir minimale Unschärfe bei $t = 0$, die sich mit der Zeit vergrößert. Das ‘‘Zerfliessen’’ des Gauss’schen Wellenpakets hat Ähnlichkeit mit der Diffusion von Teilchen (z.B. Brown’sche Bewegung). Beachte jedoch, dass für $t \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} \Delta x_{\text{QM}} &\propto t \\ \Delta x_{\text{Diffusion}} &\propto t^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der klassischen Diffusion zerfliesst langsamer für lange Zeiten.

2.3 Verallgemeinerte Schrödinger-Gleichung

Das Korrespondenzprinzip kann nun neu formuliert werden. Wir führen die folgenden Zuordnungen zwischen klassischen Variablen und neuen *quantenmechanischen Operatoren* ein. Betrachten wir die Formulierung im Ortsraum, dann gelten die Beziehungen:

$$\vec{r} \rightarrow \hat{r} = \vec{r} \quad \vec{p} \rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.34)$$

Damit werden die Variablen zu Operatoren, die auf die Wellenfunktion wirken. Die Wellengleichung ergibt sich nun aus der klassischen Hamiltonfunktion durch Ersetzung der Variablen durch diese Operatoren.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H(\hat{p}, \hat{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.35)$$

wobei $H(\vec{p}, \vec{r}, t)$ sich aus der klassischen Hamiltonfunktion ergibt,

$$H(\vec{p}, \vec{r}, t) \rightarrow \hat{H} = H\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}, \vec{r}, t\right). \quad (2.36)$$

Das heisst, die Hamiltonfunktion wird zum *Hamiltonoperator*. Dies führt dann auf die Schrödingergleichungen.

Für ein *Teilchen im äusseren Potential* $V(\vec{r})$ ergibt sich die Schrödingergleichung aus

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad \rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (2.37)$$

Für ein *geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld* erhalten wir

$$\begin{aligned}
H(\vec{p}, \vec{r}) &= \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\phi(\vec{r}) \\
\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + e\phi(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t)
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Aus diesem Prinzip ergibt sich die Verknüpfung der Quantenmechanik mit der klassischen Mechanik.

Es ist nun auch klar, wie man ein System mit N Teilchen formuliert. Wir führen eine Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; t)$ ein, die folgende Schrödingergleichung erfüllt,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; t) = \hat{H}(\hat{\vec{p}}_1, \dots, \hat{\vec{p}}_N; \hat{\vec{r}}_1, \dots, \hat{\vec{r}}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; t), \tag{2.39}$$

was im allgemeinen Fall auf ein sehr komplexes mathematisches Problem führt. Wir verschieben die Diskussion des Vielteilchenproblems auf spätere Kapitel.

2.4 Postulate der Quantenmechanik

Aus dem Korrespondenzprinzip können wir nun die Schrödinger-Wellengleichungen für ein quantenmechanisches System herleiten, die die Dynamik der Wellenfunktion beschreibt. Zusammenfassend basiert die Schrödinger'sche Quantentheorie auf folgenden Postulaten in der Ortsraumformulierung:

P1: Der Zustand eines Systems wird durch die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ beschrieben, und $|\psi(\vec{r}, t)|^2 d^D r$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t an der Position \vec{r} innerhalb des Volumenelements $d^D r$ zu finden, wobei D die Dimension des Raumes ist.

P2: Messgrößen (Observablen) der klassischen Physik werden quantenmechanische Operatoren zugeordnet, und der Erwartungswert ist definiert als

$$\langle \hat{A} \rangle = \int d^D r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t). \tag{2.40}$$

P3: Die zeitliche Evolution der Wellenfunktion wird durch die Schrödingergleichung bestimmt,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t), \tag{2.41}$$

wobei \hat{H} der Hamilton-Operator ist.

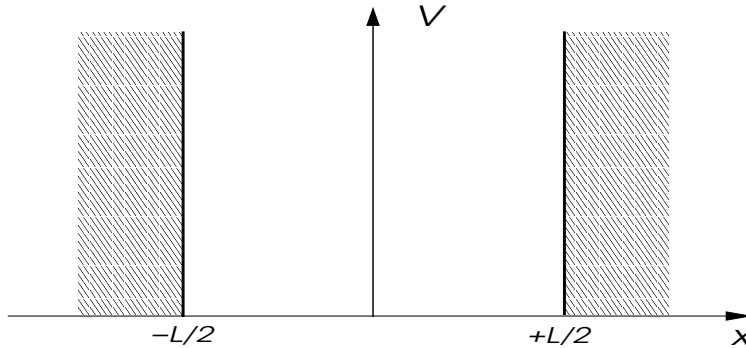
Eine analoge Formulierung ist auch im Impulsraum möglich.

2.5 Einfaches Beispiel: Unendlich tiefer Potentialtopf

Wir betrachten ein eindimensionales System, das durch unendlich hohe Potentialwände begrenzt ist (beschränkter Träger), d.h. $-L/2 \leq x \leq L/2$ (Breite L). Wir wollen hier die Wellenfunktionen der Zustände mit gegebener Energie E berechnen, d.h. $\psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$. Damit lässt sich die Zeitabhängigkeit aus der Schrödingergleichung eliminieren, und wir erhalten

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) \quad (2.42)$$

Wir nennen diese Gleichung *stationäre* Schrödingergleichung, und sie stellt ein Eigenwertproblem mit Eigenwert E dar.



Die Interpretation der Wellenfunktion (Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an einem gewissen Ort vorzufinden) erfordert, dass die Wellenfunktion ausserhalb des Bereiches verschwindet. Ferner muss die Wellenfunktion stetig sein. Daher muss sie an den Potentialwänden auf Null gehen, d.h. die Randbedingungen sind $\psi(-L/2, t) = \psi(+L/2, t) = 0$ ². Wir lösen die Gleichung (2.42) mit dem Ansatz

$$\psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \begin{cases} a_g \cos(qx) & \text{gerade Parität} \\ a_u \sin(q'x) & \text{ungerade Parität} \end{cases} \quad (2.43)$$

Beachte, dass unser System eine Symmetrie hat. Es ist nämlich invariant unter Spiegelung an $x = 0$, d.h. $x \rightarrow -x$. Diese Symmetrieoperation, *Parität*, erlaubt es uns nun die Zustände zu klassifizieren nach gerader und ungerader Parität, d.h. $\psi(-x) = +\psi(x)$ (gerade) und $\psi(-x) = -\psi(x)$ (ungerade). Parität ist eine Erhaltungsgrösse (unveränderlich in der Zeitevolution), und es existiert eine enge Beziehung zwischen Symmetrie und Erhaltungsgrössen in der Quantenmechanik (Kapitel 7).

Aus diesem Ansatz ergibt sich zusammen mit den Randbedingungen für die Lösungen gerader Parität,

$$q = \frac{(2n+1)\pi}{L} \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 (2n+1)^2}{2mL^2} \quad (2.44)$$

und für ungerade Parität,

$$q' = \frac{2\pi n'}{L} \quad \Rightarrow \quad E_{n'} = \frac{2\hbar^2 \pi^2 n'^2}{mL^2}, \quad (2.45)$$

mit $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ und $n' = 1, 2, 3, \dots$. Das System hat ein diskretes Energiespektrum. Der Zustand niedrigster Energie hat nicht $E = 0$ wie in der klassischen Physik, sondern $E = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$. Diese endliche *Grundzustandsenergie* ist das Resultat der Nullpunktsbewegung, d.h. der Unschärferelation. Offensichtlich steigt die Energie, wenn wir das Potential enger machen (L kleiner machen), da der Impuls ansteigt.

Die Normierung der Wellenfunktion erfordert, dass

$$1 = |a_g|^2 \int_{-L/2}^{+L/2} dx \cos^2(qx) = |a_g|^2 \frac{L}{2} \quad (2.46)$$

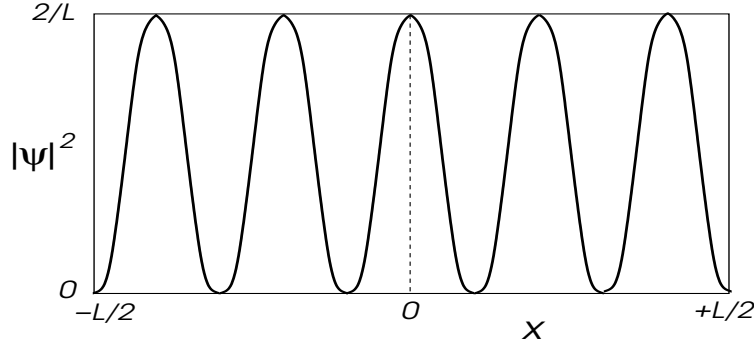
und analog für a_u , so dass

²Wir werden die Randbedingung in Kapitel 4 noch auf exakteren Grundlagen für endlich tiefe Potentialtöpfe betrachten.

$$a_g = a_u = \sqrt{2/L}. \quad (2.47)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Teilchen ist

$$|\psi(x, t)|^2 = \begin{cases} \frac{2}{L} \cos^2\left(\frac{\pi(2n+1)x}{L}\right) & \text{gerade Parität} \\ \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{2\pi nx}{L}\right) & \text{ungerade Parität} \end{cases} \quad (2.48)$$



Wir sehen ein Interferenzmuster einer stehenden Welle. Mit steigender Quantenzahl wird das Muster immer dichter. Das "lokale Mittel" ist dann die Konstante $\sim 1/L$ (gemittelt über einen kleinen räumlichen Bereich), was der klassischen Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht, dass nämlich das Teilchen überall mit der gleichen Wahrscheinlichkeit gefunden werden kann. Für die Erwartungswerte ergibt sich, z.B. im Grundzustand:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} dx x \cos^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) = 0 \quad (2.49)$$

$$\langle p \rangle = \frac{2}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) = 0$$

und für die Abweichungen analog

$$\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle = L^2 \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2} \right) \quad (2.50)$$

$$\Delta p^2 = \langle p^2 \rangle = \frac{\hbar^2 \pi^2}{L^2},$$

woraus sich ergibt, dass

$$\Delta x \cdot \Delta p = \hbar \sqrt{\frac{\pi^2}{12} - \frac{1}{2}} = 0.568 \hbar > 0.5 \hbar. \quad (2.51)$$

Die Lösung erfüllt klar die Heisenberg'sche Unschärferelation unabhängig von der Breite L . Gleichzeitig sehen wir, dass $p_0 = \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \hbar \pi / L = q \hbar$ ist. Daher ist klar, dass der Grundzustand als *stehende Welle* der Überlagerung von zwei gegeneinanderlaufenden Wellen mit Impulsen $\pm p_0$ entspricht. Das Gleiche gilt auch für die Zustände höherer Energie. Die Bedingung für einen *Energieeigenzustand* ist die Realisierung der stehenden Welle (Resonanzbedingung).

Kapitel 3

Allgemeine Formulierung der Quantenmechanik

Die Schrödinger'sche Wellenmechanik ist eine von mehreren Formulierungen der Quantenmechanik. Daneben gibt es (historisch etwas früher) auch die Matrizenmechanik von Heisenberg. Am Ende dieses Kapitels werden wir eine weitere Version der Quantenmechanik diskutieren: die Pfadintegral-Formulierung. Da diese Formulierungen äquivalent sind, wollen wir zunächst eine gemeinsame Sprache einführen, mit der wir leichter die Verbindung zwischen diesen verschiedenen Betrachtungsweisen sehen können.

3.1 Der Hilbert-Raum

Ein Quantensystem entspricht eine Menge von quantenmechanischen Zuständen. (Die Schrödingerschen Wellenfunktionen $\psi(\vec{r}, t)$ sind konkrete Darstellungen solcher Zustände als Funktionen in L^2 .) Wir identifizieren das Quantensystem mit einem abstrakten Vektorraum \mathcal{H} , dem *Hilbertraum*, worin die Zustände Vektoren sind. Wir führen hier die Dirac-Notation ein. Ein Zustand (Zustandsvektor) wird durch $|\alpha\rangle$ bezeichnet, wobei α ein Index ist (siehe Einschub unten).

1. \mathcal{H} ist ein komplexer, linearer Vektorraum: Für alle $|\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$ gilt,

$$|a\alpha + b\beta\rangle = a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle \in \mathcal{H}, \quad \text{wobei } a, b \in \mathbb{C} \quad (3.1)$$

(Kurznotation: $|a\alpha\rangle = a|\alpha\rangle$ und $\langle a\alpha| = a^*\langle\alpha|$). Die Addition ist kommutativ. Es gibt ein Nullelement $|0\rangle$, mit $|\alpha\rangle + |0\rangle = |\alpha\rangle$. Diese Eigenschaften sind äquivalent zum Superpositionsprinzip. Die Zustände $|\alpha_1\rangle, \dots, |\alpha_N\rangle$ sind linear unabhängig, falls

$$\sum_{n=1}^N a_n |\alpha_n\rangle = |0\rangle \quad (3.2)$$

nur für $a_1 = a_2 = \dots = a_N = 0$ möglich ist.

2. \mathcal{H} ist unitär: Es gibt ein Skalarprodukt, d.h. für alle Paare von Zuständen $|\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$ definieren wir eine komplexe Zahl, $\langle\alpha|\beta\rangle$ mit

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\beta|\alpha\rangle^* \\ \langle\alpha|\beta + \gamma\rangle &= \langle\alpha|\beta\rangle + \langle\alpha|\gamma\rangle \\ \langle\alpha|c\beta\rangle &= c\langle\alpha|\beta\rangle = \langle c^*\alpha|\beta\rangle \\ \langle\alpha|\alpha\rangle &> 0, \text{ wenn } |\alpha\rangle \neq |0\rangle \quad (\langle 0|0\rangle = 0) \end{aligned}$$

Zwei Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ stehen *orthogonal* zueinander, wenn

$$\langle\alpha|\beta\rangle = 0. \quad (3.3)$$

Die Norm eines Zustandes $|\alpha\rangle$ ist definiert als

$$\|\alpha\| = \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}. \quad (3.4)$$

Dabei gilt die Dreiecksungleichung und die Schwarz'sche Ungleichung

$$\|\alpha + \beta\| \leq \|\alpha\| + \|\beta\| \quad \text{bzw.} \quad |\langle\alpha|\beta\rangle|^2 \leq \|\alpha\|^2\|\beta\|^2. \quad (3.5)$$

3. \mathcal{H} separabel: Separabel bedeutet, dass es eine abzählbare Menge $M (\subset \mathcal{H})$ von Zuständen $|\alpha_n\rangle \in \mathcal{H}$ gibt, so dass sich jeder Zustand $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ beliebig gut approximieren lässt, d.h. für jedes $\varepsilon > 0$ existiert ein Zustand $|\alpha_n\rangle \in M$ mit $\|\alpha_n - \alpha\| < \varepsilon$.

4. \mathcal{H} ist vollständig: Für jede Cauchy-Folge $\{|\alpha_n\rangle\}$ in \mathcal{H} gilt, dass

$$|\alpha_m\rangle, |\alpha_n\rangle \in \mathcal{H} \Rightarrow \|\alpha_n - \alpha_m\| \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad n, m \rightarrow \infty \quad \text{und} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} |\alpha_n\rangle = |\alpha\rangle \in \mathcal{H} \quad (3.6)$$

Ein Hilbertraum ist ein unitärer Vektorraum, der bezüglich der Norm (definiert via das Skalarprodukt) vollständig ist. Unter diesen Voraussetzungen existiert eine Orthonormalbasis von Zuständen $\{|\phi_n\rangle\}$, die es erlaubt jeden Zustand aus \mathcal{H} durch die Projektion auf die Basiszustände darzustellen. Ein beliebiger Zustand $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ lässt sich als Superposition der folgenden Form schreiben:

$$|\alpha\rangle = \sum_n \langle\phi_n|\alpha\rangle |\phi_n\rangle \quad (3.7)$$

Es gilt auch die Beziehung von Parseval für den Zustand α dargestellt in Gleichung (3.7):

$$\|\alpha\|^2 = \sum_n |\langle\phi_n|\alpha\rangle|^2 \quad (3.8)$$

Beispiel: Betrachte das quantenmechanische System aus Kap. 2.5, der unendlich tiefe Potentialtopf (Breite $L = 2$). Die stationären Zustände werden durch die Wellenfunktionen (etwas anders dargestellt als in (2.44))

$$\psi_n(x) = \sin\left(\frac{n\pi}{2}(x+1)\right) \quad \Leftrightarrow \quad |\psi_n\rangle. \quad (3.9)$$

Die Menge $\{|\psi_n\rangle\}$ bildet eine orthonormale Basis des Hilbertraum \mathcal{H} aller Zustände die eine endliche Wellenfunktion im Bereich $-1 < x < +1$ haben, die bei $x = \pm 1$ verschwindet.

$$\langle\psi_n|\psi_{n'}\rangle = \int_{-1}^{+1} dx \sin\left(\frac{n\pi}{2}(x+1)\right) \sin\left(\frac{n'\pi}{2}(x+1)\right) = \delta_{nn'} \quad (3.10)$$

Jede Wellenfunktion in \mathcal{H} kann als Überlagerung der stationären Zustände erhalten werden. Betrachte etwa die Wellenfunktion in \mathcal{H} mit $\psi(x) = x + 1$ für $-1 \leq x \leq 0$ und $\psi(x) = 1 - x$ für $0 \leq x \leq 1$. Dieser Zustand $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ kann angenähert werden durch

$$|\phi_m\rangle = \sum_{n=0}^m \frac{(-1)^n 8}{\pi^2(2n+1)^2} |\psi_{2n+1}\rangle \quad \text{mit} \quad \lim_{m \rightarrow \infty} |\phi_m\rangle = |\psi\rangle \quad (3.11)$$

Jede andere Wellenfunktion ist ebenfalls als Fourier-Reihe darstellbar. Daher ist \mathcal{H} vollständig und separabel (abzählbar unendliche Basis).

Dirac-Notation:

Wir haben die Zustandsvektoren des Hilbertraumes \mathcal{H} durch das Symbol $|\alpha\rangle$ dargestellt. Der Zustand mit dem "Index" α entspricht einem Vektor in \mathcal{H}

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \rightarrow |\alpha\rangle. \quad (3.12)$$

Wir können nun auch den *dualen* Zustandvektor definieren durch

$$(a_1^*, a_2^*, \dots) \rightarrow \langle\alpha| \quad (3.13)$$

Für die dualen Zustandvektoren gelten die analogen Regeln wie für $|\alpha\rangle$. Wir nennen den Zustandsvektor $|\alpha\rangle$ "ket" und $\langle\alpha|$ "bra", abgeleitet vom Wort "bracket":

$$\underbrace{\langle\alpha|}_{\text{bra}} \quad \underbrace{|\beta\rangle}_{\text{ket}} \quad (3.14)$$

Daraus ergibt sich das Skalarprodukt in natürlicher Weise:

$$|\alpha\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad |\beta\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \Rightarrow \langle\alpha|\beta\rangle = a_1^*b_1 + a_2^*b_2 + \dots \quad (3.15)$$

Wenn wir nun eine vollständige Orthonormalbasis von Zuständen $|n\rangle$ betrachten ($\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$), können wir $|\alpha\rangle$ ausdrücken als

$$|\alpha\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\alpha\rangle, \quad (3.16)$$

woraus sich die *Vollständigkeitsrelation* ergibt:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1, \quad (3.17)$$

d.h. eine Darstellung der Eins als Summe über die gesamte orthonormale Basis.

Wir betrachten nun die zwei speziellen Basen, die Ortsraumdarstellung und die Impulsraumdarstellung. Wir definieren die Zustände

$$\begin{aligned} |\vec{r}\rangle &\rightarrow \text{Teilchen am Ort } \vec{r} \\ |\vec{p}\rangle &\rightarrow \text{Teilchen mit Impuls } \vec{p}, \end{aligned}$$

die je ein vollständiges orthonormiertes Basis-Set sind: $\{|\vec{r}\rangle | \vec{r} \in \mathbb{R}^3\}$ und $\{|\vec{p}\rangle | \vec{p} \in \mathbb{R}^3\}$.

$$\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') \quad \text{und} \quad \langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle = (2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}') \quad (3.18)$$

Die Eins entspricht

$$1 = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \quad (3.19)$$

Wenn wir einen Zustand $|\psi\rangle$ betrachten, dann ist

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \psi \rangle &= \psi(\vec{r}) && \text{die Ortsraum-Wellenfunktion des Teilchens,} \\ \langle \vec{p} | \psi \rangle &= \tilde{\psi}(\vec{p}) && \text{die Impulsraum-Wellenfunktion des Teilchens.} \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass

$$|\psi\rangle = \int d^3r \psi(\vec{r}) |\vec{r}\rangle = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tilde{\psi}(\vec{p}) |\vec{p}\rangle. \quad (3.20)$$

Der Basiswechsel entspricht der Fouriertransformation

$$|\vec{p}\rangle = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \quad (3.21)$$

wobei $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ die Transformationsmatrix darstellt:

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \psi \rangle = \int d^3r \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \underbrace{\langle \vec{r} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r})} = \int d^3r e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \psi(\vec{r}), \quad (3.22)$$

woraus folgt, dass

$$\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (3.23)$$

3.2 Lineare Operatoren

Wir betrachten nun lineare Operatoren im Hilbertraum \mathcal{H} . Ein Operator \hat{A} ordnet einem Zustand aus \mathcal{H} einen neuen Zustand in \mathcal{H} zu.

$$|\beta\rangle = \hat{A}|\alpha\rangle \quad (3.24)$$

wobei $|\alpha\rangle \in D_{\hat{A}} \subset \mathcal{H}$ (Definitionsbereich von \hat{A}) und $|\beta\rangle \in W_{\hat{A}} \subset \mathcal{H}$ (Wertebereich von \hat{A}). Der Operator \hat{A} ist *linear*, falls gilt:

$$\hat{A}(a_1|\alpha_1\rangle + a_2|\alpha_2\rangle) = a_1\hat{A}|\alpha_1\rangle + a_2\hat{A}|\alpha_2\rangle. \quad (3.25)$$

für $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle \in D_{\hat{A}}$.

Wir führen den *adjungierten* Operator von \hat{A} als \hat{A}^+ ein, mit

$$\langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{A}^+ | \beta \rangle^*, \quad (3.26)$$

wodurch der adjungierte Operator eindeutig definiert ist. Für Produkte von Operatoren gilt $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$.

Wir nennen einen Operator \hat{A} *hermitesch*, wenn

$$\hat{A} = \hat{A}^+. \quad (3.27)$$

Der *Kommutator* zweier Operatoren ist

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (3.28)$$

Identitäten:

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad \text{und} \quad [\hat{A}, \hat{B}]^+ = [\hat{B}^+, \hat{A}^+]. \quad (3.29)$$

Eine Funktion eines Operators wird durch die Taylorentwicklung definiert:

$$f(\hat{A}) = \sum_n \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) (\hat{A})^n \quad (3.30)$$

Für die Exponentialfunktion findet man

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!}. \quad (3.31)$$

Ferner ist

$$e^{\widehat{A}}\widehat{B}e^{-\widehat{A}} = \widehat{B} + [\widehat{A}, \widehat{B}] + \frac{1}{2!}[\widehat{A}, [\widehat{A}, \widehat{B}]] + \dots, \quad (3.32)$$

die Baker-Hausdorff Beziehung. Wenn $[\widehat{A}, \widehat{B}]$ mit \widehat{A} und \widehat{B} kommutiert, oder wenn sogar $[\widehat{A}, \widehat{B}] \in \mathbb{C}$, dann gilt auch

$$e^{\widehat{A}}e^{\widehat{B}} = e^{\widehat{B}}e^{\widehat{A}}e^{[\widehat{A}, \widehat{B}]}, \quad (3.33)$$

$$e^{\widehat{A}+\widehat{B}} = e^{\widehat{A}}e^{\widehat{B}}e^{-\frac{1}{2}[\widehat{A}, \widehat{B}]}. \quad (3.34)$$

Projektionsoperator: Wir definieren den Projektionsoperator \widehat{P}_γ , der einen Zustand auf die Komponente $|\gamma\rangle$ projiziert. In der Dirac-Notation wird dieser Operator dargestellt als $\widehat{P}_\gamma = |\gamma\rangle\langle\gamma|$, d.h.

$$\widehat{P}_\gamma|\psi\rangle = |\gamma\rangle\langle\gamma|\psi\rangle. \quad (3.35)$$

Die Projektionsoperatorbeziehung $\widehat{P}_\gamma^2 = \widehat{P}_\gamma$ bedingt, dass $\langle\gamma|\gamma\rangle = 1$.

Operatoren lassen sich in der Dirac-Notation in jeder beliebigen Basis als *Matrizen* darstellen. In der Basis $\{|n\rangle\}$ ist

$$\widehat{A} = \sum_{m,n} |m\rangle\langle m|\widehat{A}|n\rangle\langle n| = \sum_{m,n} A_{mn}|m\rangle\langle n| \quad (3.36)$$

wobei $A_{mn} = \langle m|\widehat{A}|n\rangle$ einem Matricelement entspricht. Der adjungierte Operator ist dann

$$\widehat{A}^+ = \sum_{mn} A_{nm}^*|m\rangle\langle n| \quad (3.37)$$

Eigenzustände und Eigenwerte: Wir betrachten einen linearen Operator mit

$$\widehat{A}|\alpha_n\rangle = a_n|\alpha_n\rangle. \quad (3.38)$$

$|\alpha_n\rangle$ ist ein Eigenzustand des Operators \widehat{A} mit Eigenwert $a_n \in \mathbb{C}$. Falls \widehat{A} hermitesch ist, gilt $a_n = a_n^*$ und alle Eigenzustände sind orthogonal, $\langle\alpha_m|\alpha_n\rangle = \delta_{mn}$. Falls ein Eigenwert entartet ist, d.h. $a_m = a_n = \dots$ dann können die Eigenzustände orthogonalisiert werden. Die Eigenzustände eines hermiteschen Operators bilden ein vollständiges orthonormiertes Set (VONS).

Falls zwei hermitesche Operatoren \widehat{A} und \widehat{B} kommutieren, d.h.: $[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0$, dann besitzen sie ein gemeinsames VONS von Eigenzuständen und umgekehrt.

$$\widehat{A}|\alpha_n\rangle = a_n|\alpha_n\rangle \quad \text{und} \quad \widehat{B}|\alpha_n\rangle = b_n|\alpha_n\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \widehat{B}\widehat{A}|\alpha_n\rangle = \widehat{A}\widehat{B}|\alpha_n\rangle = a_nb_n|\alpha_n\rangle. \quad (3.39)$$

Die Kenntnis der Eigenwerte und -zustände erlaubt die *Spektraldarstellung* eines hermiteschen Operators:

$$\widehat{A} = \sum_n a_n|\alpha_n\rangle\langle\alpha_n|. \quad (3.40)$$

Damit ist der Erwartungswert eines Operator für den Zustand $|\psi\rangle$.

$$\langle\widehat{A}\rangle = \langle\psi|\widehat{A}|\psi\rangle = \sum_n a_n|\langle\alpha_n|\psi\rangle|^2. \quad (3.41)$$

Dabei entspricht $|\langle\alpha_n|\psi\rangle|^2$ der Wahrscheinlichkeit, den Zustand $|\alpha_n\rangle$ im Zustand $|\psi\rangle$ vorzufinden. Die Eigenzustände des Hamilton-Operators \widehat{H} sind die stationären Zustände und ihr Eigenwert ist die Energie,

$$\widehat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad \Rightarrow \quad \widehat{H} = \sum_n E_n|\phi_n\rangle\langle\phi_n|. \quad (3.42)$$

Die stationären Zustände bilden ein VONS.

Ortsraum- und Impulsraumdarstellung: Betrachte ein VONS $\{|\vec{r}\rangle\}$ von Eigenzuständen zum Ortsoperator \widehat{r} , d.h.: $\widehat{r}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle$. Der Ortsoperator kann auch dargestellt werden in der Spektraldarstellung.

$$\widehat{r} = \int d^3r \vec{r}|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|. \quad (3.43)$$

Analog existiert ein VONS $\{|\vec{p}\rangle\}$ von Eigenzuständen des Impulsoperators \widehat{p} mit $\widehat{p}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle$ und der Spektraldarstellung

$$\widehat{p} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \vec{p}|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|. \quad (3.44)$$

Der Erwartungswert des Ortsoperator für den Zustand $|\psi\rangle$ ist dann

$$\langle\psi|\widehat{r}|\psi\rangle = \int d^3r d^3r' \underbrace{\langle\psi|\vec{r}\rangle}_{\psi^*(\vec{r})} \underbrace{\langle\vec{r}|\widehat{r}|\vec{r}'\rangle}_{\vec{r}\delta^{(3)}(\vec{r}-\vec{r}')} \underbrace{\langle\vec{r}'|\psi\rangle}_{\psi(\vec{r}')} = \int d^3r \vec{r} |\psi(\vec{r})|^2. \quad (3.45)$$

Der Erwartungswert des Impulsoperators ist

$$\langle\psi|\widehat{p}|\psi\rangle = \int d^3r d^3r' \langle\psi|\vec{r}'\rangle \langle\vec{r}'|\widehat{p}|\vec{r}\rangle \langle\vec{r}|\psi\rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{r}), \quad (3.46)$$

woraus sich ergibt, dass

$$\langle\vec{r}'|\widehat{p}|\vec{r}\rangle = \delta^{(3)}(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}. \quad (3.47)$$

Dies ist im Impulsraum dargestellt als,

$$\langle\psi|\widehat{p}|\psi\rangle = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \vec{p} |\tilde{\psi}(\vec{p})|^2. \quad (3.48)$$

3.3 Dichtematrix quantenmechanischer Systeme

Quantenmechanische Systeme können durch die Dichtematrix $\widehat{\rho}$ beschrieben werden. Der Erwartungswert eines Operators \widehat{A} kann durch die Spur ausgedrückt werden: $\langle\widehat{A}\rangle = \text{Sp}\{\widehat{\rho}\widehat{A}\}$. Für einen *reinen* Zustand $|\psi\rangle$ ist die Dichtematrix $\widehat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$. Daher

$$\begin{aligned} \langle\widehat{A}\rangle &= \text{Sp}\{\widehat{\rho}\widehat{A}\} = \sum_n \langle n|\psi\rangle\langle\psi|\widehat{A}|n\rangle = \sum_{m,n} \langle n|\psi\rangle\langle\psi|m\rangle\langle m|\widehat{A}|n\rangle \\ &= \sum_{m,n} \psi_m^* A_{mn} \psi_n = \sum_{m,n} \langle\psi|m\rangle\langle m|\widehat{A}|n\rangle\langle n|\psi\rangle = \langle\psi|\widehat{A}|\psi\rangle. \end{aligned} \quad (3.49)$$

wobei wir $1 = \sum_m |m\rangle\langle m|$ eingesetzt haben. Die Dichtematrix eines reinen Zustandes erfüllt folgende Bedingungen:

$$\begin{aligned} \text{Sp}\{\widehat{\rho}\} &= 1, \\ \widehat{\rho}^2 &= \widehat{\rho}, \\ \widehat{\rho}^+ &= \widehat{\rho}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Für einen *gemischten* Zustand gelten diese Bedingungen nicht. Wir betrachten eine Mischung der Zustände im Set $\{|\psi_n\rangle\}$. Der Erwartungswert von \widehat{A} für einen gemischten Zustand ist

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle. \quad (3.51)$$

wobei p_n die Wahrscheinlichkeit ist, dass der reine Zustand $|\psi_n\rangle$ vorkommt ($0 \leq p_n \leq 1$). Die Wahrscheinlichkeiten addieren sich zu 1: $\sum_n p_n = 1$. Der gemischte Zustand wird durch die Dichtematrix

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (3.52)$$

definiert, mit $\text{Sp}\{\hat{\rho}\} = 1$, $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ ($\text{Sp}\{\hat{\rho}^2\} \leq 1$), $\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$. Einen gemischten Zustand können wir nicht als einzelnen Vektor im Hilbertraum darstellen, da er nicht einer Linearkombination (kohärenten Überlagerung) von mehreren Zuständen entspricht.

3.4 Postulate der Quantenmechanik

In dieser Sprache können die Postulate der Quantenmechanik neu formuliert werden.

P1: Jeder Zustand eines quantenmechanischen Systems wird durch ein Element $|\psi\rangle$ des Hilbertraumes \mathcal{H} beschrieben.

P2: Den messbaren Grössen (Observablen) entsprechen hermitesche Operatoren, z.B. der Ortsoperator \hat{r} .

P3: Der Erwartungswert (Mittelwert) $\langle \hat{A} \rangle$ einer Observablen \hat{A} in einem gegebenen Zustand $|\psi\rangle$ wird durch das Skalarprodukt $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ definiert, wobei $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$, d.h.

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (3.53)$$

P4: Die Zeitentwicklung der Zustände wird durch den Hamilton-Operator \hat{H} (äquivalent zur Schrödingergleichung) bestimmt,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.54)$$

Im einfachsten Fall für ein Teilchen hat er die Form

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \quad (3.55)$$

und entspricht der klassischen Hamiltonfunktion, worin die Orts- und Impulskoordinaten durch ihre entsprechenden hermiteschen Operatoren ersetzt werden. Falls wir die Gleichung auf beiden Seiten mit $\langle \hat{r} |$ multiplizieren erhalten wir die Schrödinger-Gleichung im Ortsraum. Schrödingergleichungen können daher in jedem VONS definiert werden.

P5: Falls bei einer Messung der Observablen \hat{A} der Eigenwert a_n gemessen wurde, dann geht der Zustand des Systems in den entsprechenden Eigenzustand $|\alpha_n\rangle$ über. Es können für einen Operator \hat{A} nur die Eigenwerte als Messergebnis auftreten. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Messergebnis a_n ist für den Zustand $|\psi\rangle$, ist $|\langle \alpha_n | \psi \rangle|^2$. Damit ist der Erwartungswert von \hat{A} :

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{A} | \alpha_n \rangle \langle \alpha_n | \psi \rangle = \sum_n a_n |\langle \alpha_n | \psi \rangle|^2. \quad (3.56)$$

3.5 Unschärferelationen und Bewegungsgleichung für Operatoren

Verallgemeinerte Unschärferelation: Wir betrachten zwei hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} , die Observablen entsprechen. Für einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ ist die Standardabweichung vom Erwartungswert definiert als

$$\Delta A^2 = \langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 | \psi \rangle \quad \text{und} \quad \Delta B^2 = \langle \psi | (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)^2 | \psi \rangle. \quad (3.57)$$

Die Schwarz'sche Ungleichung und einige Umformungen ergeben

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle|. \quad (3.58)$$

Das bedeutet, dass Observablen, die nicht kommutierenden Operatoren entsprechen, nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden können. Anders ausgedrückt entspricht dies der Aussage, dass diese Operatoren nicht die gleichen Zustände als Eigenzustände haben können.

Bewegungsgleichung der Operatoren: Sei \hat{H} ein zeitunabhängiger Hamilton-Operator. Dann wird die Zeitevolution eines Zustandes durch

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle \quad (3.59)$$

beschrieben. Der Erwartungswert eines Operators ist dann

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle. \quad (3.60)$$

Dies entspricht der *Schrödinger-Darstellung* der Quantenmechanik, d.h. die Zeitentwicklung der Zustände (Wellenfunktion) wird betrachtet. Daraus folgt natürlich auch die Zeitevolution der Dichtematrix:

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t/\hbar} \quad (3.61)$$

woraus sich folgende Operator-Differentialgleichung ergibt,

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \quad \Rightarrow \quad \langle \hat{A} \rangle(t) = \text{Sp}(\hat{\rho}(t) \hat{A}). \quad (3.62)$$

Die Evolution der Dichtematrix eines Zustandes wird durch den Kommutator mit dem Hamilton-Operator bestimmt. Beachte, dass dies sowohl für reine als auch für gemischte Zustände gilt.

Anstatt den zeitabhängigen Zustand zu benutzen, können wir aber auch die Zeitabhängigkeit auf den Operator abwälzen, d.h.:

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi(0) | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{A}(t) | \psi(0) \rangle \quad (3.63)$$

mit

$$\hat{A}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar}. \quad (3.64)$$

Diese Formulierung wird *Heisenberg-Darstellung* genannt. Damit muss der zeitabhängige Operator auch eine Bewegungsgleichung erfüllen:

$$\frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}](t). \quad (3.65)$$

Beachte den Unterschied zwischen dieser und der Gleichung für die Dichtematrix.

Ferner beschreiben die Bewegungsgleichungen der Operatoren auch die Entwicklung der Erwartungswerte:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle(t) = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{A}]\rangle. \quad (3.66)$$

Betrachten wir nun ein Teilchen, dessen Dynamik durch $\hat{H} = \hat{\vec{p}}^2/2m + V(\hat{\vec{r}})$ beschrieben wird, so ergibt sich aus der obigen Gleichung das *Ehrenfest-Theorem* für die Erwartungswerte der Orts- und Impulsoperatoren

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{r}}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{\vec{r}}]\rangle = \frac{\langle\hat{\vec{p}}\rangle}{m} \quad (3.67)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{p}}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{\vec{p}}]\rangle = -\langle\vec{\nabla} V(\hat{\vec{r}})\rangle \quad (3.68)$$

woraus sich durch Kombination der beiden Gleichungen

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle\hat{\vec{r}}\rangle = -\langle\vec{\nabla} V(\hat{\vec{r}})\rangle = \langle\vec{F}(\hat{\vec{r}})\rangle \quad (3.69)$$

ergibt mit $\vec{F} = -\vec{\nabla} V$ als Kraft. Dies ähnelt natürlich sehr der Newton'schen Bewegungsgleichung der klassischen Mechanik. Man findet jedoch im allgemeinen

$$\langle\vec{F}(\hat{\vec{r}})\rangle \neq \vec{F}(\langle\hat{\vec{r}}\rangle), \quad (3.70)$$

so dass die Äquivalenz nicht streng gilt.

3.6 Pfadintegral-Formulierung

Nach der Schrödinger-Darstellung mit zeitabhängigen Zuständen (Wellenmechanik) und der Heisenberg-Darstellung mit zeitabhängigen Operatoren (Matrizenmechanik), wenden wir uns nun einer Formulierung der Quantenmechanik zu, die sich auf den Propagator von Teilchen konzentriert. Betrachten wir nun die Zeitevolution eines Zustandes $|\psi\rangle$ von der Zeit t' bis t ($t > t'$):

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t')|\psi(t')\rangle. \quad (3.71)$$

Dabei ist nach (3.59)

$$\hat{U}(t, t') = e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar}. \quad (3.72)$$

Betrachten wir nun die Ortsraumformulierung, indem wir von links mit $\langle\vec{r}|\$ multiplizieren und eine Eins einfügen:

$$\underbrace{\langle\vec{r}|\psi(t)\rangle}_{\psi(\vec{r}, t)} = \int d^3r' \langle\vec{r}|\hat{U}(t, t')|\vec{r}'\rangle \underbrace{\langle\vec{r}'|\psi(t')\rangle}_{\psi(\vec{r}', t')}. \quad (3.73)$$

Wenn wir dies jetzt mit der Propagation der Wellenfunktion in Kapitel 2 vergleichen, können wir den allgemeinen Propagator definieren:

$$K(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \langle\vec{r}|e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar}|\vec{r}'\rangle\Theta(t-t') \quad (3.74)$$

wobei \hat{H} ein zeitunabhängiger Hamilton-Operator sei. Wir beschränken uns darauf, dass $t > t'$, hier sichergestellt durch die Stufenfunktion $\Theta(t)$ (wir nennen diesen Propagator *retardiert*). Wir nehmen nun an, dass wir das Energiespektrum E_n und die zugehörigen Eigenzustände $|\phi_n\rangle$ von \hat{H} kennen. Da diese Zustände ein VONS bilden, d.h.

$$1 = \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \quad (3.75)$$

können wir (3.74) umschreiben als

$$K(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = K(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = \sum_n \langle \vec{r} | \phi_n \rangle e^{-iE_n(t-t')/\hbar} \langle \phi_n | \vec{r}' \rangle \Theta(t - t'). \quad (3.76)$$

Wir können $K(\vec{r}, \vec{r}'; t)$ nun bezüglich der Zeit Fourier-transformieren:

$$\tilde{K}(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \int_0^{+\infty} dt e^{iEt/\hbar - \eta t/\hbar} K(\vec{r}, \vec{r}'; t) = i\hbar \sum_n \frac{\langle \vec{r} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \vec{r}' \rangle}{E - E_n + i\eta} = i\hbar \sum_n \frac{\varphi_n(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}')^*}{E - E_n + i\eta}, \quad (3.77)$$

wobei $\varphi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \phi_n \rangle$ die Wellenfunktion des stationären Zustandes $|\phi_n\rangle$ ist. Zusätzlich wurde noch ein Faktor $e^{-\eta t}$ eingeführt, um die Konvergenz des Zeitintegrals sicherzustellen ($\eta > 0$ und klein). Wir nennen $K(\vec{r}, \vec{r}'; t - t')$ oder $\tilde{K}(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ auch retardierte Greensfunktion des quantenmechanischen Systems. Sie enthält all die wesentlichen Informationen über das Energiespektrum und insbesondere die Propagation der Wellenfunktion bei gegebenen Anfangsbedingungen $\psi(\vec{r}, 0)$. Wir nennen (3.77) auch Spektral- oder Lehmann-Darstellung der Greensfunktion¹.

Nun gehen wir von einer anderen Seite an den Propagator (3.74) heran. Wir unterteilen das Zeitintervall $[t', t]$ ($t > t'$) in N gleiche Abschnitte, so dass $t' = t_0$, $t = t_N$ und

$$t_j = t_0 + j \frac{t - t'}{N} = t_0 + j\epsilon \quad j = 0, 1, \dots, N. \quad (3.78)$$

Dann schreiben wir (3.74) um als

$$K(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = \langle \vec{r} | \prod_{j=1}^N e^{-i\hat{H}(t_j - t_{j-1})/\hbar} | \vec{r}' \rangle. \quad (3.79)$$

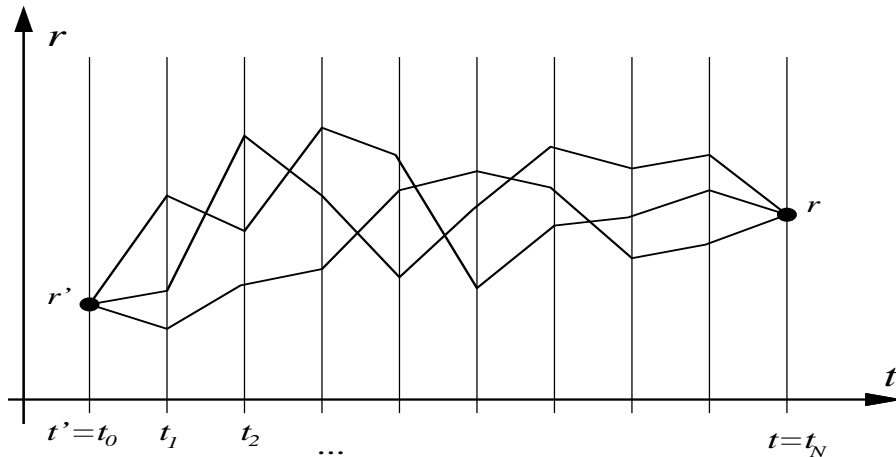
Durch Einschleiben von

$$1 = \int d^3r_j | \vec{r}_j \rangle \langle \vec{r}_j | \quad (3.80)$$

zwischen allen Faktoren, erhalten wir

$$K(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = \int d^3r_{N-1} d^3r_{N-2} \cdots d^3r_1 K(\vec{r}, \vec{r}_{N-1}; t_N - t_{N-1}) \times K(\vec{r}_{N-1}, \vec{r}_{N-2}; t_{N-1} - t_{N-2}) \cdots K(\vec{r}_1, \vec{r}'; t_1 - t_0). \quad (3.81)$$

Halten wir Anfangs- und Endpunkt, \vec{r}' und \vec{r} fest, dann entspricht diese Form einem hochdimensionalen Integral über alle möglichen Verbindungen in den Abschnitten zwischen diesen beiden Punkten.



¹Interessant ist auch, dass sich daraus die Zustandssumme des Systems bestimmen lässt:

$$Z = \int d^3r K(\vec{r}, \vec{r}; t - t' = -i\hbar/k_B T) = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

Dies ist eine der wichtigsten Größen in der Statistischen Physik.

Betrachten wir nun einen einzelnen Abschnitt

$$K(\vec{r}_j, \vec{r}_{j-1}; t_j - t_{j-1}) = \langle \vec{r}_j | e^{-i\hat{H}(t_j - t_{j-1})/\hbar} | \vec{r}_{j-1} \rangle, \quad (3.82)$$

wobei gemäss Definition $t_j > t_{j-1}$. Nun führen wir eine Eins für den Impuls ein (3.19) und erhalten für genügend kleine ϵ

$$\begin{aligned} K(\vec{r}_j, \vec{r}_{j-1}; t_j - t_{j-1}) &\approx \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \langle \vec{r}_j | \vec{p} \rangle e^{-iH(\vec{p}, \vec{r}_j)(t_j - t_{j-1})/\hbar} \langle \vec{p} | \vec{r}_{j-1} \rangle \\ &= \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-iH(\vec{p}, \vec{r}_j)(t_j - t_{j-1})/\hbar + i\vec{p} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1})/\hbar}. \end{aligned} \quad (3.83)$$

wobei wir folgende Näherungen machen:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_j | e^{-i\hat{H}\epsilon/\hbar} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{r}_{j-1} \rangle &\approx \langle \vec{r}_j | 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \epsilon | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{r}_{j-1} \rangle \\ &= \langle \vec{r}_j | \vec{p} \rangle \left[1 - i \frac{\epsilon}{\hbar} H(\vec{p}, \vec{r}_j) \right] \\ &\approx \langle \vec{r}_j | \vec{p} \rangle e^{-i\epsilon H(\vec{p}, \vec{r}_j)/\hbar} \end{aligned} \quad (3.84)$$

Hier ist $H(\vec{p}, \vec{r})$ nicht mehr ein Operator, sondern die Hamiltonfunktion, z.B.

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (3.85)$$

Damit können wir die Impulsintegration ausführen (Fresnel Integral) und erhalten

$$K(\vec{r}_j, \vec{r}_{j-1}; t_j - t_{j-1}) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right)^{3/2} e^{iS_{kl}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1})/\hbar}, \quad (3.86)$$

wobei

$$S_{kl}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1}) = \epsilon \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1}}{\epsilon} \right)^2 - V(\vec{r}_j) \right]. \quad (3.87)$$

Dies ist die klassische Wirkung für den geraden Pfad zwischen \vec{r}_j und \vec{r}_{j-1} über ein Zeitintervall ϵ unter der Annahme, dass sich das Potential auf diesem Weg nicht ändert, sondern konstant gleich $V(\vec{r}_j)$ bleibt:

$$S_{kl}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1}) \approx \int_{t_j - \epsilon}^{t_j} dt \mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t), \quad (3.88)$$

wobei \mathcal{L} die Langrangefunktion ist:

$$\mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t) = \frac{m}{2} \dot{\vec{r}}^2 - V(\vec{r}). \quad (3.89)$$

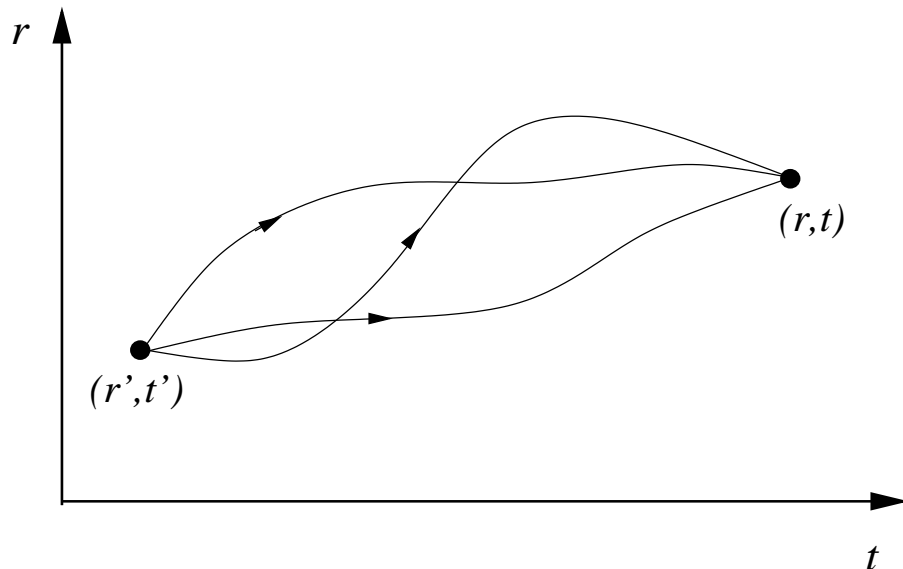
Die Beziehung zwischen (3.87) und (3.88) wird offensichtlich, wenn wir annehmen, dass

$$\frac{\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1}}{\epsilon} \rightarrow \dot{\vec{r}}_j. \quad (3.90)$$

Daher wählen wir die Abschnitte immer dichter und schreiben (3.81) als

$$K(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = \int \mathcal{D}^3 r e^{iS_{kl}[\vec{r}; t - t']/\hbar}. \quad (3.91)$$

Dies ist eine abgekürzte Schreibweise mit folgender Bedeutung: um K zu berechnen muss man den Phasenfaktor $\exp(iS_{kl}[\vec{r}; t - t']/\hbar)$ über alle stetigen Pfade, die die beiden Punkte \vec{r} und \vec{r}' in der Zeit $t - t'$ verbinden, integrieren. Dies wird als *Pfadintegral* bezeichnet. Die Stetigkeit der Pfade ist ein wichtiger Punkt, der (3.88) und (3.90) rechtfertigt. Diese Stetigkeit ist jedoch eine Annahme, die nicht zwangsläufig gewährleistet ist, aber in den meisten praktischen Fällen kein Problem darstellt.



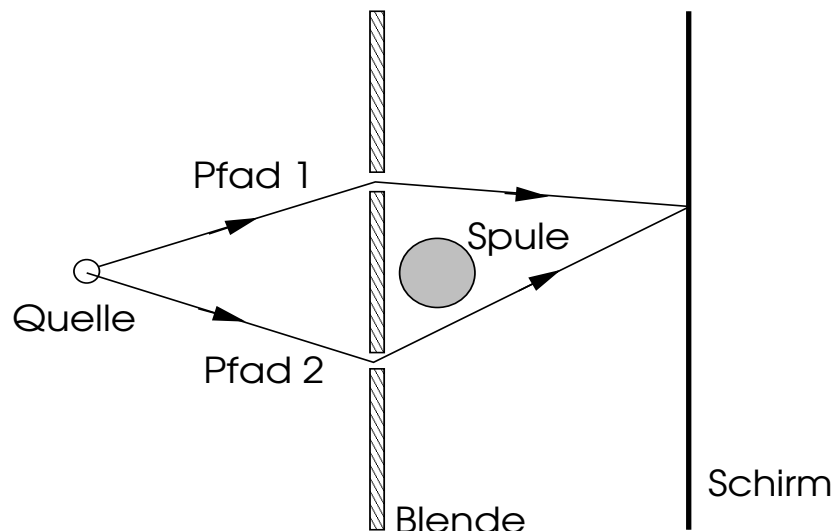
Diese Formulierung der Quantenmechanik geht auf Feynman zurück und hat sich in vielen Bereichen der Quantenfeldtheorie als sehr nützliches Instrument herausgestellt ². Da jedoch die Berechnung von $K(\vec{r}, \vec{r}'; t - t')$ eine komplette Lösung des quantenmechanischen Modells beinhaltet, ist K nur in wenigen Fällen exakt bekannt. Ein Beispiel ist das freie Teilchen, das wir schon im Kapitel 2 betrachtet hatten. Näherungslösungen sind jedoch in vielen Fällen möglich. Wir wenden nun die Philosophie des Pfadintegrals auf ein wichtiges Phänomen der Quantenmechanik an.

Aharonov-Bohm-Effekt (1959): Ein interessantes Interferenzphänomen findet man, wenn man ein geladenes Teilchen in einem magnetischen Feld untersucht. Wir betrachten als experimentelle Anordnung eine Doppelspaltblende zwischen Quelle (\vec{r}_Q) und Schirm (\vec{r}_S). Damit gibt es zwei Typen von Pfaden, jeweils durch einen der beiden Spalte 1 oder 2.

Nun werde eine dünne magnetische Spule so eingefügt, dass die beiden Pfadtypen jeweils links bzw. rechts daran vorbeiführen. Dieses Problem kann nun qualitativ sehr einfach in der Pfadintegralform betrachtet werden. Die Lagrange-Funktion hat die Form

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \dot{\vec{r}}^2 + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \cdot \dot{\vec{r}}, \quad (3.92)$$

wobei e die Ladung des Teilchens ist.



²Literatur: R.P. Feynman and A.R. Hibbs: *Quantum Mechanics and Path Integrals*, Mc-Graw Hill; H. Kleinert, *Pfadintegrale - in Quantenmechanik, Statistik und Polymerphysik*, Wissenschaftsverlag

Daraus ergibt sich für die beiden Pfadtypen:

$$K_j(\vec{r}_S, \vec{r}_Q; t) = K_j^{(0)}(\vec{r}_S, \vec{r}_Q; t) \exp\left(-i \frac{e}{\hbar c} \int_{\text{Pfad } j} d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{r})\right) = K_j^{(0)} e^{i\alpha_j}. \quad (3.93)$$

Dabei ist $K_j^{(0)}$ der Propagator des freien Teilchens ohne Magnetfeld, und $e^{i\alpha_j}$ beinhaltet den Effekt des Feldes. Der Gesamtpropagator beider Pfade ist die Summe

$$K(\vec{r}_S, \vec{r}_Q; t) = K_1^{(0)} e^{i\alpha_1} + K_2^{(0)} e^{i\alpha_2} = K_1^{(0)} e^{i\alpha_1} + K_2^{(0)} e^{i\alpha_1} e^{i(\alpha_2 - \alpha_1)} = K_1' + K_2' e^{i(\alpha_2 - \alpha_1)} \quad (3.94)$$

wobei wir den Phasenfaktor $e^{i\alpha_1}$ in K_j' absorbiert haben. Nun taucht in der Interferenz der beiden Pfade die Phasendifferenz $\alpha_2 - \alpha_1$ auf, die durch das Vektorpotential bestimmt ist. Es ist leicht zu sehen, dass

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{e}{\hbar c} \left(\int_{\text{Pfad } 2} - \int_{\text{Pfad } 1} \right) d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = \frac{e}{\hbar c} \oint d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = \frac{e}{\hbar c} \Phi = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}. \quad (3.95)$$

Diese Phasendifferenz ist proportional zum magnetischen Fluss Φ der von den beiden Pfaden eingeschlossen wird:

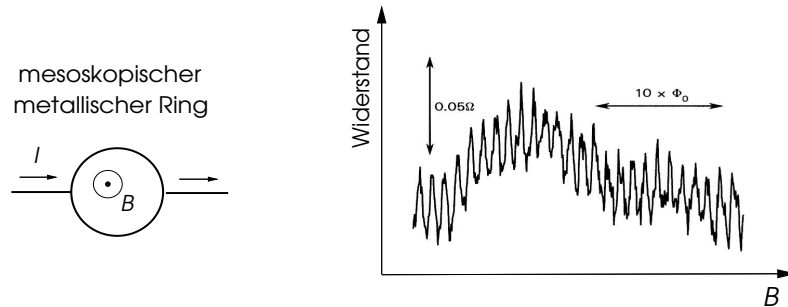
$$\Phi = \int_{\text{Fläche}} d\vec{S} \cdot \vec{B} = \int_{\text{Fläche}} d\vec{S} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \stackrel{\text{Stokes}}{=} \oint d\vec{s} \cdot \vec{A}. \quad (3.96)$$

Nun sehen wir, dass für

$$\alpha_2 - \alpha_1 = 2\pi n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.97)$$

das Magnetfeld keinen Einfluss hat. Somit ändert sich das Interferenzmuster periodisch mit der Periode des Flussquantums $\Phi_0 = hc/e$, das für die Elektronladung $4.135 \times 10^{-7} \text{ Gauss cm}^2$ ist. Ein äusserst überraschender Aspekt ist, dass dieser Effekt nur vom magnetischen Fluss abhängt, der durch die beiden Pfade eingeschlossen wird. Die Interferenz-Oszillationen finden auch dann statt, wenn die Teilchentrajektorien nie durch ein Gebiet mit endlichem Magnetfeld verlaufen.

Es gibt viele experimentelle Verifikationen des Aharonov-Bohm-Effekt. Ein Beispiel ist der oszillierenden Magnetowiderstand von mesoskopischen Ringen in Magnetfeld ("Observation of h/e Aharonov-Bohm Oscillations in Normal-Metal Rings", R.A. Webb u.a. Physical Review Letters 54, 2696 (1985)).



Aber auch die makroskopische Flussquantisierung in supraleitenden Ringen ist ein äquivalentes Phänomen.

Kapitel 4

Quantenmechanik in einer räumlichen Dimension

In diesem Kapitel kehren wir wieder zur konkreten Darstellung von Quantensystemen in der Schrödinger'schen Formulierung zurück. Das Ziel ist es, hier anhand eines repräsentativen Spektrums einfacher Quantensysteme in einer räumlichen Dimension einige der wichtigsten Konzepte der Quantenmechanik einzuführen. Dazu gehören unter anderem die diskreten Energiespektren der gebundenen Zustände und die kontinuierlichen Spektren der ausgedehnten Zustände, die Streuung von Teilchen und ihr "Tunneln" durch Potentialbarrieren, sowie auch die Energiebänder periodischer Potentiale.

4.1 Der harmonische Oszillator

Der harmonische Oszillator ist eines der wenigen Probleme der Quantenmechanik, die sich in allen Dimensionen exakt lösen lassen. In dieser Rolle bildet der harmonische Oszillator die Basis weiterer Entwicklungen der Quantenmechanik, wie etwa der Quantenfeldtheorie. Wir haben den Hamilton-Operator schon früher eingeführt:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2. \quad (4.1)$$

Wir sind an den stationären Zuständen interessiert, d.h. an den Eigenzuständen des Hamilton-Operators \hat{H} . Dies führt auf die folgende Schrödingergleichung in der Ortsraumdarstellung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right] \psi(x, t) = E\psi(x, t), \quad (4.2)$$

mit Lösungen der Form:

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}. \quad (4.3)$$

Es gibt verschiedene Methoden, diese Eigenwertgleichung zu lösen. Wir werden hier neue Operatoren einführen, die es uns erlauben den Hamilton-Operator in einer einfachen (diagonalisierten) Form hinzuschreiben. Es ist dann einfach, die Eigenenergien und die zugehörigen Wellenfunktionen zu bestimmen.

Wir transformieren den Orts- und Impulsoperator durch folgende lineare Form:

$$\hat{a} = \frac{\omega m \hat{x} + i \hat{p}}{\sqrt{2\omega m \hbar}} \quad (4.4)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{\omega m \hat{x} - i \hat{p}}{\sqrt{2\omega m \hbar}}, \quad (4.5)$$

wobei \hat{a} ein nicht-hermitescher Operator ist, dem keine Observable zugeordnet werden kann. Diese Transformation kann invertiert werden:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad \text{und} \quad \hat{p} = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega m}{2}}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger). \quad (4.6)$$

Mit der Kommutationregel für den Orts- und Impulsoperator, $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ folgt, dass

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad \text{und} \quad [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}, \hat{a}] = 0. \quad (4.7)$$

Wie wir später sehen werden, ist diese Kommutationregel eine Eigenschaft von bosonischen Freiheitsgraden.

Wir setzen jetzt (4.6) in den Hamilton-Operator ein und erhalten

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger) = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.8)$$

Beim letzten Schritt haben wir die Kommutationsbeziehung des Operators \hat{a} benutzt. Der Operator $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ ist hermitesch (somit observabel) und wird auch Besetzungszahl-Operator genannt. Wir führen nun die Eigenzustände von \hat{n} ein:

$$\hat{n}|\psi_\nu\rangle = \nu|\psi_\nu\rangle, \quad (4.9)$$

wobei gilt $\nu = \langle\psi_\nu|\hat{n}|\psi_\nu\rangle = \langle\alpha_\nu|\alpha_\nu\rangle \geq 0$ mit $|\alpha_\nu\rangle = \hat{a}|\psi_\nu\rangle$. Damit ist der niedrigst mögliche Eigenwert $\nu = 0$ und definiert den *Grundzustand* des Hamilton-Operators ($|\alpha_0\rangle = |0\rangle$ das Nullelement). Die Grundzustandsenergie ist daher $E_0 = \hbar\omega/2$. Die zugehörige Wellenfunktion erhalten wir aus der Gleichung

$$0 = \langle x|\hat{a}|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx} \right) \underbrace{\langle x|\psi_0\rangle}_{\psi_0(x)}, \quad (4.10)$$

wobei $x_0 = \sqrt{\hbar/\omega m}$ die charakteristische Länge in diesem Modell darstellt. Die Lösung dieser Gleichung ist

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2x_0^2}, \quad (4.11)$$

eine Wellenfunktion mit der Form der Gauss'schen Funktion.

Die Eigenzustände höherer Energie finden wir mit Hilfe der Operatorbeziehungen $[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ und $[\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a}$. Daraus folgt nämlich

$$\hat{n}\hat{a}^\dagger|\psi_\nu\rangle = \hat{a}^\dagger(\hat{n} + 1)|\psi_\nu\rangle = (\nu + 1)\hat{a}^\dagger|\psi_\nu\rangle = (\nu + 1)N|\psi_{\nu+1}\rangle, \quad (4.12)$$

womit auch $\hat{a}^\dagger|\psi_\nu\rangle$ ein Eigenzustand von \hat{H} ist mit dem Normierungsfaktor $N = \sqrt{\nu + 1}$. Da der Grundzustand durch $\nu = 0$ definiert ist, können alle Zustände höherer Energie (die angeregten Zustände) durch die Beziehung

$$|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{a}^\dagger|\psi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|\psi_0\rangle, \quad \text{mit der Energie} \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.13)$$

gewonnen werden. Umgekehrt gilt auch $\hat{a}|\psi_\nu\rangle = \sqrt{\nu}|\psi_{\nu-1}\rangle$. Die Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ mit $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ bilden ein VONS.

Die Wellenfunktionen dieser Zustände ergeben sich aus

$$\langle x|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|(\hat{a}^\dagger)^n|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(x_0\frac{d}{dx} - \frac{x}{x_0}\right)^n\langle x|\psi_0\rangle = \frac{e^{-x^2/2x_0^2}}{(2^n n! x_0 \sqrt{\pi})^{1/2}} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right), \quad (4.14)$$

wobei $H_n(x)$ die sogenannten Hermite-Polynome bezeichnen, die folgendermassen definiert sind:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}, \quad (4.15)$$

wie man aus obiger Gleichung nach einiger Manipulation erhält, und

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2, \quad H_3(x) = 8x^3 - 12x, \dots \quad (4.16)$$

Kohärente Zustände: Die Operatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} werden Aufsteige- beziehungsweise Absteigeoperator genannt, da sie auf einen Energieeigenzustand angewandt, einen Zustand mit höherer bzw. tiefere Quantenzahl n ergeben. Während \hat{n} mit \hat{H} kommutiert, gilt

$$[\hat{H}, \hat{a}] = -\hbar\omega\hat{a} \quad \text{und} \quad [\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega\hat{a}^\dagger, \quad (4.17)$$

d.h. die Energieeigenzustände können offensichtlich weder Eigenzustände von \hat{a} noch von \hat{a}^\dagger sein. Wir wollen jedoch jetzt Eigenzustände von \hat{a} untersuchen, die natürlich nicht stationäre Zustände sein können.

$$\hat{a}|\psi_\alpha\rangle = \alpha|\psi_\alpha\rangle, \quad (4.18)$$

wobei α eine komplexe Zahl ist ($\alpha = |\alpha|e^{i\delta}$). Da $\{|\psi_n\rangle\}$ ein VONS darstellt, können wir den Zustand in dieser Basis ausdrücken: $|\psi_\alpha\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi_\alpha\rangle$:

$$\langle\psi_n|\psi_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle\psi_0|\hat{a}^n|\psi_\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\langle\psi_0|\psi_\alpha\rangle. \quad (4.19)$$

Daraus folgt

$$|\psi_\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |\psi_n\rangle. \quad (4.20)$$

Diesen Zustand nennen wir *kohärent*. Er ist nicht mehr ein Eigenzustand des Besetzungszahloperators \hat{n} , sondern eine kohärente Überlagerung vieler Zustände mit verschiedenen Eigenwerten von \hat{n} . Betrachten wir den Mittelwert von \hat{n} und die Abweichung, so erhalten wir

$$\langle\hat{n}\rangle = e^{-|\alpha|^2} \sum_n \frac{n|\alpha|^{2n}}{n!} = |\alpha|^2, \quad (4.21)$$

$$\langle(\hat{n} - \langle\hat{n}\rangle)^2\rangle = \langle\hat{n}^2\rangle - \langle\hat{n}\rangle^2 = |\alpha|^2. \quad (4.22)$$

Damit folgt, dass die mittlere Energie $\langle E\rangle = \hbar\omega|\alpha|^2$ ist und die Abweichung $\Delta E = \sqrt{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2} = \hbar\omega|\alpha|$, d.h. $\Delta E/E \propto E^{-1/2}$: je höher die mittlere Energie, desto kleiner die Abweichung (Bohrs Korrespondenzprinzip).

Das zeitliche Verhalten des Zustandes erhalten wir aus der zeitlichen Entwicklung der Zustände $|\psi_n\rangle$:

$$|\psi_n\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi_n(0)\rangle = e^{-i\omega t(n+1/2)}|\psi_n(0)\rangle, \quad (4.23)$$

woraus sofort folgt, dass

$$|\psi_\alpha(t)\rangle = e^{-i\omega t/2}|\psi_\alpha(t)\rangle, \quad \text{mit} \quad \alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t}. \quad (4.24)$$

Der Erwartungswert des Ortsoperators ist folglich

$$\langle \hat{x}(t) \rangle = \langle \psi_\alpha(t) | \hat{x} | \psi_\alpha(t) \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle \psi_{\alpha(t)} | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | \psi_{\alpha(t)} \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\alpha(t) + \alpha(t)^*) = \sqrt{2} x_0 |\alpha| \cos(\omega t - \delta), \quad (4.25)$$

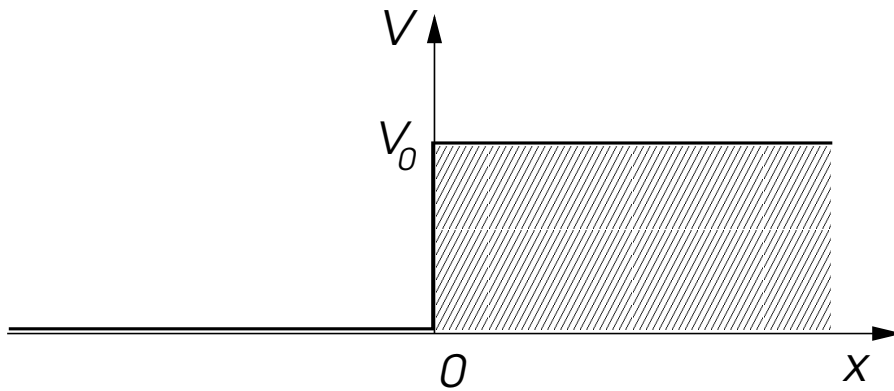
wobei $\alpha = |\alpha| e^{i\delta}$. Dies ist der zeitliche Verlauf einer klassischen Schwingung. In der Tat können wir leicht aus dem obigen Ausdruck für den Erwartungswert der Energie ersehen, dass $\sqrt{2} x_0 |\alpha|$ der klassischen Schwingungsamplitude entspricht. Auch hier sehen wir wieder das Korrespondenzprinzip in Aktion. Ferner entspricht in diesem Fall das Ehrenfest Theorem der Newton'schen Bewegungsgleichung.

4.2 Potentialstufe

Von nun an betrachten wir eine Reihe von stückweise konstanten Potentialen in einer Dimension. Zuerst eine Potentialstufe: $V(x) = V_0 \Theta(x)$ mit $\Theta(x)$ als die Stufenfunktion:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases}, \quad (4.26)$$

wobei die Stufe bei $x = 0$ liegt.



Die Schrödingergleichung kann dann separat für die beiden Seiten der Stufe hingeschrieben werden, wobei wir wieder an den stationären Lösungen interessiert sind.

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{dx^2} &= -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi = -k^2 \psi, & x < 0 \\ \frac{d^2 \psi}{dx^2} &= -\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \psi = -q^2 \psi, & x \geq 0 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Da es sich hier um eine Differentialgleichung zweiter Ordnung handelt, muss die Wellenfunktion und ihre erste Ableitung bei $x = 0$ stetig sein.

Die Lösung der Schrödingergleichung kann offensichtlich abschnittsweise durch ebene Wellen ausgedrückt werden.

$$\psi(x) \sim \begin{cases} e^{\pm ikx}, & x < 0 \\ e^{\pm iqx}, & x \geq 0 \end{cases} \quad (4.28)$$

Wir betrachten zwei Fälle:

$E > V_0$: Die beiden Impulsparameter k und q in (4.27) sind reell und wir finden tatsächlich in beiden Bereichen ebene Wellen. Wir betrachten nun die Situation eines von $x = -\infty$ her einlaufenden Teilchens, das mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit nach $x = +\infty$ weiterläuft oder reflektiert (nach $x = -\infty$) wird. Der Ansatz ist

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & x < 0 \\ Te^{iqx}, & x \geq 0 \end{cases}. \quad (4.29)$$

Die zwei Stetigkeitsbedingungen ergeben nun

$$1 + R = T \quad \left. \vphantom{1 + R = T} \right\} \Rightarrow \begin{cases} R = \frac{k - q}{k + q} = \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - V_0}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0}} \\ T = \frac{2k}{k + q} = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0}} \end{cases}. \quad (4.30)$$

Kontinuitätsgleichung: Wir betrachten die Zeitableitung der Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r})|^2 &= \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}) \right]^* \psi(\vec{r})}_{\left[\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r})^* \right] \psi(\vec{r})} + \underbrace{\psi(\vec{r})^* \left[\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}) \right]}_{\psi(\vec{r})^* \left[-\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) \right]} \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \left[(\vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r})^*) \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})^* (\vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r})) \right] \\ &= -\vec{\nabla} \cdot \frac{i\hbar}{2m} \left[(\vec{\nabla} \psi(\vec{r})^*) \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})^* (\vec{\nabla} \psi(\vec{r})) \right]. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Betrachten wir $|\psi(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$ als eine (Wahrscheinlichkeits-)Dichte, dann repräsentiert (4.31) die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0 \quad (4.32)$$

und führt direkt auf die Definition der *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{i\hbar}{2m} \left[(\vec{\nabla} \psi(\vec{r})^*) \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})^* (\vec{\nabla} \psi(\vec{r})) \right]. \quad (4.33)$$

Für einen stationären Zustand gilt: $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0$.

In einer Dimension ist notwendigerweise der Wahrscheinlichkeitsstrom eines stationären Zustandes eine Konstante, d.h. er ist gleich für $x < 0$ und $x > 0$. Dies führt auf folgende Beziehung zwischen R und T :

$$J_{x < 0} = \frac{\hbar k}{m} (1 - |R|^2) = J_0 - J_r, \quad (4.34)$$

$$J_{x > 0} = \frac{\hbar q}{m} |T|^2 = J_t, \quad (4.35)$$

also $k(1 - |R|^2) = q|T|^2$. Dabei ist J_0 der einfallende, J_r der reflektierte und J_t der transmittierte Strom. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen an der Stufe reflektiert wird, beziehungsweise sich über die Stufe hinwegbewegt, ist definiert durch

$$r = \frac{J_r}{J_0} = |R|^2 \quad \text{und} \quad t = \frac{J_t}{J_0} = \frac{q}{k} |T|^2. \quad (4.36)$$

Hier gilt offensichtlich $1 - r = t$. Im Gegensatz zur klassischen Physik kann das quantenmechanische Teilchen reflektiert werden, selbst wenn die Energie höher liegt als die Stufe.

$E < V_0$ ($0 < V_0$): Unter dieser Bedingung wird $q = i\sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ imaginär und die Wellenfunktion hat im Bereich $x > 0$ exponentiell ansteigende oder abfallende Lösungen. Jedoch nur die abfallende Lösung ist physikalisch relevant (Normierbarkeit der Wellenfunktion!),

$$\psi(x) = Te^{-\kappa x}, \quad \text{für } x > 0, \quad (4.37)$$

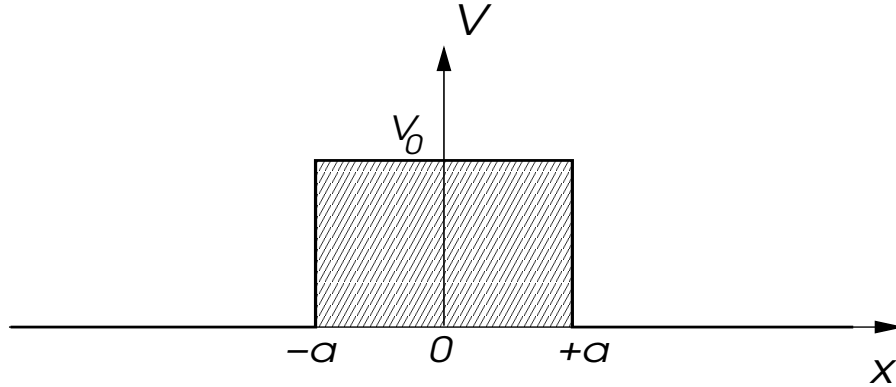
wobei $\kappa = -iq$. Daraus folgt, dass $|R|^2 = 1$, d.h. Totalreflektion, wie im klassischen Fall. Die Wellenfunktion im “verbotenen” Bereich fällt exponentiell ab, womit die Wahrscheinlichkeit das Teilchen für $x \rightarrow \infty$ zu finden, verschwindet. Da $|R| = 1$ ist, kann man R durch eine Phase darstellen, $R = -e^{2i\delta(E)}$ mit

$$\delta(E) = \text{arccot} \left(\frac{\kappa}{k} \right) \quad (4.38)$$

aus (4.30). Die Grösse δ ist die Phasenverschiebung, die die Teilchenwellenfunktion bei der Reflektion erleidet. Solche Phasenverschiebungen beinhalten wesentliche Informationen des Streuprozesses, wie wir später sehen werden. Beachte, dass im Falle $E > V_0$ der reflektierte Anteil der Wellenfunktion keine Phasenverschiebung erfährt, d.h. $\delta(E) = 0$, falls $V_0 > 0$. Dagegen ergibt sich für $V_0 < 0$ die Phasenverschiebung $\delta(E) = \pi$.

4.3 Potentialbarriere

Nun betrachten wir ein Potential der Form $V(x) = V_0\Theta(a - |x|)$, wobei wir uns auf den Fall $0 < E < V_0$ konzentrieren. Die Bereiche $\infty > |x| > a$ sind hier identisch.



Ein Teilchen, das von $x = -\infty$ her kommt, wird an dieser Potentialbarriere gestreut. Die Wellenfunktion kann hier abschnittsweise in den drei Bereichen hingeschrieben werden als

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik(x+a)} + Be^{-ik(x+a)}, & x < -a \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}, & -a \leq x \leq +a \\ AS(E)e^{ik(x-a)}, & +a < x \end{cases}, \quad (4.39)$$

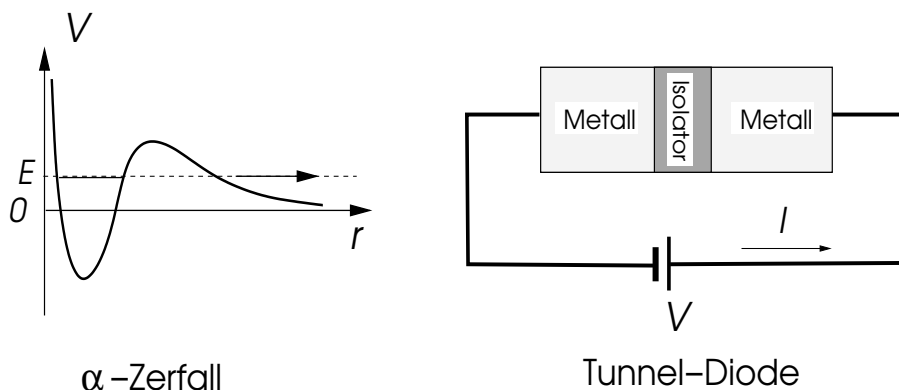
wobei $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Diese Lösung muss die Stetigkeitsbedingungen bei $x = -a$ und $x = +a$ erfüllen. Ohne die Details der Rechnung hier vorzuführen, geben wir das Resultat für $S(E)$:

$$S(E) = \frac{2ik\kappa}{2ik\kappa \cosh(2\kappa a) + (k^2 - \kappa^2) \sinh(2\kappa a)} \quad (4.40)$$

Daraus ergibt sich eine endliche Transmissionswahrscheinlichkeit:

$$t(E) = |S(E)|^2 = \left[1 + \frac{\sinh^2(2\kappa a)}{4(E/V_0)(1 - E/V_0)} \right]^{-1}, \quad (4.41)$$

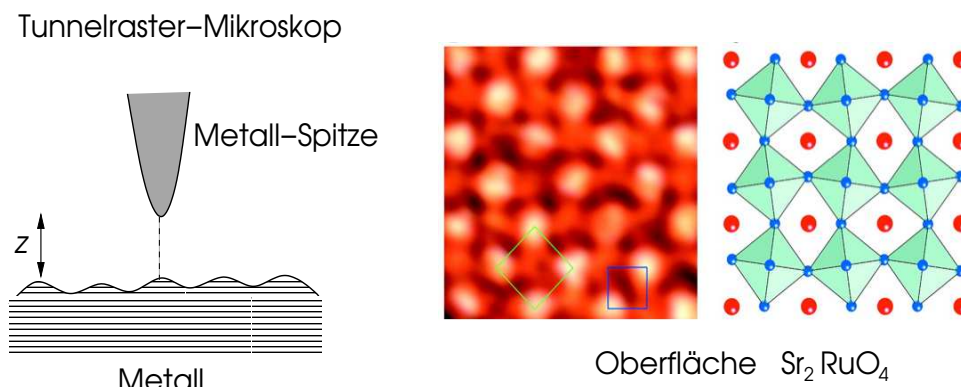
d.h. selbst wenn die Energie eines Teilchens kleiner ist als das Potential der Barriere, kann es mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit die Barriere traversieren. Dieser “*Tunneleffekt*” ist ein typischer Quanteneffekt, denn er ist klassisch nicht möglich. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass das Teilchen sich nur für beschränkte Zeit im Bereich der Barriere befindet und daher sich wegen der Energie-Zeit-Unschärferelation die wahre Energie des Teilchens während des Tunnelprozesses nicht festlegen lässt. Solche Tunnelphänomene tauchen bei Zerfallsprozessen, wie dem α -Zerfall eines Kerns auf. Das α -Teilchen ist durch eine Potentialbarriere an den Kern gefesselt, kann aber mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (welche die Zerfallsrate definiert) entkommen. Es gibt in der Halbleitertechnologie und der Spektroskopie auch Tunnelkontakte, wo Leitungselektronen von einem System ins andere tunneln. Die Tunnelwahrscheinlichkeit legt hier den elektrischen Widerstand des Kontaktes fest.



Ein wichtiger Aspekt der Tunnelwahrscheinlichkeit $t(E)$ in (4.41) ist die exponentielle Abhängigkeit von der Barrierebreite a :

$$t(E) \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-4\kappa a}. \quad (4.42)$$

Diese sehr starke Abhängigkeit des Tunneleffektes von a ist die Grundlage für ein heute sehr wichtiges Instrument in der Oberflächenuntersuchung und -spektroskopie, das *scanning tunneling microscope* (STM), so dass man mit Hilfe des Tunneleffekts hochauflösende Abbilder von Metalloberflächen erhalten kann. Dabei tunneln Elektronen aus einer äusserst feinen Metallspitze, die nur wenige Angström von der metallische Oberfläche entfernt ist. Die Spitze rastert über die Oberfläche (scanning), und die Stromstärke gibt dann Auskunft über die Abstände, d.h. die Struktur der Oberfläche. Dieses Verfahren liefert in vielen Fällen Abbildungen mit atomarer Auflösung. Zudem kann man auch Information über lokale Elektronenzustände erhalten. Dieses Mikroskop wurde Ende der 70er-Jahre von Heinrich Rohrer und Gerd Binnig im Forschungslaboratorium der IBM in Rüslikon entwickelt (Nobelpreis, 1986; Review of Modern Physics **59**, 615 (1987)).



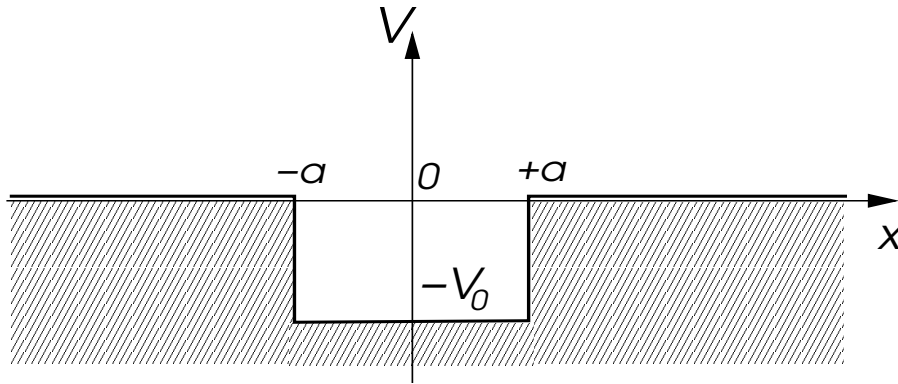
4.4 Potentialtopf

Als nächstes wenden wir uns nun dem Potential $V(x) = -V_0\Theta(a - |x|)$ zu, d.h. die Region $-a < x < +a$ hat ein tieferes Potential. Als charakteristische Eigenschaften dieses "Potentialtopfs" finden wir gebundene Zustände (für $E < 0$) und Transmissionsresonanzen (für $E > 0$). Das Energiespektrum hat sowohl einen diskreten als auch einen kontinuierlichen Anteil. Wir untersuchen zuerst die gebundenen Zustände, deren Wellenfunktionen im Bereich des Topfes konzentriert sind und mit der Entfernung exponentiell abnehmen.

$-V_0 < E < 0$: In diesem Energiebereich hat die Wellenfunktion die Form

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{\kappa(x+a)}, & x < -a \\ Be^{ikx} + Ce^{-ikx}, & -a \leq x \leq +a \\ De^{-\kappa(x-a)}, & +a < x \end{cases}, \quad (4.43)$$

wobei $k = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$.



Parität: Wir betrachten den hermiteschen Operator \hat{P} , der die Eigenschaft hat,

$$\hat{P}|x\rangle = |-x\rangle \quad \text{und} \quad \hat{P}|p\rangle = |-p\rangle$$

und

$$\hat{P}^\dagger = \hat{P} \quad \text{und} \quad \hat{P}^2 = \hat{1}.$$

Daraus ergibt sich für den Orts- und Impulsoperator,

$$\hat{P}\hat{x}\hat{P} = -\hat{x} \quad \text{und} \quad \hat{P}\hat{p}\hat{P} = -\hat{p},$$

denn, z.B. $\hat{P}\hat{x}\hat{P}|x\rangle = \hat{P}\hat{x}|-x\rangle = -x\hat{P}|-x\rangle = -x|x\rangle = -\hat{x}|x\rangle$.

Wenn die Parität eine Symmetrie des Systems darstellt, d.h. das System symmetrisch ist unter Reflektion an $x = 0$ ($x \rightarrow -x$ und $p \rightarrow -p$), dann kommutiert der Hamiltonoperator mit \hat{P} ,

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

Folglich können die Eigenzustände von \hat{H} gleichzeitig auch Eigenzustände von \hat{P} sein. Es gibt nur zwei Eigenwerte von \hat{P} , nämlich ± 1 , denn $\hat{P}|\xi\rangle = \xi|\xi\rangle$ und $\hat{P}^2|\xi\rangle = \xi^2|\xi\rangle = 1|\xi\rangle$ so dass $\xi^2 = 1$ und $\xi = \pm 1$.

Wir unterscheiden *gerade* und *ungerade* Zustände mit Eigenwert $+1$ bzw. -1 . Diese Klassifizierung der Zustände erleichtert die Lösung der Schrödingergleichungen, wie wir später auch mit anderen Symmetrien sehen werden.

Die Stetigkeitsbedingungen bei $x = \pm a$ ergeben

$$A = Be^{-ika} + Ce^{ika} \quad \text{und} \quad D = Be^{ika} + Ce^{-ika}, \quad (4.44)$$

$$\kappa A = ik(Be^{-ika} - Ce^{ika}) \quad \text{und} \quad \kappa D = -ik(Be^{ika} - Ce^{-ika}). \quad (4.45)$$

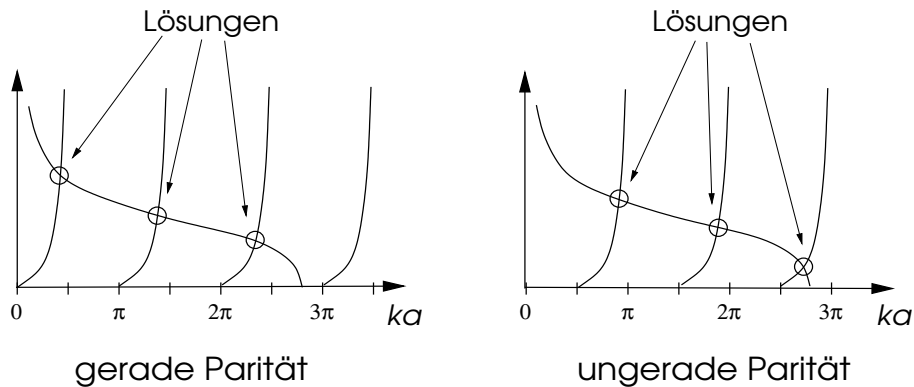
Für die Zustände gerader Parität ($\psi(-x) = +\psi(x)$) gilt die Beziehung $A = D$ und $B = C$. Dann lassen sich die beiden Bedingungen zur Gleichung

$$1 = \frac{k}{\kappa} \tan(ka) \Rightarrow \frac{\sqrt{\chi^2 - (ka)^2}}{ka} = \tan(ka) \quad (4.46)$$

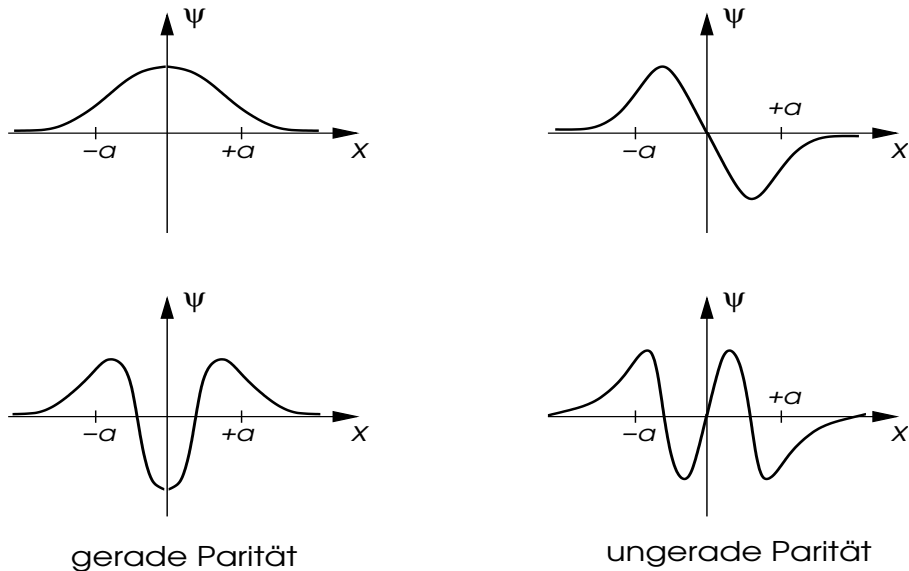
zusammenfügen ($\chi = a\sqrt{2mV_0}/\hbar$). In gleicher Weise erhalten wir für Zustände mit ungerader Parität ($\psi(-x) = -\psi(x)$) aus $A = -D$ und $B = -C$

$$1 = -\frac{k}{\kappa} \cot(ka) \Rightarrow \frac{\sqrt{\chi^2 - (ka)^2}}{ka} = -\cot(ka). \quad (4.47)$$

Beide Gleichung können nur für ein diskretes Set von Energiewerten erfüllt werden. Diese Eigenwertgleichungen sind transzendent und lassen sich nur numerisch oder graphisch lösen.



Der Grundzustand hat gerade Parität. Die folgenden Wellenfunktionen gehören alternierend zu Eigenzuständen ungerader und gerader Parität.



Ferner sieht man, dass die Wellenfunktion des Grundzustandes keinen Knotenpunkt hat. Mit aufsteigender Energie nimmt die Zahl der Knoten um eins zu, so dass man die Zustände nach aufsteigender Energie sequentiell nach der Zahl ihrer Knotenpunkte numerieren kann.

Die Zahl der gebundenen Zustände hängt von der Breite, $2a$, und der Tiefe, $-V_0$, des Potentialtopfes ab. In einer Dimension gibt es aber immer wenigstens einen gebundenen Zustand (gerader Parität) im symmetrischen Potentialtopf, wie man leicht aus (4.46) sieht.

$E > 0$: Für positive Energien gibt es keine gebundenen Zustände. Ähnlich wie bei der Tunnelbarriere untersuchen wir hier die Streuung eines von links her einfallenden Teilchens. Dazu machen wir hier folgenden Ansatz für die Wellenfunktion:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik(x+a)} + Be^{-ik(x+a)}, & x < -a \\ Ce^{iqx} + De^{-iqx}, & -a \leq x \leq +a \\ AS(E)e^{ik(x-a)}, & +a < x \end{cases}, \quad (4.48)$$

mit $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $q = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$. Die Stetigkeitsbedingungen legen die Transmission fest:

$$S(E) = \frac{2kq}{2kq \cos(2qa) - i(k^2 + q^2) \sin(2qa)}, \quad (4.49)$$

und die Transmissionswahrscheinlichkeit für gegebene Energie E ist dann

$$t(E) = |S(E)|^2 = \left[1 + \frac{\sin^2(2qa)}{4(E/V_0)(1 + (E/V_0))} \right]^{-1}. \quad (4.50)$$

Aus dieser Form folgt, dass $t(E)$ maximal gleich 1 wird bei ganz bestimmten Energiewerten, die $\sin(2qa) = 0$ entsprechen, d.h. $E_n = (\hbar\pi n)^2/8ma^2 - V_0$, wobei $n \geq n_{min}$ mit $E_{n_{min}} > 0$. Diese Energien perfekter Transmission entsprechen *Resonanzen*. Man kann sie als Interferenzeffekt der zwei reflektierten Wellen verstehen. Die eine kommt von $x = -a$ mit dem Phasenfaktor $e^{i\pi}$ und die andere von $x = +a$ mit e^{i0} . Damit erhält man komplett destruktive Interferenz wenn $4qa = 2\pi n$, wegen der Differenz π in der Phasenverschiebung. Alternativ kann man die Resonanz auch als einen "virtuell gebundenen" Zustand verstehen. Dieser entsteht durch die Reflektion des Teilchens an den Rändern des Topfes (beachte: ein quantenmechanischer Effekt für $E > 0$), das dann für eine gewisse Zeit in der Topfregion gefangen bleibt. Dies ist das Resultat konstruktiver Interferenz der mehrfach reflektierten Welle (stehende Welle).

Beachte: die Resonanzenergien ergeben sich auch aus der Bohr-Sommerfeld-Quantisierung, wenn wir die Potentialtopfwände als Umkehrpunkte auffassen. Gemäss der Diskussion der Potentialstufe gibt es keine Phasenverschiebung für Reflektion, wenn die Energie oberhalb des Stufenpotentials liegt. Damit gilt für die Wirkungsvariable ($p = \hbar q$):

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint q dx = \frac{2qa}{\pi} = n, \quad (4.51)$$

d.h. die Resonanzbedingung.

Wir betrachten nun $S(E)$ genauer in der Nähe einer Resonanz. Bei der Energie E_n können wir $S(E)$ ausdrücken als

$$S(E) \approx \frac{1}{\cos(\pi n)} \frac{i\Gamma/2}{E - E_n + i\Gamma/2}, \quad (4.52)$$

wobei

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{a}{2} \left[\frac{k^2 + q^2}{qk} \frac{dq}{dE} \right]_{E=E_n} = \frac{\chi}{4} \frac{1 + 2E_n/V_0}{\sqrt{E_n/V_0}(1 + E_n/V_0)}, \quad (4.53)$$

mit dem dimensionslosen Parameter $\chi = a\sqrt{2mV_0}/\hbar$. Hier hat $S(E)$ die Form einer Lorentz-Funktion, die im Zusammenhang mit Resonanzen auch oft Breit-Wigner-Funktion genannt wird. $\Gamma/2$ entspricht der Breite der Resonanz. Offensichtlich werden Resonanzen bei höheren Energien E_n breiter, während tiefere Potentialtöpfe engere Resonanzen aufweisen. Die Breite der Resonanz

kann auch mit der Zerfallsrate des virtuell gebundenen Zustandes in Zusammenhang gebracht werden mittels der Unschärfebeziehung $\Delta E \Delta t > \hbar$: $1/\Delta t = \Gamma/\hbar$.

Die Phasenverschiebung $\delta(E)$ der Teilchenwellenfunktion bei der Transmission ist definiert durch $S(E) = \sqrt{t(E)} e^{i\delta(E)}$, was auf

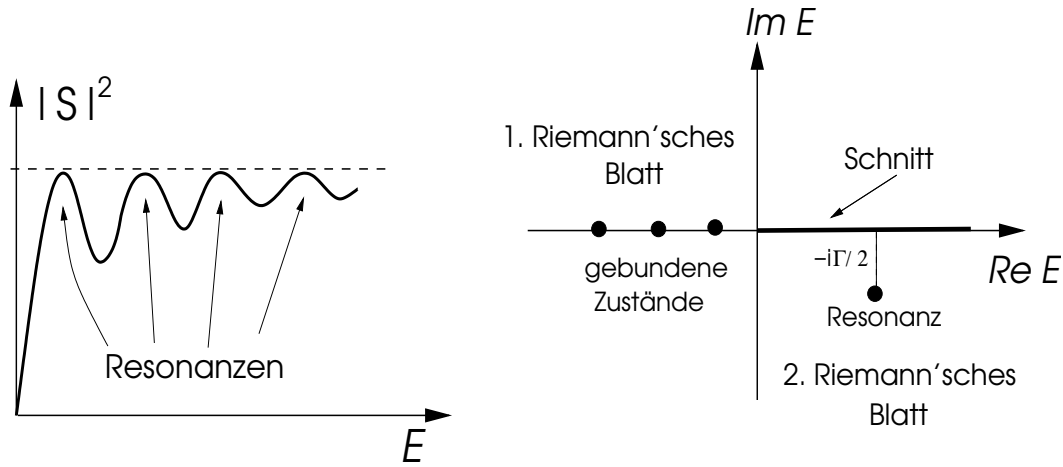
$$\tan(\delta(E)) = \frac{1}{2} \left(\frac{k^2 + q^2}{qk} \right) \tan(2qa) \quad (4.54)$$

führt. In der Nähe der Resonanz erhalten wir näherungsweise

$$\tan(\delta(E)) = \frac{2}{\Gamma} (E - E_n). \quad (4.55)$$

In einer gewissen Distanz von der Resonanz nähert sich δ dem Wert $\pm\pi/2$. Aber auf der Resonanz läuft δ relativ schnell durch 0 oder π .

Analysieren wir $S(E)$ allgemeiner, können wir E in die komplexe Ebene fortsetzen. Dabei kommen die Wurzeln \sqrt{E} vor, wodurch die analytische Erweiterung von $S(E)$ auf die beiden Riemannschen Blätter erfolgt und einen Schnitt entlang der positiven reellen Achse hat.



$S(E)$ hat nun Pole auf dem zweiten Riemannschen Blatt bei $E = E_n - i\Gamma/2$, welche den Transmissionsresonanzen entsprechen. Die analytische Erweiterung liefert aber auch Pole auf dem ersten Riemannschen Blatt auf der negativen reellen Achse. Diese Pole entsprechen den gebundenen Zuständen des Potentialtopfes. Ein Vergleich von $S(E)$ mit der Eigenwertgleichung für die gebundenen Zustände zeigt sofort den formalen Zusammenhang.

Delta-Potential: Ein Spezialfall eines Potentialtopfes bzw. einer Potentialbarriere ist das Delta-Potential $V(x) = v_0\delta(x)$, das bei $x = 0$ lokalisiert ist. Die Schrödinger Gleichung lautet

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + E \right) \psi(x) = v_0\delta(x)\psi(x). \quad (4.56)$$

Wir integrieren auf beiden Seiten der Gleichung von $-\varepsilon$ bis $+\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$) und lassen ε gegen Null gehen:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_{x=0_+} - \frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_{x=0_-} \right) = v_0\psi(0), \quad (4.57)$$

d.h. während die Wellenfunktion überall stetig ist, erzeugt das Delta-Potential eine Unstetigkeit in ihrer Ableitung. Wiederum können wir die Transmissionswahrscheinlichkeit für $E > 0$ durch den Ansatz

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & x < 0 \\ S(E)e^{ikx}, & x > 0 \end{cases} \quad (4.58)$$

berechnen, wobei $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Daraus folgt mit (4.57), $1 + R = S$ und $-ik\hbar^2(1 - R - S) = 2mSv_0$, so dass

$$S(E) = \frac{-ik\hbar^2}{mv_0 - ik\hbar^2} = \frac{-i\hbar\sqrt{2mE}}{mv_0 - i\hbar\sqrt{2mE}}, \quad (4.59)$$

und die Transmissionswahrscheinlichkeit und die Phasenverschiebung

$$t(E) = \frac{2mE\hbar^2}{m^2v_0^2 + 2mE\hbar^2} \quad \text{und} \quad \delta(E) = \arctan\left(\frac{\hbar\sqrt{2mE}}{mv_0}\right) \quad (4.60)$$

ergeben. Offensichtlich gibt es keine Resonanzen sowohl für positives als auch negatives v_0 . Für das negative (anziehende) Potential gibt es jedoch genau einen gebundenen Zustand. Da die Energie negativ sein muss, fällt die Wellenfunktion auf beiden Seiten des Potentials exponentiell ab: $\psi(x) = Ae^{-\kappa|x|}$ mit $\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$. Mit (4.57) erhalten wir die Gleichung, die die Energie bestimmt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}2\kappa A = v_0 A \quad \Rightarrow \quad E = -\frac{mv_0^2}{2\hbar^2}. \quad (4.61)$$

Es gibt nur einen gebundenen Zustand, der eine knotenfreie Wellenfunktion gerader Parität hat.

4.5 Periodische Potentiale

Eine wichtige Klasse von Systemen sind diejenigen, die periodische Potentiale besitzen. Zum Beispiel sind Elektronen in einem Festkörper dem Potential periodisch angeordneter Atome (Ionen-Kristallgitter) ausgesetzt. Ein periodisches Potential hat die Eigenschaft, dass es invariant unter einer Translation um eine bestimmte Distanz a und derer Vielfachem ist, d.h.:

$$V(x) = V(x + a) = V(x + na), \quad (4.62)$$

wobei n eine ganze Zahl ist. Wir können hier einen Translationsoperator \hat{T}_a definieren mit

$$\hat{T}_a|x\rangle = |x - a\rangle \quad \text{und} \quad \langle x|\hat{T}_a = \langle x + a|. \quad (4.63)$$

Es gilt dann auch, dass

$$\hat{T}_a|p\rangle = \int dx |x\rangle\langle x + a|p\rangle = \int dx e^{ip(x+a)/\hbar} |x\rangle = e^{ipa/\hbar} \int dx |x\rangle\langle x|p\rangle = e^{ipa/\hbar} |p\rangle. \quad (4.64)$$

Offenbar gilt $\hat{T}_a = e^{i\hat{p}a/\hbar}$, d.h. wir können Translationen durch den Impulsoperator darstellen. \hat{T}_a ist eine unitäre Transformation, d.h. $\hat{T}_a^{-1} = \hat{T}_a^\dagger$. Der Hamilton-Operator $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$ ist invariant unter solchen Translationen, so dass er mit \hat{T}_a kommutiert ($[\hat{T}_a, \hat{H}] = 0$). Folglich haben \hat{H} und \hat{T}_a gemeinsame Eigenzustände:

$$\hat{T}_a|\psi_\lambda\rangle = \lambda|\psi_\lambda\rangle, \quad (4.65)$$

wofür gilt

$$\langle x | \widehat{T}_a^n | \psi_\lambda \rangle = \langle x + na | \psi_\lambda \rangle = \lambda^n \langle x | \psi_\lambda \rangle, \quad (4.66)$$

woraus folgt, dass $|\lambda| = 1$, da ansonsten die Wellenfunktion $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$ für $x \rightarrow +\infty$ oder $-\infty$ entweder gegen Null gehen oder ins Unendliche anwachsen würde. Dies wäre unvereinbar mit der Normierbarkeit und der Periodizität. Daher definieren wir $\lambda = e^{ika}$, wobei der reelle Parameter k eingeführt wird. Die Wellenfunktion des Eigenzustandes hat dann die Form,

$$\psi(x) = e^{ikx} u_k(x), \quad (4.67)$$

mit $u_k(x+a) = u_k(x)$, d.h. $u_k(x)$ ist invariant unter der Translation \widehat{T}_a und die Wirkung von \widehat{T}_a auf die Wellenfunktion ist einzig durch Multiplikation eines Phasenfaktors bestimmt. Die Tatsache, dass die Wellenfunktion diese Struktur besitzt, wird *Bloch-Theorem* genannt. Die Differentialgleichung, die die *Bloch-Wellenfunktion* $u_k(x)$ bestimmt, folgt aus der Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + 2ik \frac{d}{dx} - k^2 \right) u_k(x) + V(x) u_k(x) = E u_k(x). \quad (4.68)$$

Der Parameter k wird auch Pseudo-Impuls genannt. Es gilt:

$$\lambda = e^{ika} = e^{i(k+Q)a}, \quad \text{mit } Q = \frac{2\pi}{a}, \quad (4.69)$$

d.h. k und $k+Q$ entsprechen demselben Eigenwert. Daher benötigen wir k nur auf einem endlichen Bereich $-\frac{\pi}{a} \leq k < +\frac{\pi}{a}$. Q ist ein sogenannter reziproker Gittervektor (Festkörperphysik I).

Kronig-Penney-Modell: Die allgemeine Lösung der Gleichung (4.68) ist schwierig und wir werden daher das exakt lösbare Kronig-Penney-Modell als Beispiel untersuchen, das durch periodisch angeordnete Delta-Potentiale gegeben ist:

$$V(x) = v_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na). \quad (4.70)$$

Da zwischen $x = na$ und $x = (n+1)a$ das Potential konstant ist, muss die Wellenfunktion für gegebene Energie $E > 0$ wieder einer ebenen Welle entsprechen,

$$\psi(x) = A e^{iqx} + B e^{-iqx}, \quad (4.71)$$

mit $q = \sqrt{2mE}/\hbar$. Die periodische Bloch-Wellenfunktion ist dann

$$u_k(x) = A e^{i(q-k)x} + B e^{-i(q+k)x}, \quad (4.72)$$

mit der Bedingung $u_k(x+a) = u_k(x)$ und $u_k(na+\epsilon) - u_k(na-\epsilon) \rightarrow 0$, wenn $\epsilon \rightarrow 0$. Ferner integrieren wir die Blochgleichung von $-\epsilon$ bis $+\epsilon$,

$$\frac{d}{dx} u_k(x) \Big|_{x=+\epsilon} - \underbrace{\frac{d}{dx} u_k(x) \Big|_{x=-\epsilon}}_{\frac{du_k(x)}{dx} \Big|_{x=a-\epsilon}} = \frac{2mv_0}{\hbar^2} u_k(0), \quad (4.73)$$

woraus sich folgende Bedingungen ableiten lassen:

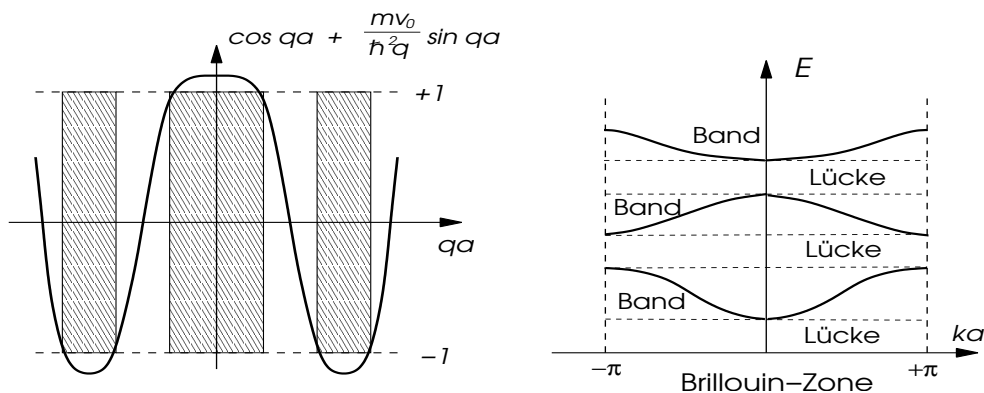
$$A e^{i(q-k)a} + B e^{-i(q+k)a} = A + B, \quad (4.74)$$

$$iq \left(A - B - A e^{i(q-k)a} + B e^{-i(q+k)a} \right) = \frac{2mv_0}{\hbar^2} (A + B). \quad (4.75)$$

Dieses Gleichungssystem hat nur für bestimmte Werte von q und k eine Lösung, woraus die Eigenwertgleichung resultiert:

$$\cos ka - \cos qa - \frac{mv_0}{q\hbar^2} \sin qa = 0. \quad (4.76)$$

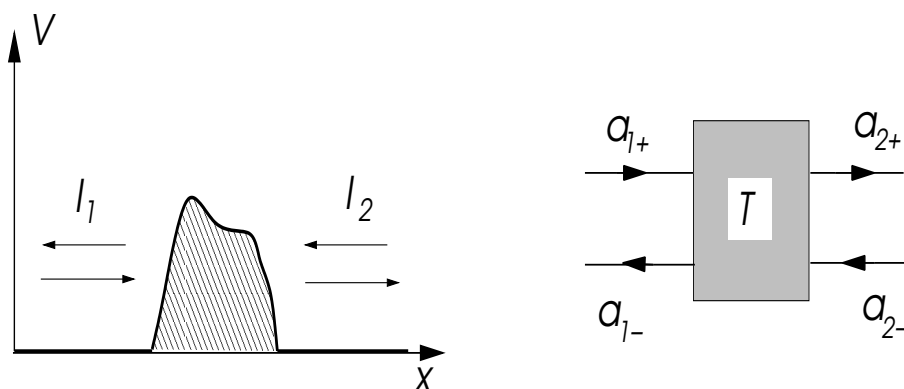
Für gegebenes k können wir qa ermitteln.



Nicht alle Werte von qa ergeben erlaubte Energien. Die erlaubten Energiebereiche gehören zu *Bändern* von Teilchenzuständen im periodischen Potential. Die Rolle des Impulses des freien Teilchens wird hier vom Pseudoimpuls übernommen, mit $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$. Die Bloch'schen Zustände bilden eine wichtige Grundlage für die Elektronenbandtheorie von Festkörpern wie Metallen, Halbleitern oder (Band-)Isolatoren.

4.6 Transfer-Matrix und ungeordnete Potentiale

Die Transmission und Reflexion in einem beliebigen Potential in einer Dimension, das auf einen gewissen Bereich beschränkt ist, kann durch die sogenannte Transfermatrix beschrieben werden.



Die Wellenfunktion besteht auf beiden Seiten des Streupotentials aus zwei Komponenten, einer rechts- und linkslaufenden Komponente.

$$\psi_1(x) = a_{1+}e^{ikx} + a_{1-}e^{-ikx} \quad \text{und} \quad \psi_2(x) = a_{2+}e^{ikx} + a_{2-}e^{-ikx}, \quad (4.77)$$

wobei ψ_1 (ψ_2) im Bereich I_1 (I_2) definiert ist. Die Vektoren $a_i = (a_{i+}, a_{i-})$ sind durch eine lineare Beziehung verknüpft:

$$a_2 = T a_1 = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} a_1, \quad (4.78)$$

mit T einer 2×2 -Matrix. Dies folgt aus dem Superpositionsprinzip der Wellen. Die Stromerhaltung ($J_1 = J_2$) erfordert, dass $\det T = 1$, d.h. T ist unimodular. Da die stationäre Schrödingergleichung reell ist, ist mit $\psi(x)$ auch $\psi^*(x)$ eine Lösung. Daraus kann man die Beziehung herleiten, dass $T_{11} = T_{22}^*$ und $T_{12} = T_{21}^*$ gilt, d.h.

$$T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{12}^* & T_{11}^* \end{pmatrix}. \quad (4.79)$$

Falls wir das Streupotential um eine Distanz x_0 verschieben ändern, sich die Koeffizienten von T , um einen Phasenfaktor

$$T_{11} \rightarrow T_{11} \quad \text{und} \quad T_{12} \rightarrow T_{12} e^{i2kx_0}. \quad (4.80)$$

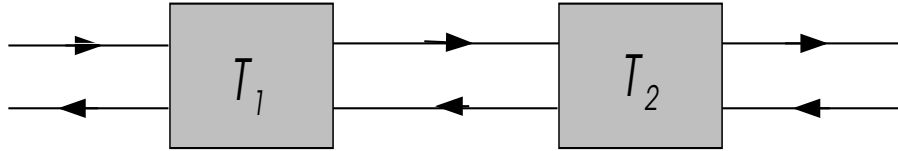
Wir können die Koeffizienten von T mit der Transmissions- und Reflektionsamplitude der vorhergehenden Abschnitte in Verbindung bringen. Aus dem Ansatz für eine von links einlaufende Welle,

$$\psi_1(x) = e^{ikx} + r e^{-ikx} \quad \text{und} \quad \psi_2(x) = t e^{ikx}, \quad (4.81)$$

ergibt sich durch Einsetzen, dass

$$T = \begin{pmatrix} 1/t^* & -r^*/t^* \\ -r/t & 1/t \end{pmatrix} \quad (4.82)$$

Wir betrachten nun zwei räumlich separierte Streupotentiale, dargestellt durch T_1 und T_2 (r_1, t_1 bzw. r_2, t_2).



Die Teilchenwelle erfährt an diesen Potentialen eine komplizierte Mehrfach-Streuung. Das Ergebnis dieser Streuung kann jedoch wieder mit einer einzelnen Transfermatrix ausgedrückt werden, indem man T_1 und T_2 einfach multipliziert. Alle obigen Eigenschaften bleiben auch für die neue Gesamtmatrix gültig.

$$T = T_1 T_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{t_1^* t_2^*} + \frac{r_1^* r_2}{t_1^* t_2} & -\frac{r_2^*}{t_1^* t_2^*} - \frac{r_1^*}{t_1^* t_2} \\ -\frac{r_1}{t_1 t_2^*} - \frac{r_2}{t_1 t_2} & \frac{1}{t_1 t_2} + \frac{r_1 r_2^*}{t_1 t_2^*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/t^* & -r^*/t^* \\ -r/t & 1/t \end{pmatrix} \quad (4.83)$$

Wir berechnen nun das Verhältnis zwischen Reflektions- und Transmissionsamplitude:

$$\frac{|r|^2}{|t|^2} = \frac{1}{|t|^2} - 1 = \frac{1}{|t_1|^2 |t_2|^2} \left| 1 + \frac{r_1 r_2^* t_2}{t_1^*} \right|^2 - 1 = \frac{1}{|t_1|^2 |t_2|^2} \left(1 + |r_1|^2 |r_2|^2 + \frac{r_1 r_2^* t_2}{t_1^*} + \frac{r_1^* r_2 t_2^*}{t_1} \right) - 1. \quad (4.84)$$

In einem ungeordneten System können wir annehmen, dass die Distanz $d = x_2 - x_1$ zwischen zwei benachbarten Streupotentialen zufällig (unkorreliert) verteilt ist. Dann dürfen wir über diese Distanz mitteln. Beachte, dass $r_2/t_2 \propto e^{-2ikd}$ ist, und dass Terme mit solchen Faktoren durch die Mittelung über d verschwinden. Was von (4.84) übrigbleibt, kann einfach zusammengefasst werden als

$$\left. \frac{|r|^2}{|t|^2} \right|_{\text{Mittel}} = \frac{1}{|t_1|^2 |t_2|^2} (1 + |r_1|^2 |r_2|^2) - 1 = \frac{|r_1|^2}{|t_1|^2} + \frac{|r_2|^2}{|t_2|^2} + 2 \frac{|r_1|^2 |r_2|^2}{|t_1|^2 |t_2|^2}. \quad (4.85)$$

Obwohl die zwei Streupotentiale in Serie geschaltet sind, ergibt sich eine nicht-lineare Kombination und nicht einfach die Summe der beiden $|r_i|^2/|t_i|^2$. Dies ist eine Konsequenz der Mehrfachstreuung.

Das Verhältnis $|r|^2/|t|^2$ entspricht im Wesentlichen einem elektrischen Widerstand. Landauer hat gezeigt (hier ohne Beweis), dass in einem eindimensionalen Leiter der Widerstand R durch die Landauerformel gegeben ist:

$$R = \frac{h}{e^2} \frac{|r|^2}{|t|^2}, \quad (4.86)$$

wobei $h/e^2 \approx 25.8k\Omega$ das Widerstandsquantum ist. Dann bedeutet das obige Gesetz $R = R_1 + R_2 + 2e^2 R_1 R_2 / h$, d.h. es ist nicht-Ohm'sch. Ohm'sch würde nämlich bedeuten $R = R_1 + R_2$, was nur der Fall ist, falls wenigstens einer der beiden Widerstände viel kleiner als h/e^2 ist. Wenn andererseits $R_i \gg h/e^2$, dann werden Widerstände eher multipliziert als addiert - ein Effekt der Quantenmechanik (Mehrfachstreuung und Interferenz).

Betrachten wir nun ein System mit vielen zufällig verteilten Streupotentialen. Sei ρ ein mittlerer Widerstand pro Länge. Der Widerstand des Systems zwischen 0 und ℓ_0 sei R_0 . Nun berechnen wir die Änderung des Gesamtwiderstandes, wenn wir eine infinitesimal kurze Strecke $d\ell$ weitergehen:

$$dR = \rho d\ell + \frac{2e^2}{h} R \rho d\ell. \quad (4.87)$$

Daraus ergibt sich unmittelbar

$$\int_{R_0}^R \frac{dR}{1 + \frac{2e^2}{h} R} = \int_{\ell_0}^{\ell} \rho d\ell, \quad (4.88)$$

mit dem Resultat

$$\frac{h}{2e^2} \ln \left(\frac{1 + 2e^2 R(\ell)/h}{1 + 2e^2 R_0/h} \right) = \rho(\ell - \ell_0). \quad (4.89)$$

Mit $R_0 \rightarrow 0$ für $\ell_0 \rightarrow 0$ ergibt sich

$$R(\ell) = \frac{h}{2e^2} \left(e^{2e^2 \rho \ell / h} - 1 \right). \quad (4.90)$$

Offenbar geht der Widerstand R rapide gegen unendlich mit wachsendem ℓ . Das bedeutet, dass dieses System ein Isolator ist für beliebig kleines, aber endliches ρ . In einer räumlichen Dimension sind alle Zustände *lokalisiert* (gebunden), falls Unordnung herrscht. Dieses Phänomen wird *Anderson-Lokalisierung* genannt. Obwohl alle Zustände lokalisiert sind, ist das Energieeigenwertspektrum kontinuierlich, da unendlich viele gebundene Zustände verschiedener Energie vorhanden sind. Die mittlere Lokalisierungslänge (Ausdehnung der Wellenfunktion) einzelner Zustände ergibt sich aus (4.90) zu $\xi = h/e^2 \rho$. Auch die Transmissionamplitude nimmt mit dieser Länge ab, $|t| \approx 2e^{-\ell/\xi}$ für $\ell \gg \xi$.¹

In einer Dimension gibt es keinen "normalen" elektrischen Widerstand ($R(\ell) \approx \rho \ell$) für nicht-wechselwirkende Teilchen, sondern nur zwei Extreme. Entweder ist das Streupotential perfekt periodisch angeordnet und die Zustände entsprechen Bloch'schen Wellen. Dann erzeugt die kohärente konstruktive Interferenz ausgedehnte Zustände, die frei durch das System propagieren, und somit einen perfekten Leiter ohne jeglichen Widerstand. Oder das Streupotential ist ungeordnet, und alle Zustände sind lokalisiert. Dann gibt es keine freie Propagation, und das System ist ein Isolator. In dreidimensionalen Systemen ist Mehrfachstreuung weitaus weniger gefährlich, und das Ohm'sche Gesetz ist ohne Probleme anwendbar. Lokalisierung in zweidimensionale Systemen ist ein sehr subtiles Problem, und ist immer noch Thema aktueller Forschung.

¹Für eine ausführlichere Diskussion empfiehlt sich der Artikel "New method for a scaling theory of localization" von P.W. Anderson, D.J. Thouless, E. Abrahams and D.S. Fisher in Physical Review B 22, 3519 (1980).

Landauer-Formel: Wir leiten hier den Zusammenhang zwischen dem Reflektions- und Transmissionskoeffizienten (r und t) einer Potentialbarriere und dem elektrischen Widerstand her. Die einfallende Stromdichte J_0 spaltet sich in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil auf: J_r und J_t .

$$J_0 = \frac{1}{L}ve, \quad J_r = \frac{|r|^2}{L}ve, \quad J_t = \frac{|t|^2}{L}ve \quad (4.91)$$

wobei L die Einheitslänge des Systems, $v = \hbar k/m$ die Geschwindigkeit und e die Elektronladung ist. Die Dichte der Elektronen auf den beiden Seiten der Barriere ist:

$$n_0 = \frac{1 + |r|^2}{L} \quad \text{und} \quad n_t = \frac{|t|^2}{L} \quad (4.92)$$

woraus sich ein Dichteunterschied von $\delta n = n_0 - n_t = (1 + |r|^2 - |t|^2)/L = 2|r|^2/L$ ergibt. Es besteht folglich ein Energieunterschied $\delta E = e\delta V$ zwischen den beiden Seiten, der einem Spannungsunterschied entspricht:

$$\delta n = \frac{dn}{dE} \delta E = \frac{dn}{dE} e\delta V. \quad (4.93)$$

Dabei ist $\frac{dn}{dE} dE$ die Zahl der Zustände pro Längeneinheit, die im Energieintervall $[E, E + dE]$ liegen:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{1}{\pi \hbar v} \quad (4.94)$$

Den Widerstand erhält man aus:

$$R = \frac{\delta V}{J_t} = \frac{\delta n}{e} \left(\frac{dn}{dE} \right)^{-1} \frac{1}{J_t} = \frac{h}{e^2} \frac{|r|^2}{|t|^2}. \quad (4.95)$$

Diese Formel gilt für alle quasi-eindimensionalen Systeme, also Tunnelkontakte, und wird oft in der Beschreibung mesoskopischer Systeme benutzt.

Kapitel 5

Zentralpotentiale und der Drehimpuls

Zentralpotentiale spielen in der Physik eine wichtige Rolle, z.B. für natürliche und künstliche Atome (Quantum dots) oder für Cooper-Paarung in Supraleitern. Dabei kommt dem Drehimpuls als Erhaltungsgrösse eine herausragende Bedeutung bei der Symmetrie-Klassifizierung von Zuständen, den Selektionsregeln und in der Beschreibung von Streuprozessen zu.

5.1 Zentralpotentiale

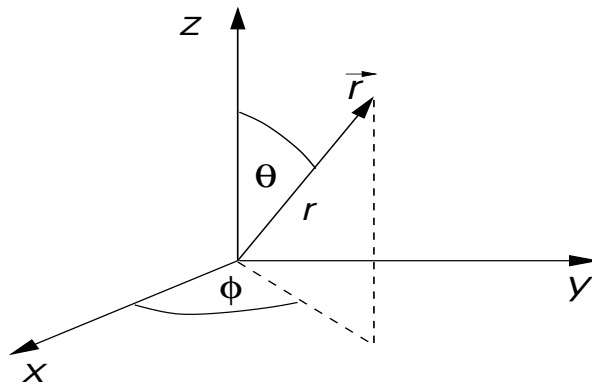
Wir betrachten hier ein Teilchen in einem Potential in drei Dimensionen, das rotationssymmetrisch um $\vec{r} = 0$ zentriert ist, $V(\vec{r}) = V(r)$, wobei $r = |\vec{r}|$. Der Hamilton-Operator hat die Form

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{r}). \quad (5.1)$$

Es ist vorteilhaft, zu sphärischen Koordinaten überzugehen, d.h. $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$. Dabei können wir den kinetischen Teil umschreiben:

$$\hat{\vec{p}}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{\vec{L}}^2}{r^2}, \quad (5.2)$$

wobei $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ der Drehimpuls ist (nächster Abschnitt).



Der radiale Impulsoperator in der Ortsraumdarstellung ist gegeben durch

$$\hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r, \quad (5.3)$$

so dass die Kommutationsrelation $[\widehat{r}, \widehat{p}_r] = i\hbar$ erfüllt ist. Daraus folgt

$$\widehat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right), \quad (5.4)$$

was dem radialen Teil des Laplace-Operators $\widehat{\nabla}^2$ entspricht.

Für die stationäre Schrödingergleichung,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi), \quad (5.5)$$

gilt, dass die Eigenfunktionen separiert werden können, in einen Teil, der nur von der radialen Koordinate abhängt, und einen Teil, der von den Winkeln abhängt:

$$\psi(r, \theta, \phi) = f(r)Y(\theta, \phi) \quad (5.6)$$

Die sogenannten Kugelfunktionen $Y(\theta, \phi)$ sind Eigenfunktionen des Drehimpulses.

5.2 Der Drehimpuls

Das Korrespondenzprinzip erlaubt uns, den klassischen Drehimpuls direkt in einen quantenmechanischen Operator umzuwandeln:

$$\widehat{\vec{L}} = \widehat{\vec{r}} \times \widehat{\vec{p}}. \quad (5.7)$$

Dies ist eine Observable und somit ein hermitescher Operator. Die Kommutationsregeln ergeben sich aus derjenigen von $\widehat{\vec{r}}$ und $\widehat{\vec{p}}$:

$$[\widehat{L}_i, \widehat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\widehat{L}_k \quad (5.8)$$

$$[\widehat{L}_i, \widehat{r}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\widehat{r}_k \quad (5.9)$$

$$[\widehat{L}_i, \widehat{p}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\widehat{p}_k, \quad (5.10)$$

wobei wir hier über doppelt vorkommenden Indizes summieren. ϵ_{ijk} ist der vollständig antisymmetrische Tensor,

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{gerade Permutation von (xyz)} \\ -1 & \text{ungerade Permutation von (xyz)} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.11)$$

d.h. $\epsilon_{ijk}r_i p_j = (\vec{r} \times \vec{p})_k$. Es folgt damit auch, dass

$$\widehat{\vec{L}} \times \widehat{\vec{L}} = i\hbar\widehat{\vec{L}}. \quad (5.12)$$

Eigenwerte des Drehimpulsoperators: Während die Drehimpuls-Komponenten nicht untereinander vertauschen, findet man aber, dass $\widehat{\vec{L}}^2$ mit allen Komponenten vertauscht: $[\widehat{\vec{L}}^2, \widehat{L}_j] = 0$. Dies ist wichtig für die Diskussion der Eigenzustände des Drehimpulsoperators. Da es offensichtlich nicht möglich ist Zustände zu finden, die gleichzeitig Eigenzustände von allen drei Komponenten sind, wählen wir eine Komponente, z.B. \widehat{L}_z , aus und suchen ihre Eigenzustände, die zugleich Eigenzustände von $\widehat{\vec{L}}^2$ sind. Die Kommutationseigenschaften bestimmen nun die Eigenschaften des Eigenwertspektrums.

Es ist nützlich, die folgenden Kombinationen der zu \widehat{L}_z orthogonalen Drehimpulskomponenten als neue Operatoren einzuführen:

$$\widehat{L}_\pm = \widehat{L}_x \pm i\widehat{L}_y \quad (5.13)$$

mit

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_\pm] = \pm\hbar\widehat{L}_\pm \quad \text{und} \quad [\widehat{L}_+, \widehat{L}_-] = 2\hbar\widehat{L}_z. \quad (5.14)$$

Ferner gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} \widehat{L}_+\widehat{L}_- &= \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 - i[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \hbar\widehat{L}_z = \widehat{\vec{L}}^2 + \hbar\widehat{L}_z - \widehat{L}_z^2 \\ \widehat{L}_-\widehat{L}_+ &= \widehat{\vec{L}}^2 - \hbar\widehat{L}_z - \widehat{L}_z^2 \end{aligned} \quad (5.15)$$

Nun nehmen wir an, dass $|\psi\rangle$ ein Eigenzustand von \widehat{L}_z sei:

$$\widehat{L}_z|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \quad (5.16)$$

Dann finden wir, dass $\widehat{L}_\pm|\psi\rangle$ auch Eigenzustände von \widehat{L}_z sind:

$$\widehat{L}_z\widehat{L}_\pm|\psi\rangle = \widehat{L}_\pm\widehat{L}_z|\psi\rangle \pm \hbar\widehat{L}_\pm|\psi\rangle = (\lambda \pm \hbar)\widehat{L}_\pm|\psi\rangle, \quad (5.17)$$

wobei \widehat{L}_\pm den Eigenwert um \hbar erhöht oder erniedrigt. Ferner sei

$$\widehat{\vec{L}}^2|\psi\rangle = \beta|\psi\rangle. \quad (5.18)$$

Da $[\widehat{L}_\pm, \widehat{\vec{L}}^2] = 0$ ist, haben die Eigenzustände $\widehat{L}_\pm|\psi\rangle$ den gleichen Eigenwert β . Wir bestimmen die Norm des Zustandes $\widehat{L}_\pm|\psi\rangle$,

$$\langle\psi|\widehat{L}_\mp\widehat{L}_\pm|\psi\rangle = \langle\psi|(\widehat{\vec{L}}^2 - \widehat{L}_z^2 \mp \hbar\widehat{L}_z)|\psi\rangle = \beta - \lambda^2 \mp \hbar\lambda. \quad (5.19)$$

Diese Norm sollte nicht negativ sein, woraus man die Bedingung erhält

$$\begin{aligned} \beta &\geq \lambda(\lambda + \hbar) \quad \text{für } \lambda > 0, \\ \beta &\geq |\lambda|(|\lambda| + \hbar) \quad \text{für } \lambda < 0. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Der Ansatz $\beta = \hbar^2 l(l+1)$ und $\lambda = \hbar m$ führt so auf die Einschränkung $|m| \leq l$. Somit gibt es bei gegebenem l einen maximalen Wert M für m , so dass $\widehat{L}_+|\psi\rangle = |0\rangle$. Aus (5.19) folgt sofort, dass $l(l+1) = M(M+1)$ oder $M = l$. In gleicher Weise bestimmt man den minimalen Wert zu $M' = -l$. Damit sind die Eigenwerte $m = l, l-1, l-2, \dots, -l+1, -l$. Daraus folgt, dass $2l$ eine ganze Zahl sein muss, und somit kann l ganzzahlig ($0, 1, 2, 3, \dots$) oder halbzahlig ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) sein.

Die Eigenzustände werden von nun an durch ihre Eigenwerte mit $|l, m\rangle$ bezeichnet, so dass

$$\widehat{\vec{L}}^2|l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1)|l, m\rangle, \quad \widehat{L}_z|l, m\rangle = \hbar m|l, m\rangle \quad (5.21)$$

und

$$\widehat{L}_\pm|l, m\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}|l, m \pm 1\rangle. \quad (5.22)$$

Die z -Achse wird Quantisierungsachse genannt und kann natürlich in einem rotationssymmetrischen System frei gewählt werden. Im folgenden werden wir sehen, dass der *orbitale* Drehimpuls nur ganzzahlige Werte l annimmt. Halbzahlige Werte sind den *Spinquantenzahlen* (Kap. 7) vorbehalten.

Im Fall zentralsymmetrischer Potentiale haben wir gesehen, dass der Hamilton-Operator nur $\widehat{\vec{L}}^2$ enthält und sonst keine anderen Term, die vom Drehimpuls abhängen. Daraus folgt, dass

$[\widehat{L}^2, \widehat{H}] = 0$ und $[\widehat{L}_z, \widehat{H}] = 0$, und somit können die Eigenzustände von \widehat{H} auch gleichzeitig Eigenzustände von \widehat{L}^2 und \widehat{L}_z sein. Darüber hinaus gilt, dass mit $|\psi\rangle$ auch $\widehat{L}_\pm|\psi\rangle$ ein Eigenzustand von \widehat{H} mit derselben Energie ist, denn

$$\widehat{H}\widehat{L}_\pm|\psi\rangle = \widehat{L}_\pm\widehat{H}|\psi\rangle = E\widehat{L}_\pm|\psi\rangle \quad (5.23)$$

wegen der Kommutationsbeziehungen. Wenn also $|\alpha, l, m\rangle$ ein stationärer Eigenzustand ist, dann gehören alle Zustände mit $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ zur gleichen Energie, welche dann die *Entartung* $2l+1$ hat. Je nach Form des Potentials $V(r)$ können noch höhere, aber niemals niedrigere Entartungen auftreten.

Darstellung im Ortsraum: Wir können den Drehimpuls in Kugelkoordinaten ausdrücken:

$$x = r \cos \phi \sin \theta, \quad y = r \sin \phi \sin \theta, \quad z = r \cos \theta, \quad (5.24)$$

wobei $\vec{r} = r \vec{e}_r$. Die Ableitung $\vec{\nabla}$ entspricht dann

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (5.25)$$

Mit dieser Definition folgt nach einigen Umformungen,

$$\begin{aligned} \widehat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \widehat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \widehat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Ferner ist

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (5.27)$$

Wir suchen nun die Wellenfunktionen, die zu den Eigenzuständen $|l, m\rangle$ gehören. Diese können in einen θ - und einen ϕ -abhängigen Teil separiert werden:

$$\langle \theta, \phi | lm \rangle = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (5.28)$$

Zunächst finden wir:

$$\widehat{L}_z \Phi(\phi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi(\phi) = \hbar m \Phi(\phi) \quad (5.29)$$

mit der Lösung $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$. Weil die Wellenfunktion einwertig und stetig sein soll, muss Φ der Bedingung $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$ genügen, was auf $e^{i2\pi m} = 1$ führt, so dass m nur ganzzahlig sein kann.

Für $\Theta(\theta)$ ergibt sich daraus die Differentialgleichung

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + l(l+1) \right] \Theta(\theta) = 0. \quad (5.30)$$

Wir verweisen auf die Mathematikvorlesungen für die Details der Lösung und geben hier nur eine Zusammenfassung der Resultate. Die Lösung für $m = 0$ sind die Legendre-Polynome $\Theta(\theta) = P_l(\xi)$ ($\xi = \cos \theta$), gegeben durch

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (5.31)$$

welche für die niedrigsten Werte von l die Form haben,

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \quad P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x), \dots \quad (5.32)$$

Beachte, dass diese Funktionen ein Set von orthogonalen Polynomen in x mit $-1 \leq x \leq +1$ bilden, so dass

$$\int_{-1}^{+1} dx P_l(x) P_{l'}(x) = \frac{2\delta_{ll'}}{2l+1} \quad (5.33)$$

Die Legendre-Polynome werden später bei der Theorie der Streuung eine wichtige Rolle spielen. Die assoziierten Legendre-Polynome, d.h. die Lösungen von (5.30) für $m > 0$, sind

$$P_{lm}(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x). \quad (5.34)$$

Daraus ergeben sich die orthonormierten Wellenfunktionen,

$$\langle \theta, \phi | l, m \rangle = Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} e^{im\phi} P_{l|m|}(\cos \theta) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \quad (5.35)$$

die sogenannten *Kugelfunktionen*. Sie bilden ein VONS von Wellenfunktionen auf der Einheitskugel:

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (5.36)$$

wobei $d\Omega = d\phi d\cos\theta$ die Integrationsvariablen über den Bereich $0 \leq \phi < 2\pi$ und $-1 \leq \cos\theta < +1$ bezeichnet. Die Kugelfunktionen haben zudem folgende Eigenschaften:

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (5.37)$$

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.38)$$

wobei die zweite Gleichung der Paritätsoperation entspricht ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, d.h. Kugelfunktionen sind auch Eigenzustände der Parität mit Eigenwert $(-1)^l$). Die einfachsten Kugelfunktionen sind

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi} \quad (5.39)$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1), \quad Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}, \quad Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{i2\phi}$$

Die Orbitale der niedrigsten Drehimpulsquantenzahlen werden auch "s-Orbital" für $l = 0$ (*sharp*), "p-Orbital" für $l = 1$ (*principal*), "d-Orbital" für $l = 2$ (*diffuse*), "f-Orbital" für $l = 3$ (*fundamental*), usw., genannt. Die s-Orbitale haben die höchste Symmetrie, d.h. sie sind komplett rotationsinvariant.

Dreidimensionaler harmonischer Oszillator: Als erstes konkretes Beispiel untersuchen wir den harmonischen Oszillator, der ein ausschliesslich diskretes Spektrum besitzt. Im Gegensatz zu den meisten anderen nicht-trivialen Fällen ist dieses Problem mit dem eindimensionalen Fall

schon vollständig gelöst, da der Hamilton-Operator in die verschiedenen Koordinaten separiert werden kann:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{r}^2 = \sum_{\mu=x,y,z} \hat{H}_\mu = \sum_{\mu=x,y,z} \left[\frac{\hat{p}_\mu^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{r}_\mu^2 \right]. \quad (5.40)$$

Damit haben wir unabhängig Hilbert-Unterräume für jede der drei Richtungen und jeder Zustand kann als Produkt von drei eindimensionalen Eigenzuständen geschrieben werden.

$$|n_x, n_y, n_z\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{H}_\mu |n_\mu\rangle = \hbar\omega \left(n_\mu + \frac{1}{2} \right) |n_\mu\rangle. \quad (5.41)$$

Die Gesamtenergie wird deshalb von drei Quantenzahlen bestimmt,

$$E = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right), \quad (5.42)$$

wobei $n_\mu \geq 0$, und ist entartet für $n = n_x + n_y + n_z$. Der Grundzustand ist offensichtlich nicht entartet, da es nur einen Zustand mit $n = 0$ gibt mit der Wellenfunktion

$$\psi_0(r, \theta, \phi) = \psi_{0x}(x)\psi_{0y}(y)\psi_{0z}(z) = \frac{e^{-r^2/2r_0^2}}{(r_0\sqrt{\pi})^{3/2}}, \quad (5.43)$$

wobei $r_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ ist. Wir finden hingegen drei entartete erste angeregte Zustände, $(n_x, n_y, n_z) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind

$$\psi_1(x, y, z) = \begin{pmatrix} x/r_0 \\ y/r_0 \\ z/r_0 \end{pmatrix} \frac{\sqrt{2}e^{-r^2/2r_0^2}}{(r_0\sqrt{\pi})^{3/2}}, \quad (5.44)$$

die mit Kugelfunktionen als Eigenzustände des Drehimpulses dargestellt werden können:

$$\psi_{1,l=1,m}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{\sqrt{2}re^{-r^2/2r_0^2}}{r_0(r_0\sqrt{\pi})^{3/2}} Y_{1,m}(\theta, \phi) \quad (5.45)$$

für $m = -1, 0, +1$. Mit wachsender Energie nimmt die Entartung N_n zu,

$$n = 0 \rightarrow N_0 = 1, \quad n = 1 \rightarrow N_1 = 3, \quad n = 2 \rightarrow N_2 = 6, \quad n = 3 \rightarrow N_3 = 10, \quad n = 4 \rightarrow N_4 = 15, \dots \quad (5.46)$$

nach der Regel, dass

$$N_n = \begin{cases} \sum_{l=0,2,4,\dots}^n (2l+1) & n \text{ gerade} \\ \sum_{l=1,3,5,\dots}^n (2l+1) & n \text{ ungerade} \end{cases} \quad (5.47)$$

Dies kann sofort mit Hilfe des Drehimpulses erklärt werden. Der Eigenzustand mit Quantenzahl n enthält alle Drehimpulszustände l von 0 bis n und mit n , wobei alle l gerade (ungerade) sind, falls n gerade (ungerade) ist. Das bedeutet, dass n auch die Parität der Zustände festlegt. Beachte, dass für eine räumliche Dimension die Parität $(-1)^n$ entspricht, so dass für den Produktzustand die Parität das Produkt ist, $(-1)^{n_x+n_y+n_z}$. Bemerkenswerterweise ist die Entartung grösser als nur $2l+1$ einer einzelnen Drehimpulsquantenzahl, was mit der speziellen Form des Potentials zusammenhängt.

5.3 Gebundene Zustände in endlichen Potentialtöpfen

Wir kehren nun zurück zum allgemeinen Zentralpotentialproblem, wobei wir uns auf Potentiale mit $V(r) \leq 0$ und $V(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$ konzentrieren. Gebundene Zustände besitzen negative Energie, d.h. $r \rightarrow \infty$ entspricht einer klassisch verbotenen Zone. Jedem Zustand kann eine Drehimpulsquantenzahl zugeordnet werden, so dass in der Ortsraumdarstellung die Schrödingergleichung die Form hat:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi), \quad (5.48)$$

wobei wir hier den Ansatz

$$\psi(r, \theta, \phi) = f(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (5.49)$$

machen ($\widehat{L}^2 \rightarrow \hbar^2 l(l+1)$). Wenn wir für den radialen Teil $f(r) = u(r)/r$ einführen, können wir die radialen Ableitungen vereinfachen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r). \quad (5.50)$$

Dies hat die Form der eindimensionalen Schrödingergleichung mit dem effektiven Potential

$$U(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (5.51)$$

Offensichtlich führt der Drehimpuls ein abstossendes Zentrifugalpotential ($\propto r^{-2}$) ein. Die Wellenfunktion $u(r)$ genügt den Bedingungen

$$u(0) = 0 \quad (5.52)$$

$$u(r) < \frac{\text{konst.}}{\sqrt{r}} \quad \text{für } r \rightarrow \infty, \quad (5.53)$$

wobei die zweite von der Normierbarkeit herrührt. Die erste Bedingung ist gültig, wenn das Potential bei $r = 0$ keine Deltafunktion enthält. Denn falls $u(0) = C = \text{konst.}$ dann folgt $\vec{\nabla}^2 u(0)/r = -4\pi C\delta^{(3)}(\vec{r})$, was in (5.48) zu einer nicht-lösbaren Situation führen würde. Wir betrachten nun die Eigenschaften in den Grenzbereichen $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ für nicht-divergierende Potentiale.

Limes $r \rightarrow 0$: Das Zentrifugalpotential dominiert, und die Schrödingergleichung wird

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u(r) = 0 \quad (5.54)$$

mit der Lösung $u(r) = ar^{l+1} + br^{-l}$, wobei wegen $u(0) = 0$ auch $b = 0$ sein muss. Also gilt $f(r \rightarrow 0) \propto r^l$.

Limes $r \rightarrow \infty$: Das gesamte effektive Potential kann vernachlässigt werden, so dass

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) = Eu(r). \quad (5.55)$$

Damit wird $u(r) = ce^{-\kappa r}$ mit $\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$, also ein exponentieller Abfall der Wellenfunktion. Da κ eine inverse Länge darstellt, können wir die dimensionlose Radialkoordinate $\rho = \kappa r$ einführen:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{V(\rho/\kappa)}{|E|} - 1 \right] u(\rho) = 0. \quad (5.56)$$

5.4 Sphärischer Kastenpotentialtopf

Wir betrachten gebundene Zustände im Potential

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (5.57)$$

Die Schrödingergleichung des radialen Teils der Wellenfunktion kann im stückweise konstanten Potential skaliert werden:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + 1 \right] f(\rho) = 0, \quad (5.58)$$

wobei $\rho = kr$ für $r < a$ ($\hbar^2 k^2 = 2m(E + V_0)$) und $\rho = i\kappa r$ für $r > a$ ($\hbar^2 \kappa^2 = -2mE$). Die Lösungen dieser Differentialgleichung sind die sphärischen Hankel-Funktionen:

$$h_l^{(1)}(\rho) = j_l(\rho) + in_l(\rho) \quad \text{und} \quad h_l^{(2)}(\rho) = h_l^{(1)}(\rho)^*, \quad (5.59)$$

die erste und zweite Hankel-Funktion. Die Funktionen $j_l(\rho)$ und $n_l(\rho)$ sind die sphärischen Bessel- bzw. Neumann-Funktionen der Form:

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad \text{und} \quad n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\cos \rho}{\rho}. \quad (5.60)$$

Für $\rho \rightarrow 0$ finden wir $j_l(\rho) \propto \rho^l$ und $n_l(\rho) \propto \rho^{-l-1}$. Für $\rho \rightarrow \infty$ gilt

$$h_l^{(1)}(\rho) \approx \frac{i}{\rho} e^{i(\rho - l\frac{\pi}{2})}. \quad (5.61)$$

Damit ergibt sich der natürliche Ansatz für $f(r)$:

$$f(r) = \begin{cases} A j_l(kr) & r \leq a \\ B h_l^{(1)}(i\kappa r) & r > a \end{cases}, \quad (5.62)$$

da im Bereich $r < a$ die bei $r = 0$ divergierende Lösung $n_l(kr)$ nicht zulässig ist. Die Stetigkeitsbedingungen bei $r = a$ sind:

$$A j_l(ka) = B h_l^{(1)}(i\kappa a) \quad \text{und} \quad A k j_l'(ka) = B i\kappa h_l^{(1)'}(i\kappa a), \quad (5.63)$$

woraus sich die Eigenwertbedingung als logarithmische Ableitung schreiben lässt ($f'/f = (\ln f)'$)

$$k \frac{d \log j_l}{d\rho} \Big|_{ka} = i\kappa \frac{d \log h_l^{(1)}}{d\rho} \Big|_{i\kappa a} \quad (5.64)$$

um A und B zu eliminieren. Für den Zustand $l = 0$ folgt,

$$\cot ka = -\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar k} = -\frac{\sqrt{\chi^2 - (ka)^2}}{ka} \quad (5.65)$$

mit $k = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$ und $\chi = a\sqrt{2mV_0}/\hbar$. Diese Gleichung hat nur eine Lösung, falls $V_0 > \pi^2 \hbar^2 / 8ma^2$. Also gibt es nur gebundene Zustände für ein genügend tiefes und breites Potential. Dies ist völlig äquivalent zu den Lösungen ungerader Parität in Kap. 4.4. Die nicht gebundenen Zustände werden im Zusammenhang mit der Streutheorie in Kapitel 9 untersucht.

Sphärische Besselfunktionen: Funktionen, die die Differentialgleichung (5.58) erfüllen, werden sphärische Besselfunktionen genannt. Die Besselfunktionen erster Art sind verknüpft mit den gewöhnlichen Besselfunktionen $J_\nu(z)$ durch

$$j_l(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(z) \quad (5.66)$$

Die Funktion $j_l(z)$ ist regulär für $z \rightarrow 0$ mit

$$j_l(z) = \frac{z^l}{(2l+1)!!} \left[1 - \frac{\frac{1}{2}z^2}{1!(2l+3)} + \frac{\left(\frac{1}{2}z^2\right)^2}{2!(2l+3)(2l+5)} - \dots \right] \quad (5.67)$$

Die Funktionen für $l = 0, 1, 2$ sind

$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z} \quad (5.68)$$

$$j_1(z) = \frac{\sin z - z \cos z}{z^2} \quad (5.69)$$

$$j_2(z) = \frac{(3 - z^2) \sin z - 3z \cos z}{z^3} \quad (5.70)$$

Im Grenzfall $z \rightarrow \infty$

$$j_l(z) = \frac{1}{z} \sin(z - \pi l/2) \quad (5.71)$$

Als nächstes betrachten wir die sphärische Neumann-Funktion,

$$n_l(z) = (-1)^{l+1} \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{\frac{1}{2}} J_{-l-\frac{1}{2}}(z), \quad (5.72)$$

die nicht regulär für $z \rightarrow 0$ ist, denn

$$n_l(z) = -\frac{(2l-1)!!}{z^{l+1}} \left[1 - \frac{\frac{1}{2}z^2}{1!(1-2l)} + \frac{\left(\frac{1}{2}z^2\right)^2}{2!(1-2l)(3-2l)} - \dots \right] \quad (5.73)$$

Die Funktionen für $l = 0, 1, 2$ sind

$$n_0(z) = -\frac{\cos z}{z} \quad (5.74)$$

$$n_1(z) = -\frac{\cos z + z \sin z}{z^2} \quad (5.75)$$

$$n_2(z) = -\frac{(3 - z^2) \cos z + 3z \sin z}{z^3}. \quad (5.76)$$

Für $z \rightarrow \infty$ gilt das asymptotische Verhalten

$$n_l(z) = -\frac{1}{z} \cos(z - \pi l/2). \quad (5.77)$$

Die sphärischen Hankel-Funktionen ergeben sich aus

$$h_l^{(1)}(z) = j_l(z) + in_l(z) = h^{(2)}(z)^*. \quad (5.78)$$

5.5 Wasserstoff-Atom

Der Kern des Wasserstoff-Atoms hat die Ladung $Q = Ze$ und die Masse M . Ein Elektron der Ladung $-e$ und der Masse m_e umkreist den Kern. Der Hamilton-Operator für dieses Zweiteilchenproblem hat die Form:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2M} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} + V(\hat{r}_1 - \hat{r}_2), \quad (5.79)$$

wobei $V(\widehat{\vec{r}}) = -Ze^2/|\widehat{\vec{r}}|$ das Coulomb-Potential ist. Wir führen nun die Schwerpunkts- und Relativ-Koordinaten ein:

$$\widehat{\vec{p}}_S = \widehat{\vec{p}}_1 + \widehat{\vec{p}}_2 \quad \text{und} \quad \widehat{\vec{r}}_S = \frac{M\widehat{\vec{r}}_1 + m_e\widehat{\vec{r}}_2}{M + m_e} \quad (5.80)$$

$$\widehat{\vec{p}}_R = \frac{m_e\widehat{\vec{p}}_1 - M\widehat{\vec{p}}_2}{M + m_e} \quad \text{und} \quad \widehat{\vec{r}}_R = \widehat{\vec{r}}_1 - \widehat{\vec{r}}_2, \quad (5.81)$$

woraus sich eine Separierung der Schwerpunkts- und der Relativbewegung ergibt:

$$\frac{\widehat{p}_1^2}{2M} + \frac{\widehat{p}_2^2}{2m_e} = \frac{\widehat{p}_S^2}{2M_S} + \frac{\widehat{p}_R^2}{2\mu} \quad (5.82)$$

mit der Schwerpunktsmasse $M_S = M + m_e$ und der reduzierten Masse $\mu = Mm_e/M_S$. Da die Hamilton-Operatoren der Schwerpunkts- und Relativ-Bewegung kommutieren, können wir beide Dynamiken separat behandeln. Das Potential hängt nur von der Relativ-Koordinate $\widehat{\vec{r}}_R$ ab. Die Schwerpunktsbewegung ist daher die eines freien Teilchens. Das Problem der Relativbewegung entspricht einem Teilchen im Coulomb-Potential, worauf wir uns jetzt konzentrieren wollen.

Wir reskalieren die radiale Koordinate r_R so, dass

$$\frac{Ze^2}{r_R E} = \frac{\rho_0}{\rho} \quad \text{mit} \quad \rho_0 = -\frac{Ze^2\kappa}{E} = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2\mu}{-E}}, \quad (5.83)$$

wobei $E < 0$. Dann erhält die radiale Schrödingergleichung die Form

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right] u(\rho) = 0 \quad (5.84)$$

mit $f(\rho) = u(\rho)/\rho$. Wir verwenden das bekannte Grenzverhalten von u für den Ansatz $u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho}w(\rho)$. Dies führt auf die Differentialgleichung

$$\rho \frac{d^2 w}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dw}{d\rho} + (\rho_0 - 2(l+1))w = 0, \quad (5.85)$$

die wir durch eine Potenzreihe lösen wollen (Sommerfeld-Methode):

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k. \quad (5.86)$$

Durch Einsetzen in (5.85) finden wir die rekursive Lösung

$$a_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)} a_k. \quad (5.87)$$

Falls die Reihe unendlich ist, gilt $a_{k+1}/a_k \rightarrow 2/k$ für $k \rightarrow \infty$. Damit würde $w(\rho)$ wie $e^{2\rho}$ wachsen und $u(\rho)$ würde divergieren, was nicht zu einer normierbaren Wellenfunktion führt. Infolgedessen kann die Potenzreihe nicht unendlich sein, sondern muss bei endlichem k abbrechen. Dies ist offensichtlich der Fall, wenn der Faktor in der Rekursionsformel (5.87) für ein gegebenes $k = N$ verschwindet, d.h. wir gelangen zur Bedingung, dass

$$2(N+l+1) = \rho_0 = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{2\mu}{E}} \quad \text{mit} \quad N = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.88)$$

Durch Auflösen erhalten wir das Bohr-Sommerfeld-Spektrum

$$E = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 (N+l+1)^2} = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 n^2} = E_n \quad (5.89)$$

mit $n = N + l + 1$ als Hauptquantenzahl. Der Energieeigenwert E_n hängt von $N + l + 1$ ab. Damit können wir die möglichen Drehimpulszustände und die Entartung der Zustände mit Energie E_n leicht bestimmen.

Für gegebenes n finden wir die Drehimpulsquantenzahlen $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, wobei jede Drehimpulsquantenzahl die Entartung $2l + 1$ einbringt, somit beträgt die gesamte Zahl der entarteten Zustände

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (5.90)$$

Diese aussergewöhnlich hohe Entartung (höher selbst als beim harmonischen Oszillator) ist eine spezielle Eigenschaft des Coulomb-Potentials und hängt mit der Existenz einer weiteren Erhaltungsgrösse, des Pauli-Lenzschen Vektors

$$\widehat{\vec{A}} = \frac{1}{2\mu} [\widehat{\vec{p}}_R \times \widehat{\vec{L}}_R - \widehat{\vec{L}}_R \times \widehat{\vec{p}}_R] - \frac{Ze^2}{r} \widehat{\vec{r}}_R \quad (5.91)$$

zusammen. Dieser Operator kommutiert mit dem Hamilton-Operator (siehe G. Baym, *Quantum Mechanics*).

Betrachten wir nun einige charakteristische Grössen. Der exponentielle Zerfall der radialen Funktion, gegeben durch $e^{-\kappa r}$, definiert eine Längenskala:

$$\kappa^{-1} = \frac{\hbar}{\sqrt{-2\mu E_n}} = \frac{\hbar^2 n}{Ze^2 \mu} = \frac{na}{Z}, \quad (5.92)$$

wobei a der im ersten Kapitel eingeführte Bohrsche Radius ist:

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.5 \text{ \AA} = 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}. \quad (5.93)$$

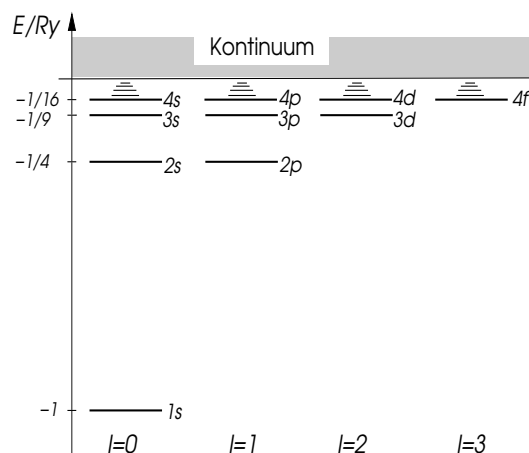
Die Energieniveaus sind

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2an^2} = -\frac{\mu c^2}{2} \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}, \quad (5.94)$$

wobei $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ die Feinstruktur-Konstante ist. Die Ionisierungsenergie, entsprechend der Bindungsenergie des Grundzustandes, ist

$$E = Z^2 13.6 \text{ eV} = Z^2 \text{ Ry}, \quad (5.95)$$

welches die Energieeinheit "Rydberg" definiert.



Die Funktion $w(\rho)$ entspricht einem sogenannten Laguerre-Polynom

$$w(\rho) = AL_{n+l}^{2l+1}(2\rho), \quad (5.96)$$

wobei

$$L_r^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} e^x \frac{d^r}{dx^r} e^{-x} x^r. \quad (5.97)$$

Die Gesamtwellenfunktion ist

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.98)$$

welche für die niedrigsten Energiezustände die Form hat:

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} && \text{K-Schale, s-Orbital} \\ R_{20}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a} && \text{L-Schale, s-Orbital} \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} && \text{L-Schale, p-Orbital} \\ R_{30}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2 r^2}{27a^2} \right) e^{-Zr/3a} && \text{M-Schale, s-Orbital} \\ R_{31}(r) &= \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} \left(1 - \frac{Zr}{6a} \right) e^{-Zr/3a} && \text{M-Schale, p-Orbital} \\ R_{32}(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-Zr/3a} && \text{M-Schale, d-Orbital} \end{aligned} \quad (5.99)$$

Die experimentell beobachtbaren Energiespektren stammen von Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Energieniveaus. Dabei gelten gewisse Auswahlregeln, die durch die Symmetrie der Zustände und der Form der Stimulierung des Überganges bestimmt werden. Bei optischen Übergängen wird die Drehimpulsquantenzahl l um 1 geändert. Wir geben hier eine Liste der bekanntesten Spektren:

Serie	n_{End}	Orbital-Übergang	Wellenlängenbereich
Lyman	1	$p \rightarrow s$	ultraviolett ca. 100 nm
Balmer	2	$s \rightarrow p$	ultraviolett bis sichtbar (400-600 nm)
Paschen	3	$d \rightarrow p$	infrarot (1000 - 7000 nm)
Bracket	4	$f \rightarrow d$	infrarot (1000 - 7000 nm)
Pfund	5	-	infrarot (1000 - 7000 nm)

5.6 Magnetisches Moment

Betrachte ein Teilchen mit der Ladung e , das einem elektromagnetischen Feld ausgesetzt ist:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \Phi \quad , \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (5.100)$$

mit der Eichfreiheit, dass sich messbare Grössen nicht verändern unter der Transformation

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla} \chi \quad \text{und} \quad \Phi \rightarrow \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t}. \quad (5.101)$$

Der Hamilton-Operator hat die Form

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \right)^2 + e\Phi(\hat{\vec{r}}, t). \quad (5.102)$$

Wir betrachten ein uniformes Magnetfeld entlang der z -Achse, $\vec{B} = (0, 0, B)$. Mit der Wahl der Coulomb-Eichung, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, führen wir das Vektorpotential ein als

$$\vec{A}(\hat{\vec{r}}) = -\frac{1}{2} (\hat{\vec{r}} \times \vec{B}). \quad (5.103)$$

Da $\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{r}}) = \vec{A}(\hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{p}}$, folgt

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + e\Phi + \frac{e}{2mc} \underbrace{(\hat{\vec{r}} \times \vec{B}) \cdot \hat{\vec{p}}}_{-\vec{B} \cdot (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}) = -\vec{B} \cdot \hat{\vec{L}}} + \frac{e^2}{8mc^2} \underbrace{(\hat{\vec{r}} \times \vec{B})^2}_{\hat{\vec{r}}^2 B^2 - (\hat{\vec{r}} \cdot \vec{B})^2 = B^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2)} \quad (5.104)$$

Schätzen wir den Beitrag der beiden Terme zur Energie für ein isoliertes Atom in einem kleinen Magnetfeld ab:

$$\frac{\frac{e^2}{8mc^2} B^2 \langle \hat{x}^2 + \hat{y}^2 \rangle}{\frac{e}{2mc} B \langle L_z \rangle} \sim \frac{eB}{4c} \frac{a^2}{\hbar} \sim 10^{-10} B \quad (\text{in Gauss}), \quad (5.105)$$

wobei wir die Näherung $\langle \hat{x}^2 + \hat{y}^2 \rangle \sim a^2$ (a : Bohrscher Radius) und $\langle L_z \rangle \sim \hbar$ benutzt haben. Für im Labor erreichbare Magnetfelder ist der Effekt des Terms mit $\langle L_z \rangle$ für ein Atom sehr viel grösser als der Term mit $\langle \hat{x}^2 + \hat{y}^2 \rangle$. Der erste Term ist der *paramagnetische* und der zweite der *diamagnetische* Beitrag zum Hamilton-Operator. Der diamagnetische Anteil wird jedoch vergleichbar, sobald die Elektronenorbitale ausgedehnt sind, wie etwa in Metallen, wo sich die Elektronen im wesentlichen frei bewegen können.

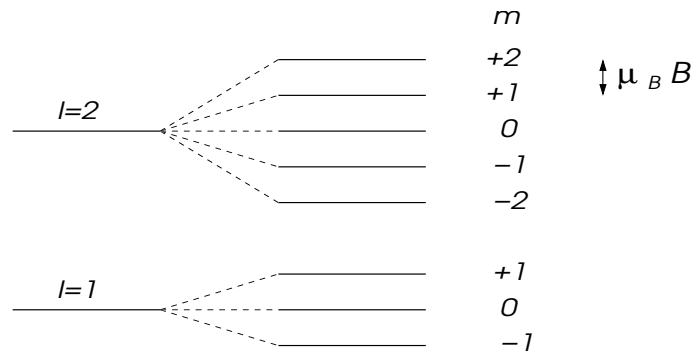
Zeeman-Effekt: Unter Vernachlässigung des diamagnetischen Terms können wir den Hamilton-Operator schreiben als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} B \hat{L}_z. \quad (5.106)$$

Da \hat{L}_z mit \hat{H}_0 , dem Original-Hamilton-Operator für das Atom (sphärisch symmetrisches Potential) vertauscht, können wir gemeinsame Eigenzustände finden. Dies sind natürlich die Eigenzustände, die wir für das Wasserstoff-Atom im vorhergehenden Paragraph gesehen hatten. Die Wasserstoff-Zustände $|n, l, m\rangle$ ergeben Energien

$$E_{n,l,m} = -\frac{1Ry}{n^2} - \frac{e}{2mc} \hbar m B = -\frac{1Ry}{n^2} + \hbar \omega_L m, \quad (5.107)$$

wobei $\omega_L = -eB/2mc$ die sogenannte *Larmor-Frequenz* ist. Es zeigt sich, dass das Magnetfeld die Entartung der Zustände teilweise aufhebt.



Die Aufspaltung der Energieniveaus ist sehr klein verglichen mit dem ursprünglichen Abstand der Niederenergie-Niveaus, im Bereich experimentell erreichbarer Felder ($B < 2 \times 10^6 G = 20T$):

$$\frac{e\hbar B}{2mc} = 4Ry \times 10^{-10} B \quad (\text{in Gauss}). \quad (5.108)$$

Die Änderung der Energie der Atomniveaus im Magnetfeld bedeutet, dass die Zustände ein magnetisches Moment besitzen, das definiert wird als

$$\vec{M} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{B}} = \frac{e}{2mc} \vec{L} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (5.109)$$

wobei $\mu_B = e\hbar/2mc = 0.93 \times 10^{-20} \text{erg/G}$ das *Bohrsche Magneton* ist. Das atomare magnetische Moment, das vom Drehimpuls induziert wird, ist näherungsweise

$$|\langle \vec{M} \rangle| = \frac{\mu_B}{\hbar} |\langle \vec{L} \rangle| \sim \mu_B \quad (5.110)$$

Das diamagnetische Moment

$$\langle \vec{M} \rangle = -\frac{e^2}{4mc^2} \langle \hat{x}^2 + \hat{y}^2 \rangle \vec{B} \sim -\frac{e^2 a^2}{6mc^2} \vec{B} \quad (5.111)$$

ist vergleichsweise klein.

Kapitel 6

Elastische Streuung an Potentialien

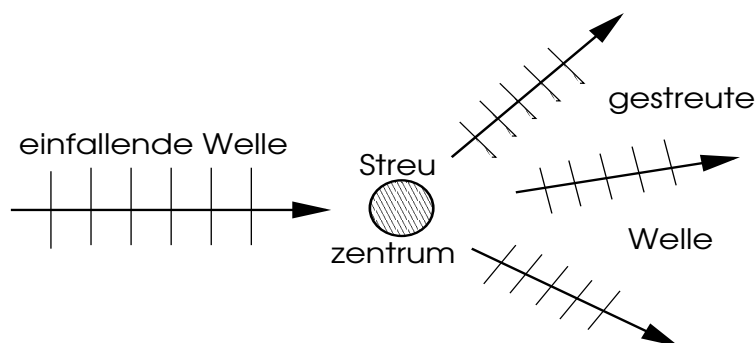
Die Streuung von Teilchen an Potentialen oder anderen Teilchen ist ein zentrales Thema der Quantenphysik, das besonders für die Hochenergiephysik wichtig ist, wo grosse Beschleunigeranlagen die Eigenschaften elementarer Teilchen mit Hilfe von elastischen und inelastischen Streuprozessen untersuchen. Streuung ist aber auch ein sehr erfolgreiches Werkzeug in anderen Bereichen der Physik, z.B. um Energiespektren oder Materialstrukturen zu analysieren. Man denke dabei an die wichtige Rolle, die Neutronenstreuung, Röntgenstreuung und Ramanstreuung in der Festkörperphysik spielt (Siehe z.B. H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, Springer). In diesem Kapitel werden wir uns auf den Bereich der *elastischen* Streuprozesse beschränken, bei denen die Energie der gestreuten Teilchen nicht geändert wird. Dies ist insbesondere bei der Potentialstreuung der Fall.

6.1 Potentialstreuung

Wir untersuchen hier die Situation, in der sich ein Teilchen, dargestellt als ebene Welle oder Wellenpaket, einem Streuzentrum nähert, dargestellt durch ein kurzreichweitiges Potential, und dort von seiner Bahn abgelenkt - gestreut - wird. Ein "kurzreichweitiges" Potential ist durch die Bedingung

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} |\vec{r}|V(\vec{r}) = 0 \quad (6.1)$$

definiert, wobei das Zentrum des Potentials am Koordinatenursprung angenommen wird. Wir werden nun darüber hinaus auch annehmen, dass ein charakteristischer Radius R existiert, der die Reichweite des Potentials beschreibt, so dass für $r \gg R$ das Potential im wesentlichen vernachlässigbar ist.



Betrachten wir die stationäre Wellenfunktion, die ein Teilchen im Streupotential beschreibt. Sie muss der Schrödingergleichung

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + E_k\right)\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = V(\vec{r})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6.2)$$

genügen. Der Wellenvektor \vec{k} ist ein Parameter und beschreibt im Folgenden die Richtung der einfallenden ebenen Welle und legt gleichzeitig die Energie $E_k = \hbar^2 k^2/2m$ ($k = |\vec{k}|$) fest. Wir können die Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ mit Hilfe einer Greensfunktion ausdrücken:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + E_k\right)G(\vec{r}, k) = \delta(\vec{r}) \quad (6.3)$$

Dann betrachten wir $V(\vec{r})\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ als Quellenterm und schreiben für $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \int d^3r' G(\vec{r} - \vec{r}', k) V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}'), \quad (6.4)$$

wobei $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ die Lösung für die homogene Gleichung (6.2) ist, d.h. eine ebene Welle, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Dies ist die *Lippmann-Schwinger-Gleichung*, die meistens nur numerisch gelöst werden kann.

Die Greensfunktion in drei Dimensionen $G(\vec{r}, k)$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, k) &= \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{E_k - \hbar^2 q^2/2m} \\ &= \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \int dq q^2 d(\cos\theta) \frac{e^{iqr \cos\theta}}{k^2 - q^2} = -\frac{m}{2\pi^2 i r \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \frac{q e^{iqr}}{q^2 - k^2}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Residuenrechnung führt auf

$$G(\vec{r}, k) = -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (6.6)$$

Diese Form kann nun in die Lippmann-Schwinger-Gleichung eingesetzt werden:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}'). \quad (6.7)$$

Die genaue Wellenfunktion in der Region des Streupotentials ist kompliziert und nicht von unmittelbarem Interesse in einem Streuexperiment. Nach einem Streuprozess möchten wir nämlich das Teilchen in hinreichend grosser Entfernung vom Streuzentrum in einem Detektor beobachten, d.h. $|\vec{r}'|$ ist viel grösser als die Reichweite R des Potentials $V(\vec{r}')$, welches wir uns um den Koordinatenursprung zentriert denken. Daher können wir in (6.7) folgende Näherung einführen:

$$k|\vec{r} - \vec{r}'| = k\sqrt{\vec{r}^2 + \vec{r}'^2 - 2\vec{r}\cdot\vec{r}'} \approx kr - k\frac{\vec{r}}{r}\cdot\vec{r}' = kr - \vec{k}'\cdot\vec{r}' \quad (6.8)$$

mit $\vec{k}' = k\vec{r}/r$ ($|\vec{r}'| < R$). Daher gilt für $|\vec{r}| \gg R$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\vec{k}, \vec{k}'), \quad (6.9)$$

wobei

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \int d^3r' e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') \quad (6.10)$$

nicht von \vec{r} abhängt.

Wirkungsquerschnitt: Zur Interpretation dieses Resultats ist es illustrativ, die Wahrscheinlichkeitsstromdichte für $r \gg R$ zu analysieren. Wie früher gezeigt, ist diese Stromdichte für die Wellenfunktion ψ definiert durch

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right). \quad (6.11)$$

Nun enthält die Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}$ in (6.9) einen Anteil der einfallenden und der gestreuten Welle. Die Stromdichten der beiden Terme in (6.9) separat haben die Form

$$\vec{j}_{\text{ein}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad (6.12)$$

$$\vec{j}_s = \frac{\hbar \vec{k}'}{m} \frac{|f(\vec{k}, \vec{k}')|^2}{r^2}, \quad (6.13)$$

wobei $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Die Streustromdichte ist vom Streuzentrum aus radial nach aussen gerichtet. Für eine Kugel mit Radius $r \gg R$ ums Zentrum gilt, dass der Streustrom durch ein Raumwinkelement $d\Omega$ nicht von r abhängt:

$$|\vec{j}_s| r^2 d\Omega = |\vec{j}_{\text{ein}}| |f(\vec{k}, \vec{k}')|^2 d\Omega. \quad (6.14)$$

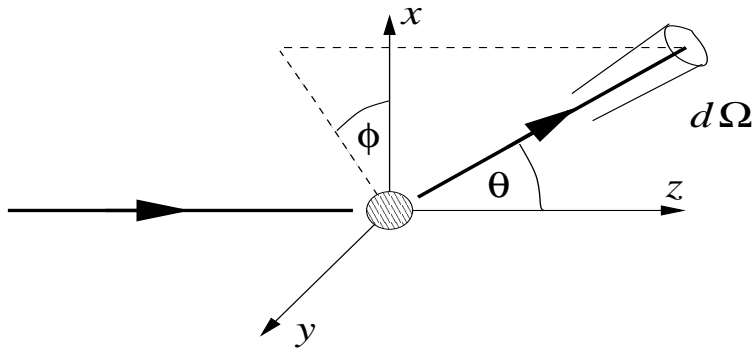
Daraus folgt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{\text{Streustrom durch } d\Omega}{\text{einfallende Stromdichte} \times d\Omega} = \frac{|\vec{j}_s|^2 r^2}{|\vec{j}_{\text{ein}}|^2 d\Omega} = |f(\vec{k}, \vec{k}')|^2, \quad (6.15)$$

was den *differentiellen Wirkungsquerschnitt* des Streupotentials definiert. Dieses Verhältnis ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein mit Impuls \vec{k} einfallendes Teilchen durch das Potential in ein Raumwinkelement $d\Omega$ um die Richtung von \vec{k}' abgelenkt wird. Der totale *Wirkungsquerschnitt* ist das Winkelintegral von $d\sigma/d\Omega$:

$$\sigma = \int d\Omega |f(\vec{k}, \vec{k}')|^2, \quad (6.16)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass das einfallende Teilchen überhaupt aus seiner Bewegungsrichtung abgelenkt wird.



Der ungestreute Anteil der Wellenfunktion ist nicht in $f(\vec{k}, \vec{k}')$ enthalten. Falls die Wahrscheinlichkeit für alle Richtungen identisch ist, finden wir $|f(\vec{k}, \vec{k}')|^2 = \sigma/4\pi$. Für den allgemeinen Fall benötigen wir die Lösung der Lippmann-Schwinger-Gleichung, um mit (6.10) $f(\vec{k}, \vec{k}')$ ausdrücken zu können.

6.2 Partialwellen-Entwicklung

Wir beschränken uns nun auf den Fall, dass das Streupotential ein Zentralpotential um den Koordinatenursprung ist, d.h. $V(\vec{r}) = V(r)$. Dann können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, dass \vec{k} parallel zur z -Achse liegt, so dass $f(\vec{k}, \vec{k}')$ nur noch eine Funktion

des Winkels θ zwischen \vec{k} und \vec{k}' und $|\vec{k}| = k$ (äquivalent zur Energie $\hbar^2 k^2/2m$) ist. Es ist daher möglich, $f(k, \theta)$ für fixiertes k in Legendre-Polynome zu entwickeln:

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) a_l(k) P_l(\cos \theta), \quad (6.17)$$

wobei der Faktor $1/k$ zur Angleichung der Dimension der Streuamplitude und $2l+1$ aus Konventionsgründen eingeführt wurden. Die Koeffizienten $a_i(k)$ enthalten hier die gesamte Streuphysik und müssen aus der Lippmann-Schwinger-Gleichung bestimmt werden.

Wir betrachten nun die Schrödingergleichung für das Zentralpotential $V(r)$, wobei wir das effektive Potential, inklusive Zentrifugalpotential, einführen wollen,

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (6.18)$$

Für gegebenes l wird die Wellenfunktion als $R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{u_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$ ausgedrückt. Die radiale Funktion $u_l(r)$ erfüllt die reduzierte Differentialgleichung

$$u_l''(r) - \left(\frac{2m}{\hbar^2} V_{\text{eff}}(r) - k^2 \right) u_l(r) = 0. \quad (6.19)$$

Wie früher schon gezeigt, ist $u_l(r) \propto r^{l+1}$ für $r \rightarrow 0$ ($R_l \propto r^l$). Für $r \rightarrow \infty$ können wir das effektive Potential vernachlässigen und erhalten die Gleichung

$$u_l''(r) + k^2 u_l(r) = 0, \quad (6.20)$$

die durch folgende Form gelöst werden kann

$$u_l(r) = A \sin \left(kr - \frac{\pi}{2} l + \delta_l(k) \right) \quad \text{für} \quad r \rightarrow \infty, \quad (6.21)$$

wodurch die "Streuphase" $\delta_l(k)$ definiert wird, mit $\delta_l(k) = 0$, wenn $V(r) = 0$.

Die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung ist eine Überlagerung aller l -Komponenten:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} c_l u_l(r) P_l(\cos \theta). \quad (6.22)$$

($P_l(\cos \theta) = Y_{l0}(\theta, \phi) \sqrt{4\pi/(2l+1)}$). Wir vergleichen nun diese Lösung mit der ebenen Welle, die man folgendermassen entwickeln kann:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (6.23)$$

als zentralsymmetrische Lösung des Problems ohne Potential.¹ Für $r \rightarrow \infty$ verhält sich die sphärische Besselfunktion asymptotisch wie

$$j_l(kr) \approx \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{\pi}{2} l \right) = \frac{1}{2ikr} \left(e^{ikr} e^{-i\pi/2} - e^{-ikr} e^{i\pi/2} \right), \quad (6.25)$$

so dass wir die Gleichung (6.9) folgendermassen neu schreiben können:

¹Beachte, dass allgemein gilt

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{k}}, \phi_{\vec{k}}) Y_{lm}(\theta_{\vec{r}}, \phi_{\vec{r}}), \quad (6.24)$$

was sich wieder auf (6.23) reduziert, wenn $\vec{k} \parallel z$.

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) \approx & -\frac{e^{-ikr}}{2ikr} \left(\sum_{l=0}^{\infty} i^l e^{il\pi/2} (2l+1) P_l(\cos\theta) \right) \\ & + \frac{e^{ikr}}{2ikr} \left(\sum_{l=0}^{\infty} i_l e^{-il\pi/2} (2l+1) P_l(\cos\theta) + 2ikf(k, \theta) \right). \end{aligned} \quad (6.26)$$

Dies vergleichen wir nun mit der asymptotischen Form von (6.22),

$$\psi(\vec{r}) \approx -\frac{e^{-ikr}}{2ir} \left(\sum_{l=0}^{\infty} c_l e^{-i\delta_l} e^{il\pi/2} P_l(\cos\theta) \right) + \frac{e^{ikr}}{2ir} \left(\sum_{l=0}^{\infty} c_l e^{i\delta_l} e^{-il\pi/2} P_l(\cos\theta) \right). \quad (6.27)$$

Ein Koeffizientenvergleich ergibt dann, dass

$$c_l = \frac{i^l}{k} (2l+1) e^{i\delta_l} \quad (6.28)$$

und

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2i} (2l+1) P_l(\cos\theta). \quad (6.29)$$

Beachte, dass $Y_{l0}(\theta, \phi) = P_l(\cos\theta) \sqrt{(2l+1)/4\pi}$. Damit können wir nun sofort die Koeffizienten in (6.17) bestimmen:

$$a_l(k) = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2i} = e^{i\delta_l} \sin \delta_l. \quad (6.30)$$

Die gesamte Information der Teilchenstreuung ist daher in den Streuphasen enthalten.

Optisches Theorem: Der totale Wirkungsquerschnitt in der Partialwellendarstellung hat die einfache Form

$$\sigma(k) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) a_l^* a_{l'} \underbrace{\int_{-1}^{+1} dz P_l(z)^* P_{l'}(z)}_{= 2\delta_{l,l'}/(2l+1)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k). \quad (6.31)$$

Wenn wir Vorwärtsstreuung betrachten, d.h. $\theta = 0$, dann finden wir folgende Beziehung ($P_l(\cos\theta = 1) = 1$):

$$\text{Im}\{f(k, 0)\} = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{Im}\{a_l(k)\} = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k). \quad (6.32)$$

Daraus ergibt sich das sogenannte optische Theorem,

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k} \text{Im}\{f(k, 0)\}. \quad (6.33)$$

Diese Beziehung ist eine Konsequenz der Wahrscheinlichkeitserhaltung. Der Imaginärteil von $f(k, 0)$ entspricht der Reduktion der Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen ungestreut geradeaus weiterfliegt. Dies ist jedoch gerade der totale Wirkungsquerschnitt.

6.3 Born'sche Näherung

Um die Streueigenschaften, insbesondere die Streuphasen, eines Potentials auszurechnen, muss man die Integralgleichung (6.7) lösen. Formal können wir diese Gleichung schreiben als

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = |\phi_{\vec{k}}\rangle + \widehat{K} |\psi_{\vec{k}}\rangle \quad (6.34)$$

wobei \widehat{K} ein Operator ist, der auf den Zustand $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ wirkt. Nun können wir diese Gleichung als Iterationsgleichung betrachten:

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = |\phi_{\vec{k}}\rangle + \widehat{K} \left(|\phi_{\vec{k}}\rangle + \widehat{K} |\psi_{\vec{k}}\rangle \right) = (1 + \widehat{K} + \widehat{K}^2 + \widehat{K}^3 + \dots) |\phi_{\vec{k}}\rangle \quad (6.35)$$

Da \widehat{K} proportional zum Streupotential V ist, entspricht dies auch einer Entwicklung in V . Für ein schwaches Potential können wir schon nach der ersten Potenz abbrechen und erhalten entsprechend aus (6.10) durch Ersetzen von $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ durch $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$:²

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \widetilde{V}(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (6.37)$$

Das bedeutet, dass $f(\vec{k}, \vec{k}')$ im wesentlichen der Fourier-Transformierten des Potentials entspricht. Dies wird *erste Born'sche Näherung* genannt. Da die Grösse des Impulses für das Teilchen vor und nach der Streuung gleich gross ist, können wir f wieder durch $k = |\vec{k}| = |\vec{k}'|$ und den Ablenkwinkel θ ausdrücken, denn

$$(\vec{k} - \vec{k}')^2 = 2k^2(1 - \cos\theta) = \left(2k \sin \frac{\theta}{2}\right)^2. \quad (6.38)$$

Beispiele: Wir betrachten zunächst das Yukawa-Potential als ein kurzreichweitiges Zentralpotential:

$$V(r) = v_0 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \Rightarrow \quad \widetilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') = \frac{4\pi v_0}{(\vec{k} - \vec{k}')^2 + \kappa^2} \quad (6.39)$$

mit $\kappa > 0$ wobei $\kappa^{-1} = R$ der Reichweite entspricht. Daraus folgt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4m^2}{(4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \kappa^2)^2} \frac{v_0^2}{\hbar^4}. \quad (6.40)$$

Ein weiteres Beispiel ist die harte Kugel vom Radius b :

$$V(r) = \begin{cases} V_0/b^3, & r \leq b \\ 0, & r > b \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \widetilde{V}(k, \theta) = 4\pi V_0 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \Big|_{x=2kb \sin \frac{\theta}{2}}. \quad (6.41)$$

Beachte, dass im Grenzfall von $b \rightarrow 0$ - dies ist das Delta-Potential $V(r) = V_0 \delta^{(3)}(\vec{r})$ - die Fouriertransformierte unabhängig von k und θ ist.

²Das bedeutet, dass

$$\langle \vec{r} | \widehat{K} |\psi_{\vec{k}}\rangle \rightarrow \langle \vec{r} | \widehat{K} |\phi_{\vec{k}}\rangle = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} \int d^3r' V(\vec{r}') e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'}. \quad (6.36)$$

Streuphasen in Born'scher Näherung: Wir vergleichen nun (6.37) und (6.29),

$$f(k, \theta) \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tilde{V} \left(2k \sin \frac{\theta}{2} \right) = \frac{1}{k} \sum_{l'} e^{i\delta_{l'}} \sin \delta_{l'} (2l' + 1) P_{l'}(\cos \theta), \quad (6.42)$$

multiplizieren auf beiden Seiten $P_l(\cos \theta)$ und integrieren über $\cos \theta$.

$$-\frac{mk}{4\pi\hbar^2} \int_{-1}^{+1} dz \tilde{V}(2k^2(1-z)) P_l(z)^* = e^{i\delta_l} \sin \delta_l \approx \delta_l \quad (6.43)$$

wobei die letzte Näherung für schwache Potentiale gilt, für die die Streuphasen klein sind. Eine alternative Form der Born-Streuphase erhalten wir, indem wir (6.24) in (6.37) verwenden:

$$\begin{aligned} f(\vec{k}, \vec{k}') &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r V(r) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \\ &= -\frac{8\pi m}{\hbar^2} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} i^{l-l'} \int dr r^2 j_l(kr) j_{l'}(kr) V(r) \\ &\quad \times \int d\Omega_{\vec{r}} Y_{lm}^*(\theta_{\vec{k}}, \phi_{\vec{k}}) Y_{lm}(\theta_{\vec{r}}, \phi_{\vec{r}}) Y_{l'm'}(\theta_{\vec{k}'}, \phi_{\vec{k}'}) Y_{l'm'}^*(\theta_{\vec{r}}, \phi_{\vec{r}}) \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \theta) \int dr r^2 V(r) j_l(kr)^2, \end{aligned} \quad (6.44)$$

wobei wir verwenden, dass $Y_{lm}(\theta=0, \phi) = \delta_{m,0} P_l(1) \sqrt{(2l+1)/4\pi}$ und $P_l(1) = 1$. Der Vergleich mit (6.29) führt dann auf

$$\delta_l \approx -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r^2 V(r) j_l(kr)^2. \quad (6.45)$$

Man beachte, dass für niedrige Energien (k klein) die Streuphasen für grosse l unterdrückt werden, da $j_l(kr) \propto (kr)^l / (2l+1)!!$ für $kR \ll 1$ klein ist, wo das Potential den grössten Beitrag liefert.

6.4 Streuung an der harten Kugel

Wir betrachten nun noch einmal das Potential einer unendlich harten Kugel am Koordinatenursprung:

$$V(r) = \begin{cases} V_0/b^3, & r \leq b \\ 0, & r > b \end{cases} \quad (6.46)$$

mit $V_0 \rightarrow \infty$. Die Schrödingergleichung (6.19) ergibt für $R_l(r)$ im Bereich $r > b$,

$$R_l(r) = \frac{1}{2} (h_l^*(kr) + S_l(k) h_l(kr)). \quad (6.47)$$

Da der gesamte radiale Wahrscheinlichkeitsstrom, gegeben durch

$$j_r(r) = \frac{\hbar}{2im} \left[R_l^*(r) \frac{\partial}{\partial r} R_l(r) - R_l(r) \frac{\partial}{\partial r} R_l^*(r) \right] = \left\{ h_l \frac{\partial h_l^*}{\partial r} - h_l^* \frac{\partial h_l}{\partial r} \right\} (1 - |S_l|^2) = 0 \quad (6.48)$$

verschwinden muss (es gibt keine Quelle oder Senke von Teilchen innerhalb einer beliebigen Kugel mit Radius $> b$ um das Zentrum), muss $|S_l(k)| = 1$ sein. Im Grenzfalle $r \gg b$ finden wir den Zusammenhang

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)} \quad (6.49)$$

mit der Streuphase ($u_l(r) \propto \sin(kr - \pi l/2 + \delta_l)$). $S_l(k)$ wird S-Matrix-Element der l -ten Partialwelle genannt. Da das Teilchen nicht in die Kugel eindringen kann, muss als Randbedingung $R_l(b) = 0$ gelten. Das bedeutet, dass die Streuphase die Gleichung

$$e^{2i\delta_l} = -\frac{h_l^*(kb)}{h_l(kb)} = -\frac{j_l(kb) - in_l(kb)}{j_l(kb) + in_l(kb)} \quad (6.50)$$

erfüllen muss. Durch etwas Umformen ergibt sich daraus

$$\tan \delta_l = \frac{j_l(kb)}{n_l(kb)}. \quad (6.51)$$

Nun betrachten wir die Eigenschaften der Streuphasen für kleine Energien, $kb \ll 1$. Die sphärischen Bessel- und von Neumann-Funktionen lassen sich für kleine Argumente ($x < l$) wie folgt entwickeln:

$$j_l(x) \approx \frac{x^l}{(2l+1)!!} \quad \text{und} \quad n_l(x) \approx -\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \quad (6.52)$$

wobei $(2l+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l-1) \cdot (2l+1)$. Damit ergibt sich

$$\tan \delta_l(k) \approx -\frac{(kb)^{2l+1}}{(2l+1)[(2l-1)!!]^2}. \quad (6.53)$$

Wie schon erwähnt folgt daraus, dass die Streuphasen der höheren Drehimpulse l für niedrige Energien sehr stark unterdrückt sind. Daher ist es ausreichend, im Niederenergiebereich nur $l = 0$ (man nennt dies "s-Wellen-Streuung") zu betrachten:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sin^2 \delta_0}{k^2} \approx \frac{\delta_0^2}{k^2} = b^2, \quad (6.54)$$

d.h. der differentielle Wirkungsquerschnitt ist winkelunabhängig. Daraus folgt für den totalen Wirkungsquerschnitt, $\sigma \approx 4\pi b^2$. Dieser Wert ist $4\times$ grösser als der klassische Wirkungsquerschnitt πb^2 .

Wenden wir uns nun dem Grenzfall hoher Energien, $kb \gg 1$, zu. Der Wirkungsquerschnitt für jedes l ist allgemein

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{j_l(kb)^2}{j_l(kb)^2 + n_l(kb)^2}. \quad (6.55)$$

Mit

$$j_l(x) \approx \frac{1}{x} \sin(x - l\pi/2) \quad \text{und} \quad n_l(x) \approx \frac{1}{x} \cos(x - l\pi/2) \quad (6.56)$$

für $x \rightarrow \infty$ erhalten wir daher

$$\sigma_l \approx \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \left(kb - \frac{l\pi}{2} \right), \quad (6.57)$$

was bedeutet, dass die Streuphasen $\delta_l \approx -kb + \frac{l\pi}{2}$. Diese Form ist gültig für $kb > l$. Ansonsten wird der Zentrifugalterm in der Schrödinger-Gleichung dominant, und wir nähern uns dem Limes kleiner kb , in dem die höheren Drehimpulse stark unterdrückt werden. Daher können wir den Gesamtwirkungsquerschnitt näherungsweise bestimmen:

$$\sigma = \sum_l \sigma_l \approx \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{kb} (2l+1) \frac{1}{2} = 2\pi b^2 \quad (6.58)$$

was $2\times$ dem klassischen Wirkungsquerschnitt entspricht.

6.5 Streuresonanzen

Betrachten wir nun ein sphärisch symmetrisches Potential mit endlichem Wert:

$$V(r) = \begin{cases} V_0, & r \leq b \\ 0, & r > b \end{cases} \quad (6.59)$$

($V_0 < 0$) Die Lösung der Schrödingergleichung ausserhalb des Potentialtopfes hat wiederum die Form (6.47) für jedes l . Nun erfordert die Randbedingung die Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung. Dies bedeutet, dass

$$\left. \frac{\frac{\partial}{\partial r}[h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l}h_l(kr)]}{h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l}h_l(kr)} \right|_{r=b} = \chi_l(k) \quad (6.60)$$

wobei $\chi_l(k)$ der logarithmischen Ableitung der inneren und äusseren Wellenfunktion bei $r = b$ für jedes l entspricht. Dies kann umgeformt werden in

$$\cot \delta_l = \left. \frac{\partial_r n_l(kr) - \chi_l n_l(kr)}{\partial_r j_l(kr) - \chi_l j_l(kr)} \right|_{r=b} \quad (6.61)$$

Wir sind nur am Fall kleiner Energien interessiert, $k \rightarrow 0$ ($E \rightarrow 0_+$). Wir haben schon oben gesehen, dass dann nur die s-Wellen-Streuung wichtig ist. Mit dem asymptotischen Verhalten der sphärischen Besselfunktionen ($j_0(x) \approx 1$, $n_0(x) \approx 1/x$ für $x \rightarrow 0$) erhalten wir

$$\cot \delta_0 = -\frac{1 + b\chi_0(k)}{kb^2\chi_0(k)} = -\frac{1}{b_s k} \quad (6.62)$$

Dies definiert eine effektive Streulänge b_s : $\sigma(k=0) \approx 4\pi b_s^2$. Überraschenderweise finden wir, dass

$$e^{i\delta_0} \sin \delta_0 = \frac{1}{\cot \delta_0 - i} = \frac{-kb_s}{1 + ikb_s} = \frac{1}{2i}(S_0(k) - 1) \quad (6.63)$$

auf einen Pol in der Streuamplitude führt, nämlich wenn $k = i/b_s$ (exponentiell abfallende Wellenfunktion für $r \rightarrow \infty$) entsprechend einer negativen Energie $E_b = \hbar^2 k^2/2m = -\hbar^2/2mb_s^2$. Daraus ergibt sich für kleine Energien $E > 0$, dass die Energieabhängigkeit des s-Wellen-Wirkungsquerschnitts,

$$\sigma(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{\cot^2 \delta_0 + 1} = \frac{2\pi}{m} \frac{\hbar^2}{E - E_b}, \quad (6.64)$$

durch den gebundenen Zustand dominiert wird. Beachte, dass der gebundene Zustand einer positiven Streulänge b_s entspricht. Gebundene Zustände sind natürlich auch für $l \neq 0$ möglich, tragen jedoch nur schwach zu σ bei.

Wenden wir uns nun beliebigen l zu, so ist

$$\cot \delta_l \approx \frac{(2l-1)!!(2l+1)!!}{(kb)^{2l+1}} \frac{l+1 + \chi_l b}{l - \chi_l b} \quad (6.65)$$

für niedrige Energien. Es ist möglich eine Resonanz für gegebenes l zu erhalten, wenn $\cot \delta_l = 0$, da dies auf $\sin^2 \delta_l = 1$ führt. Die Resonanzbedingung ist folglich

$$l + 1 + b\chi_l(E_r) = 0. \quad (6.66)$$

Wir können $\cot \delta_l(E)$ um die Resonanzenergie herum entwickeln, so dass

$$\cot \delta_l(E) \approx -\frac{2(E - E_r)}{\Gamma_k}, \quad (6.67)$$

wobei

$$\Gamma_k = -\frac{2k(kb)^{2l}}{[(2l-1)!!]^2(\partial\chi_l/\partial E)}\Big|_{E=E_r}. \quad (6.68)$$

(Beachte, dass $l+1+b\chi_l(E) = (E-E_r)b(\partial\chi_l/\partial E)|_{E=E_r}$ und $l-b\chi_l(E_r) = 2l+1$). Für den Wirkungsquerschnitt im Kanal l ergibt sich dann eine Resonanz der Breit-Wigner-Form,

$$\sigma_l(E) = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \frac{\Gamma_k^2}{4(E-E_r)^2 + \Gamma_k^2}, \quad (6.69)$$

wobei nun Γ_k die Breite der Resonanz bei der Energie E_r beschreibt. Die entsprechende Streuphase läuft bei der Resonanzenergie durch $\delta_l(E_r) = \pi/2$,

$$\delta_l(E) = \arctan\left(\frac{\Gamma_k}{2(E-E_r)}\right), \quad (6.70)$$

d.h. die Streuphase durchläuft $\pi/2 \pmod{\pi}$ bei jeder Resonanz.

Analytische Eigenschaften der Streuphasen: Wir wollen hier analog zum Kapitel 4 die analytischen Eigenschaften der S-Matrixelemente betrachten, wenn wir die Energie auf die ganze komplexe Ebene ausdehnen. Wiederum ist es notwendig, einen Schnitt auf der positiven reellen Achse einzuführen und zwischen zwei Riemann'schen Blättern zu unterscheiden, da k als Wurzel von E in S_l eingeht. Die bei $r=0$ regulären Wellenfunktionen der stationären Zustände eines kurzreichweitigen Zentralpotentials können für $r \rightarrow \infty$ geschrieben werden als

$$u_l(r) = \frac{1}{2ik} [f_{l-}(k)e^{ikr} - f_{l+}(k)e^{-ikr}]. \quad (6.71)$$

Die beiden Funktionen $f_{l-}(k)$ und $f_{l+}(k)$ werden *Jost-Funktionen* genannt. Mit (6.47) folgt, dass das S-Matrixelement als

$$S_l(E) = (-1)^l \frac{f_{l-}(k)}{f_{l+}(k)} \quad (6.72)$$

ausgedrückt werden kann. Für Energien E auf der positiven reellen Achse ist $f_{l-}(k) = \{f_{l+}(k)\}^*$ und folglich $|S_l(E)| = 1$.

Betrachten wir zunächst das Problem der gebundenen Zustände. Ein gebundener Zustand entspricht einer negativen Energie $k^2 = -2mE_b/\hbar^2$ mit $k = i\kappa$, wobei $\kappa > 0$ und reell ist. Damit die Wellenfunktion normierbar ist, muss $f_{l+}(k^2 = -2mE_b/\hbar^2) = 0$. Also hat $S_l(E)$ bei $E = -E_b$ einen Pol auf der negativen reellen Achse des 1. Riemann'schen Blattes.

Weitere analytische Eigenschaften der Jost-Funktionen sind:

$$f_{l\pm}(\sqrt{2mE^*}/\hbar) = \{f_{l\pm}(\sqrt{2mE}/\hbar)\}^*, \quad (6.73)$$

$$f_{l\pm}(k) = f_{l\mp}(-k), \quad (6.74)$$

wobei sich (6.73) unmittelbar aus der reduzierten Schrödingergleichung (6.19) mit $k^2 = 2mE/\hbar^2$ und (6.74) aus der Definition (6.71) ergibt.

Wir verwenden nun diese Beziehungen, um $S_l(E)$ im Zusammenhang mit den Resonanzen zu analysieren. Nehmen wir also an, dass $S_l(E)$ einen Pol bei $\tilde{E} = E_r - i\Gamma/2$ hat, wobei \tilde{E} auf dem zweiten Riemann'schen Blatt liegt ($E_r, \Gamma > 0$ und reell). Somit hat $\tilde{k} = \sqrt{2m\tilde{E}}/\hbar$ einen positiven Realteil. Da $f_{l+}(\tilde{k}) = 0$, folgt wegen (6.73), dass $f_{l+}(\tilde{k}(\tilde{E}^*)) = 0$ und $S_l(E)$ auch einen Pol bei \tilde{E}^* (auch auf dem 2. Riemann'schen Blatt) besitzt, wobei nun $\tilde{k}' = \sqrt{2m\tilde{E}^*}/\hbar$ einen negativen Realteil hat. Benützen wir nun (6.74), dann $f_{l-}(-\tilde{k}') = f_{l+}(\tilde{k}') = 0$. Damit hat $S_l(E)$ eine Nullstelle bei \tilde{E}^* auf dem 1. Riemann'schen Blatt. Analog finden wir eine Nullstelle bei \tilde{E} auf dem 1. Riemann'schen Blatt ($\text{Re}\{\sqrt{\tilde{E}}\} < 0$).

Wir betrachten nun $S_l(E)$ auf der positiven reellen Achse von E (genauer gesagt: wir nähern uns der reellen Achse von oben im 1. Riemann'schen Blatt). Das Verhalten von $S_l(E)$ wird nun von den Polen und den zugehörigen Nullstellen dominiert. In der Nähe eines Poles können wir daher $S_l(E)$ ausdrücken als:

$$S_l(E) = \frac{E - E_r - i\Gamma/2}{E - E_r + i\Gamma/2} S_l^{(0)}(E), \quad (6.75)$$

wobei $S_l^{(0)}(E)$ regulär ist und keine Nullstelle hat. Dies beschreibt eine Streuresonanz. Da der erste Faktor Betrag 1 hat, folgt, dass $S_l(E) = \exp[i\delta_l^{(res)}(E)] \exp[i\delta_l^{(0)}(E)]$. Einfachheitshalber nehmen wir an, dass die reguläre Streuphase klein ist: $\delta_l^{(0)}(E) \ll 1$. Dann wird $S_l(E)$ durch die resonante Streuphase $\delta_l^{(res)}(E)$ bestimmt:

$$\delta_l^{(res)}(E) = \arctan\left(\frac{\Gamma}{2(E - E_r)}\right). \quad (6.76)$$

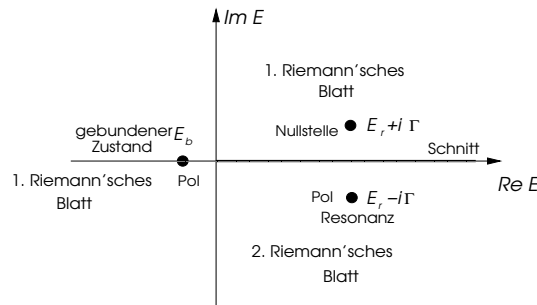
Dies führt auf

$$f_l(k, \theta) = \frac{1}{k} e^{i\delta_l^{(res)}} \sin \delta_l^{(res)} = -\frac{1}{k} \frac{\Gamma}{2(E - E_r) + i\Gamma} \quad (6.77)$$

und den Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_l(E) = 4\pi(2l + 1) |f_l(k, \theta)|^2 = \frac{4\pi(2l + 1)}{k^2} \frac{\Gamma^2}{4(E - E_r)^2 + \Gamma^2} \quad (6.78)$$

wie in (6.69). Damit sind Streuresonanzen mit Polen in $S_l(E)$ oder Nullstellen der Jost-Funktionen auf dem 2. Riemann'schen Blatt verknüpft.



Abschliessend beachte auch, dass

$$S_l(E) = 1 + \frac{2i}{\cot \delta_l - i} = e^{2i\delta_l} \quad (6.79)$$

auf der reellen Achse. Ein gebundener Zustand entspricht einem Pol auf der negativen reellen Achse mit $\cot \delta_l(E) = i$, während eine Resonanz durch $\delta_l(E) = (2n + 1)\pi/2$ bestimmt ist oder $\cot \delta_l(E) = 0$. (Für mehr Details siehe F. Scheck *Theoretische Physik 2: Nichtrelativistische Quantentheorie*, Springer).

6.6 Coulomb-Streuung

In diesem Abschnitt verlassen wir die kurzreichweitigen Potentiale und untersuchen die Streuung am Coulombpotential, das offensichtlich die Bedingung (6.1) verletzt. Die zugehörige Schrödingergleichung lautet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (6.80)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist etwas kompliziert und führt auf konfluent hypergeometrische Funktionen ${}_1F_1$. Wir lassen hier diese Details aus und wenden uns sofort dem asymptotischen Verhalten der Wellenfunktion zu, die wir wieder in einen einlaufenden und gestreuten Teil aufspalten, $\psi_k = \phi_k + \psi_{sk}$ (die einlaufende Welle kommt entlang der z -Achse),

$$\phi_k(\vec{r}) = e^{ikz+i\gamma\ln(k(r-z))} \left(1 - \frac{\gamma^2}{ik(r-z)}\right) \quad (6.81)$$

$$\psi_{sk}(\vec{r}) = \frac{e^{ikr-i\gamma\ln(k(r-z))}}{ik(r-z)} \frac{\Gamma(1+i\gamma)}{\Gamma(-i\gamma)}, \quad (6.82)$$

wobei $\gamma = -me^2/\hbar^2k = -1/a_0k$ (a_0 : Bohr-Radius), und die Gamma-Funktion ist definiert als

$$\Gamma(c) = \int_0^\infty dt t^{c-1} e^{-t} \quad (6.83)$$

mit c als komplexer Zahl und $\Gamma(c^*) = \Gamma(c)^*$ und $\Gamma(c+1) = c\Gamma(c)$. Es fällt sofort auf, dass die Langreichweitigkeit des Potentials die asymptotische Form nachhaltig modifiziert. Wir schreiben nun $r-z = r(1-\cos\theta)$ und erhalten somit

$$\psi_{sk}(\vec{r}) = \frac{e^{ikr-i\gamma\ln(2kr)}}{r} f_{\text{Coul}}(k, \theta), \quad (6.84)$$

mit

$$f_{\text{Coul}}(k, \theta) = -i\gamma \frac{e^{-i\gamma\ln(\sin^2\theta/2)}}{2ik\sin^2\theta/2} \underbrace{\frac{\Gamma(1+i\gamma)}{\Gamma(1-i\gamma)}}_{= e^{2i\delta}} = -\frac{\gamma}{2k} e^{2i\delta} \left(\sin^2\frac{\theta}{2}\right)^{-1-i\gamma}. \quad (6.85)$$

Es ist wiederum möglich, die Wahrscheinlichkeitsstromdichte der gestreuten Wellenfunktion zu berechnen. Die Radialkomponente hat für grosse r die Form

$$j_s = \frac{\hbar k}{m} |\psi_{sk}(\vec{r})|^2 = \frac{\hbar k}{mr^2} |f_{\text{Coul}}(\theta)|^2, \quad (6.86)$$

woraus sich der differentielle Wirkungsquerschnitt wie früher ableitet:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\text{Coul}}(\theta)|^2 = \frac{e^4}{16E^2} \frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}. \quad (6.87)$$

Interessanterweise ist diese Form identisch mit dem klassischen Rutherford-Wirkungsquerschnitt. Der totale Wirkungsquerschnitt ist unendlich, da $d\sigma/d\Omega$ für Vorwärtsstreuung divergiert. Dies ist eine Konsequenz der Langreichweitigkeit. Selbst für sehr grosse Stossparameter bewirkt das Coulomb-Potential noch Streuung, wenn auch mit sehr kleinen Ablenkungswinkeln.

Kapitel 7

Symmetrien und Erhaltungsgrößen

Kontinuierliche und diskrete Symmetrien erlauben uns, Zustände eines quantenmechanischen Systems zu charakterisieren und Erhaltungsgrößen, die oft als Quantenzahlen des Systems auftreten, zu bestimmen. Es besteht daher eine enge Beziehung zwischen den Symmetrien und den Quantenzahlen eines quantenmechanischen Systems.

7.1 Kontinuierliche unitäre Transformationen

Galilei Transformationen im Ortsraum entsprechen unitären Transformationen im Hilbertraum. Ein allgemeiner unitärer Transformationsoperator kann geschrieben werden als

$$\hat{U}(s) = e^{is\hat{K}/\hbar}, \quad (7.1)$$

wobei \hat{K} ein hermitescher Operator ist ($\hat{U}^\dagger \hat{U} = 1$). Beachte, dass $\hat{U}^\dagger(s) = \hat{U}(-s)$. Die Transformation eines Zustandes $|\psi\rangle$ ist gegeben durch $|\psi'\rangle = \hat{U}(s)|\psi\rangle$, und ein Operator \hat{A} transformiert sich folglich wie $\hat{A}' = \hat{U}(s)\hat{A}\hat{U}(s)^\dagger$, so dass gilt $(\hat{A}|\psi\rangle)' = \hat{A}'|\psi'\rangle$. Nehmen wir an, dass der Hamilton-Operator \hat{H} invariant unter der Transformation ist, die von \hat{K} erzeugt wird, d.h.

$$[\hat{H}, \hat{U}(s)] = 0, \quad \text{oder, äquivalent,} \quad [\hat{H}, \hat{K}] = 0. \quad (7.2)$$

Dann folgt für den Eigenzustand $|\psi\rangle$ mit $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, dass auch $|\psi'\rangle = \hat{U}(s)|\psi\rangle$ ein Eigenzustand derselben Energie ist, da

$$\hat{H}\hat{U}(s)|\psi\rangle = \hat{U}(s)\hat{U}^\dagger(s)\hat{H}\hat{U}(s)|\psi\rangle = E\hat{U}(s)|\psi\rangle. \quad (7.3)$$

Da \hat{K} mit dem Hamilton-Operator kommutiert, haben beide Operatoren gemeinsame Eigenzustände. Damit entspricht \hat{K} einer Erhaltungsgröße des Systems und seine Eigenwerte sind gute Quantenzahlen. Aus der Bewegungsgleichung folgt zudem

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{K}\rangle = \frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\hat{K}|\psi(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle\psi(t)|[\hat{H}, \hat{K}]|\psi(t)\rangle = 0, \quad (7.4)$$

d.h. der Erwartungswert von \hat{K} ist eine Konstante der Bewegung.

Der Operator \hat{K} wird *erzeugender Operator* der unitären Transformationen $\hat{U}(s)$ genannt. Die unitären Transformationen, die durch \hat{K} erzeugt werden, bilden eine Gruppe, d.h.

$$\hat{U}(s_1)\hat{U}(s_2) = \hat{U}(s_3), \quad (7.5)$$

und es existiert eine "Eins", $\hat{1} = \hat{U}(0)$. Ferner gibt es zu $\hat{U}(s)$ ein inverses Element $\hat{U}(s)^{-1} = \hat{U}^\dagger(s) = \hat{U}(-s)$ mit $\hat{U}(s)\hat{U}^\dagger(s) = \hat{1}$, und die Multiplikation ist assoziativ.

Darstellungstheorie: Sei \mathcal{G} eine Gruppe mit N Elementen g . Diese Gruppe enthält eine Eins e und zu jedem Element g auch das Inverse g^{-1} . Zudem gibt es ein Produkt "*" mit

$$g_1, g_2 \in \mathcal{G} \quad \Rightarrow \quad g_1 * g_2 = g_3 \in \mathcal{G} \quad (7.6)$$

$$g \in \mathcal{G} \quad \Rightarrow \quad g * e = e * g = g \in \mathcal{G} \quad (7.7)$$

$$g \in \mathcal{G} \quad \Rightarrow \quad g^{-1} \in \mathcal{G} \quad \text{mit} \quad g * g^{-1} = e \quad (7.8)$$

$$g_1, g_2, g_3 \in \mathcal{G} \quad \Rightarrow \quad g_1 * (g_2 * g_3) = (g_1 * g_2) * g_3 \quad \text{assoziativ} \quad (7.9)$$

Wir unterscheiden Abel'sche und nicht-Abel'sche Gruppen. Für eine Abel'sche Gruppe gilt, dass für alle Elemente,

$$g_1 * g_2 = g_2 * g_1 \quad (7.10)$$

während dies für nicht-Abel'schen Gruppen nicht gilt. Die Elemente von \mathcal{G} können als Transformationsmatrizen in einem Vektorraum der Dimension D dargestellt werden, wobei das Produkt der gewöhnlichen Matrix-Multiplikation entspricht.

Betrachten wir einen konkreten Vektorraum mit der Abbildung von \mathcal{G} auf die D -dimensionalen invertierbaren Matrizen: $g_i \rightarrow M_i$ mit

$$g_1 * g_2 = g_3 \quad \Rightarrow \quad M_1 M_2 = M_3. \quad (7.11)$$

Ist R eine unitäre Transformation des Vektorraumes, dann ist $M'_i = R^{-1} M_i R$ auch eine Darstellung von \mathcal{G} . Falls ein R existiert, so dass alle M_i in die gleiche Blockdiagonalform zerfallen, dann nennen wir die Darstellung *reduzibel*. Dies bedeutet nämlich, dass es innerhalb des Vektorraumes Vektorunterräume gibt, die durch keine der Matrizen M_i untereinander gemischt werden. Falls ein Vektor α in einem solchen Vektorunterraum liegt, dann liegt auch $M_i \alpha$ im selben Vektorunterraum für alle M_i . Darstellungen, die nicht mehr in dieser Weise in Untervektorräume zerfallen, heißen *irreduzibel* und spielen eine wichtige Rolle in der Darstellungstheorie und ihrer Anwendung auf die Quantenmechanik. Die Dimension des entsprechenden Vektorunterraumes wird auch Dimension der irreduziblen Darstellung genannt.

Einige Fakten zu den irreduziblen Darstellungen (ohne Beweise und Herleitungen):

- Es gibt immer eine triviale Darstellung, in der jedes Element $g \in \mathcal{G}$ auf die Zahl 1 abgebildet wird. Diese Darstellung ist eindimensional.
- Für eine Abel'sche Gruppe sind alle irreduziblen Darstellungen eindimensional.
- Die Basisvektoren verschiedener irreduzibler Darstellungen sind immer orthogonal zu einander.

In der Quantenmechanik bildet der Hilbertraum den Vektorraum aller Quantenzustände eines Systems. Transformationen, die einer Symmetrie des Systems entspringen, bilden eine Gruppe. Die irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe entsprechen Hilbert-Unterräumen, die invariant unter diesen Transformationen sind. Insbesondere gilt, dass alle Zustände in einem irreduziblen invarianten Unterraum dieselbe Energie haben. Daher ist die Dimension der irreduziblen Darstellung gleichbedeutend mit der Entartung eines Energieeigenzustandes.

Translationssymmetrie: Der erzeugende Operator für die Translation ist der Impulsoperator \hat{p} . Die Translation um einen Vektor \vec{a} ist

$$\hat{U}(\vec{a}) = e^{i \hat{p} \cdot \vec{a} / \hbar}. \quad (7.12)$$

Für den Ortsoperator gilt:

$$\hat{r}' = \hat{U}(\vec{a}) \hat{r} \hat{U}(\vec{a})^\dagger = \hat{r} + \frac{i}{\hbar} [\vec{a} \cdot \hat{p}, \hat{r}] = \hat{r} + \vec{a} \quad (7.13)$$

was in der Tat einer Translation entspricht. Angewendet auf einen Ortsraumzustand ergibt der Translationsoperator

$$\langle \vec{r}' | \widehat{U}(\vec{a}) = \langle \vec{r}' | = \langle \vec{r}' + \vec{a} |. \quad (7.14)$$

Daher folgt für die Wellenfunktion des Zustands $|\Psi\rangle$ mit $|\Psi'\rangle = \widehat{U}(\vec{a})|\Psi\rangle$,

$$\psi'(\vec{r}) = \langle \vec{r}' | \Psi' \rangle = \langle \vec{r}' | \widehat{U}(\vec{a}) | \Psi \rangle = \langle \vec{r}' + \vec{a} | \Psi \rangle = \psi(\vec{r}' + \vec{a}), \quad (7.15)$$

d.h. die Wellenfunktion erfährt eine "passive" Translation, indem ihr Argument \vec{r} transformiert wird.

Da alle Komponenten von $\widehat{\vec{p}}$ miteinander kommutieren, gilt, dass

$$\widehat{U}(\vec{a}_1)\widehat{U}(\vec{a}_2) = \widehat{U}(\vec{a}_2)\widehat{U}(\vec{a}_1) = \widehat{U}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \quad (7.16)$$

d.h. die Gruppe der Translationen ist Abel'sch. Ferner ist klar, dass die Gruppe unendlich ist, da jeder Vektor \vec{a} einem Gruppenelement entspricht. Die irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe sind alle eindimensional und können im Impulsraum repräsentiert werden,

$$\langle \vec{p}' | \widehat{U}(\vec{a}) | \vec{p} \rangle = e^{i\vec{p}' \cdot \vec{a} / \hbar} \delta_{\vec{p}, \vec{p}'} \quad (7.17)$$

d.h. jeder Impuls \vec{p} entspricht einer einzelnen Darstellung der Gruppe als $\exp(i\vec{p} \cdot \vec{a} / \hbar)$.

Für ein translationsinvariantes System kommutiert $\widehat{\vec{p}}$ mit dem Hamilton-Operator. Dann sind die Impulszustände Energieeigenzustände und \vec{p} ist eine gute Quantenzahl, denn die Eigenzustände sind ebene Wellen, $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar}$. Das bedeutet auch, dass die Wellenfunktion mit Impulsquantenzahl \vec{p} folgende Beziehung erfüllt:

$$\psi'_{\vec{p}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{p}}(\vec{r} + \vec{a}) = \langle \vec{r}' + \vec{a} | \vec{p} \rangle = \langle \vec{r}' | \widehat{U}(\vec{a}) | \vec{p} \rangle = e^{i\vec{p} \cdot \vec{a} / \hbar} \langle \vec{r}' | \vec{p} \rangle = e^{i\vec{p} \cdot \vec{a} / \hbar} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}). \quad (7.18)$$

Für die Basiswellenfunktionen der eindimensionalen irreduziblen Darstellungen besteht die Transformation lediglich aus der Multiplikation mit einem Phasenfaktor, der natürlich die Normierung unverändert lässt.

Rotationen: Im Falle von Rotationen nimmt der Drehimpulsoperator $\widehat{\vec{L}}$ die Rolle des erzeugenden Operators ein. Der Rotationsoperator mit Achse \vec{n} und um den Winkel α hat die Form

$$\widehat{U}(\vec{\alpha}) = e^{i\vec{\alpha} \cdot \widehat{\vec{L}} / \hbar}, \quad (7.19)$$

wobei $\vec{\alpha} = \alpha \vec{n}$ ($|\vec{n}|^2 = 1$ Einheitsvektor). Dies wird ersichtlich, wenn wir eine infinitesimale Rotation betrachten, $\delta \vec{\alpha}$. Angewandt auf $\widehat{\vec{r}}$ ergibt dies

$$\widehat{\vec{r}}' = \widehat{U}(\delta \vec{\alpha}) \widehat{\vec{r}} \widehat{U}(\delta \vec{\alpha})^\dagger = \widehat{\vec{r}} + \frac{i}{\hbar} \left[\delta \vec{\alpha} \cdot \widehat{\vec{L}}, \widehat{\vec{r}} \right] + \mathcal{O}(\delta \vec{\alpha}^2) = \widehat{\vec{r}} + \delta \vec{\alpha} \times \widehat{\vec{r}} + \dots \quad (7.20)$$

Der letzte Ausdruck ist genau die Beziehung, die wir für Ortskoordinaten erwarten: ($\vec{r}' = \vec{r} + \delta \vec{\alpha} \times \vec{r}$). Beachte, dass diese Form nur für infinitesimale $\delta \vec{\alpha}$ gilt. Wie bei der Translation wirkt die Rotation passiv auf die Wellenfunktion eines Zustandes: $\psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r}')$.

Da die verschiedenen Komponenten des Drehimpulses nicht miteinander vertauschen, gilt im allgemeinen

$$\widehat{U}(\vec{\alpha}_1)\widehat{U}(\vec{\alpha}_2) \neq \widehat{U}(\vec{\alpha}_1 + \vec{\alpha}_2). \quad (7.21)$$

Die Gruppe aller Rotationen ist nicht Abel'sch, und infolgedessen gibt es höherdimensionale irreduzible Darstellungen. Die Basiszustände der Darstellungen sind die Eigenzustände des Drehimpulses, genauer die von \widehat{L}^2 und \widehat{L}_z , d.h. $|n, lm\rangle$ (n beinhaltet alle übrigen Quantenzahlen, die den Zustand festlegen). Die Rotation wirkt auf einen solchen Zustand wie

$$\langle n, lm | \widehat{U}(\vec{\alpha}) = \sum_{m'=-l}^{+l} \langle n, lm' | R_{m'm}, \quad (7.22)$$

wobei $R_{m'm}$ eine unitäre Matrix ist. Dabei bezeichnet l die Darstellung \mathcal{D}_l mit der Dimension $2l+1$, da l unter jeder Rotation erhalten bleibt.

Für ein rotationssymmetrisches System kommutieren \widehat{L} und \widehat{L}^2 mit dem Hamilton-Operator. Daher bilden l und m gute Quantenzahlen. Angenommen, $|\psi\rangle$ ist dann ein Energieeigenzustand ($\widehat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$), dann führt jede Rotation wieder zu einem Eigenzustand derselben Energie:

$$\widehat{H}|\psi'\rangle = \widehat{H} \widehat{U}(\vec{\alpha})|\psi\rangle = \widehat{U}(\vec{\alpha}) \underbrace{\widehat{U}(\vec{\alpha})^\dagger \widehat{H} \widehat{U}(\vec{\alpha})}_{\widehat{H}} |\psi\rangle = \widehat{U}(\vec{\alpha}) E |\psi\rangle = E |\psi'\rangle. \quad (7.23)$$

Die Entartung wird durch die Dimension der Darstellung \mathcal{D}_l bestimmt, der der Zustand angehört. Die Basiszustände $|n, lm\rangle$ der Darstellung \mathcal{D}_l ergeben ein vollständiges orthonormales Set von entarteten Zuständen mit Energie $E_{n,l}$. Gibt es noch weitere Symmetrien, die über die Rotation hinausgehen, dann wird die Entartung durch die irreduziblen Darstellungen der Übergruppe festgelegt, z.B. im Coulomb-Potential oder für den harmonischen Oszillator. Es ist nicht immer einfach, alle Symmetrien eines Quantensystems aufzuspüren.

7.2 Diskrete Transformationen: Parität und Zeitumkehr

Die zwei wichtigsten, nicht-kontinuierlichen Symmetrie-Transformationen sind die *Parität* und die *Zeitumkehr*. Obwohl beide Transformationen "Inversionen" in Raum bzw. Zeit sind, haben sie verschiedenen Charakter, weil in der Quantenmechanik Raum und Zeit verschieden behandelt werden. Die Ortsvariable wird zum Operator, die Zeit bleibt immer ein Parameter.

Parität: Der Paritätsoperator \widehat{P} wirkt auf Orts- und Impulsoperator:

$$\widehat{P} \widehat{\vec{r}} \widehat{P}^{-1} = -\widehat{\vec{r}} \quad \text{und} \quad \widehat{P} \widehat{\vec{p}} \widehat{P}^{-1} = -\widehat{\vec{p}}. \quad (7.24)$$

Damit die Kommutationsrelation von $\widehat{\vec{r}}$ und $\widehat{\vec{p}}$ unangetastet bleibt, muss \widehat{P} der Bedingung

$$\widehat{P} i\hbar \widehat{P}^{-1} = i\hbar = i\hbar \widehat{P} \widehat{P}^{-1}, \quad (7.25)$$

genügen d.h. $\widehat{P} i|\psi\rangle = i \widehat{P} |\psi\rangle \Rightarrow \widehat{P}$ ist ein *linearer Operator*. Ferner ergeben zwei aufeinanderfolgende Operationen von \widehat{P} den ursprünglichen Zustand, bis auf einen Phasenfaktor: $\widehat{P}^2 = e^{i\alpha} \widehat{1}$, wobei wir die Phase $\alpha = 0$ wählen können. Damit hat \widehat{P} zwei Eigenwerte ± 1 . Man sieht daraus auch sofort, dass \widehat{P} sowohl hermitesch als auch unitär ist:

$$\widehat{P} = \widehat{P}^{-1} = \widehat{P}^\dagger \quad (7.26)$$

Die Wirkung auf den Ortsraumzustand und die Wellenfunktion ist

$$\langle \vec{r}' | \widehat{P} = \langle -\vec{r}' | \quad \Rightarrow \quad \widehat{P} \psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}). \quad (7.27)$$

Beachte, dass zum Beispiel die Zustände $|n, lm\rangle$ Eigenzustände von \widehat{P} sind mit

$$\widehat{P} |n, lm\rangle = (-1)^l |n, lm\rangle. \quad (7.28)$$

Ferner, ist der Drehimpuls invariant unter der Parität:

$$\widehat{P} \widehat{\vec{L}} \widehat{P}^{-1} = \widehat{\vec{L}} \quad \text{oder} \quad [\widehat{\vec{L}}, \widehat{P}] = 0, \quad (7.29)$$

so dass \widehat{P} und $\widehat{\vec{L}}$ gemeinsame Eigenzustände haben können.

Zeitumkehr: Der Zeitumkehroperator \widehat{T} hat die Eigenschaft,

$$\widehat{T} \widehat{\vec{r}} \widehat{T}^{-1} = \widehat{\vec{r}} \quad \text{und} \quad \widehat{T} \widehat{\vec{p}} \widehat{T}^{-1} = -\widehat{\vec{p}} \quad (7.30)$$

Die Zeitumkehr entspricht also einer Umkehrung der Bewegung. Die Erhaltung der Kommutationsregel für Orts- und Impulsoperator weist nun aber auf den Unterschied zu \widehat{P} hin:

$$\widehat{T} i\hbar \widehat{T}^{-1} = -i\hbar = -i\hbar \widehat{T} \widehat{T}^{-1} \quad (7.31)$$

Dies bedeutet, dass \widehat{T} ein *anti-linearer* Operator ist, mit $\widehat{T} i|\psi\rangle = -i\widehat{T}|\psi\rangle$. Zweimalige Anwendung von \widehat{T} führt wieder auf den Originalzustand zurück, daher $\widehat{T}^2 = e^{i\alpha} \widehat{1}$. Die Phase ist bestimmt durch

$$\widehat{T}^2 \widehat{T}|\psi\rangle = e^{i\alpha} \widehat{T}|\psi\rangle \quad (7.32)$$

$$\widehat{T} \widehat{T}^2|\psi\rangle = \widehat{T} e^{i\alpha}|\psi\rangle = e^{-i\alpha} \widehat{T}|\psi\rangle,$$

woraus $e^{i\alpha} = e^{-i\alpha} \Rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1$. Das Vorzeichen hängt mit dem Drehimpuls zusammen:

$$\widehat{T}^2 = \begin{cases} +1 & \text{Drehimpuls ganzzahlig} \\ -1 & \text{Drehimpuls halbzahlig} \end{cases} \quad (7.33)$$

Halbzahlige Drehimpulse entsprechen dem Spin von Fermionen, wie wir in Kapitel 7 sehen werden.

Das Verhalten der Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ unter Zeitumkehr ergibt sich aus $\widehat{T}|\vec{r}\rangle = |\vec{r}\rangle$. Angewendet auf

$$\widehat{T}|\psi\rangle = \int d^3r \widehat{T} \langle \vec{r}|\psi\rangle |\vec{r}\rangle = \int d^3r \underbrace{\langle \vec{r}|\psi\rangle^*}_{\psi(\vec{r})^*} |\vec{r}\rangle \quad (7.34)$$

finden wir, dass die Zeitumkehr für die Wellenfunktion in der Ortsdarstellung die Komplexkonjugierung zur Folge hat. Für die Schrödingergleichung bedeutet dies, dass

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \widehat{T}|\psi(t)\rangle = \widehat{H} \widehat{T}|\psi(t)\rangle, \quad (7.35)$$

und falls $[\widehat{H}, \widehat{T}] = 0$, durch Ersetzen von $t \rightarrow -t$,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \widehat{T}|\psi(-t)\rangle = \widehat{H} \widehat{T}|\psi(-t)\rangle. \quad (7.36)$$

Das heisst, wenn die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ die Schrödingergleichung erfüllt, dann gilt auch die Gleichung

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \psi^*(\vec{r}, -t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi^*(\vec{r}, -t). \quad (7.37)$$

Ferner transformiert sich der Drehimpuls wie

$$\widehat{T} \widehat{\vec{L}} \widehat{T}^{-1} = -\widehat{\vec{L}}, \quad (7.38)$$

was sich aus der Umkehrung der Bewegungsrichtung (Rotation) verstehen lässt. Wir können also \hat{T} auf Drehimpulseigenzustände wirken lassen:

$$\langle n, l, m | \hat{T} \hat{L}_z = \langle n, l, m | \underbrace{\hat{T} \hat{L}_z \hat{T}^{-1} \hat{T}}_{-\hat{L}_z \hat{T}} = -\hbar m \langle n, l, m | \hat{T} \Rightarrow \begin{cases} \langle n, l, m | \hat{T} = \langle n, l, -m | \\ \hat{T}^{-1} | n, l, m \rangle = | n, l, -m \rangle \end{cases} \quad (7.39)$$

für ganzzahlige Drehimpulse. Damit lassen sich wiederum Beispiele für Eigenzustände von \hat{T} aus $|n, l, m\rangle$ konstruieren:

$$\hat{T} \frac{1}{\sqrt{2}} (|n, l, +m\rangle \pm |n, l, -m\rangle) = \pm 1 \frac{1}{\sqrt{2}} (|n, l, +m\rangle \pm |n, l, -m\rangle). \quad (7.40)$$

Wir können mit dem Produkt der beiden diskreten Transformationen noch eine weitere Operation definieren, $\hat{K} = \hat{P} \hat{T}$. Angewandt auf Orts- und Impulsoperator finden wir das komplementäre Verhalten,

$$\hat{K} \hat{r} \hat{K}^{-1} = -\hat{r} \quad \text{und} \quad \hat{K} \hat{p} \hat{K}^{-1} = \hat{p}. \quad (7.41)$$

Wie \hat{T} ist auch \hat{K} antilinear. Damit folgt die passive Transformation der Wellenfunktion im Ortsraum als

$$\psi'(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \underbrace{\hat{K}}_{\hat{P} \hat{T}} | \psi \rangle = \psi^*(-\vec{r}). \quad (7.42)$$

Zusammen ergeben diese Transformationen eine Gruppe von *vier* Elementen $\{\hat{1}, \hat{P}, \hat{T}, \hat{K}\}$, die Abel'sch ist und folglich nur eindimensionale irreduzible Darstellungen kennt. Die Charaktertabelle ist

D	$\hat{1}$	\hat{P}	\hat{T}	\hat{K}
D_1	+1	+1	+1	+1
D_2	+1	+1	-1	-1
D_3	+1	-1	-1	+1
D_4	+1	-1	+1	-1

und entspricht den erlaubten Kombinationen von Eigenwerten dieser Operatoren für Eigenzustände des Hamilton-Operators.

7.3 Eichtransformation

Das Magnetfeld \vec{B} ist eine messbare Grösse, während das Vektorpotential \vec{A} ($\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$) nicht messbar ist. \vec{A} besitzt zusammen mit dem skalaren Potential Φ eine Eichfreiheit:

$$\Phi \rightarrow \Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}, t) \quad \text{und} \quad \vec{A} \rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t), \quad (7.43)$$

ohne dass die physikalischen Eigenschaften verändert werden. Da jedoch in der Schrödingergleichung Φ und \vec{A} auftreten, muss die Wellenfunktion von der Eichtransformation auch betroffen sein:

$$\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \psi'(\vec{r}, t) = e^{ie\chi(\vec{r}, t)/\hbar c} \psi(\vec{r}, t). \quad (7.44)$$

Die Eichfunktion $\chi(\vec{r}, t)$ taucht als Phase der Wellenfunktion auf. Wenn wir die Schrödingergleichung von links mit $\exp(i e \chi / \hbar c)$ multiplizieren, erhalten wir, nachdem wir diesen Faktor von links nach rechts durchziehen,

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{ie}{\hbar c} \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) e^{ie\chi/\hbar c} \psi = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} - \frac{\hbar}{i} \frac{ie}{\hbar c} \vec{\nabla} \chi \right)^2 + e\Phi \right] e^{ie\chi/\hbar c} \psi, \quad (7.45)$$

was auf die forminvariante Gleichung führt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}' \right)^2 + e\Phi' \right] \psi'. \quad (7.46)$$

Beachte, dass die Eichtransformation die Physik nicht verändert hat. Die Phase der Wellenfunktion kann nicht direkt gemessen werden, sondern nur Bilinearformen $\psi^*(\vec{r}) \hat{A} \psi(\vec{r})$, worin die Phaseninformation nicht mehr direkt sichtbar ist. Wir nennen Gleichung (7.44) eine lokale Eichtransformation. Die lokale Eichfreiheit der Wellenfunktion eines geladenen Teilchens erfordert die Präsenz des Vektor- und Skalar-Potentials. Die Eichtransformationen bilden die kontinuierliche Abel'sche Gruppe $U(1)$ der Phasentransformationen der Zustände und ist eine der wichtigsten Grundlagen für die Eichfeldtheorien.

Kapitel 8

Der Spin

Zusätzlich zum orbital Drehimpuls, den wir im Kapitel 5 untersucht haben, kann ein Teilchen auch einen internen Freiheitsgrad haben, der sich wie ein Drehimpuls verhält: der Spin. Der Spin ist eine der wichtigsten Eigenschaften eines Teilchens, da er seine Statistik (Fermion oder Boson) festlegt.

8.1 Stern-Gerlach Experiment

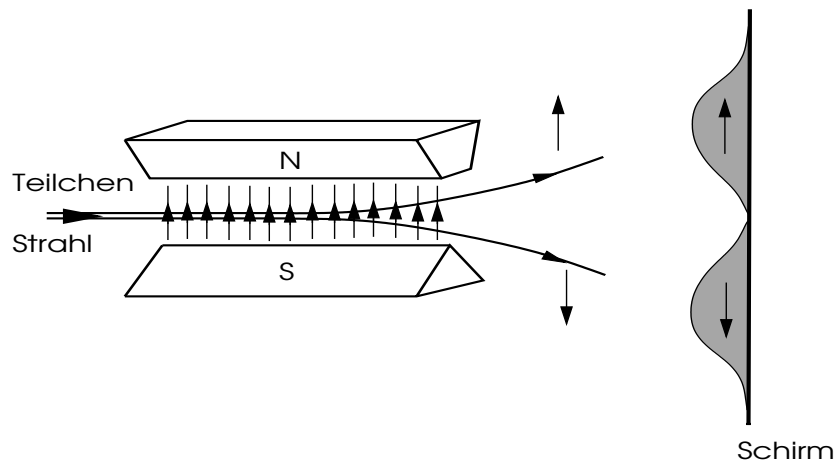
Ein quantenmechanisches System geladener Teilchen (Atom, Moleküle, ...) mit einer endlichen Drehimpulsquantenzahl l besitzt ein magnetisches Moment

$$\vec{M} = \frac{e}{2mc} \vec{L}, \quad (8.1)$$

wobei $2l+1$ Drehimpulszustände existieren, bezeichnet durch die Quantenzahl der z -Komponente (frei wählbar) m_l . Auf ein Teilchen mit einem magnetischen Moment wirkt in einem inhomogenen äusseren Magnetfeld \vec{B} eine Kraft \vec{F} :

$$\vec{F} = \vec{\nabla} (\vec{M} \cdot \vec{B}) \approx M_z \cdot \vec{\nabla} B_z. \quad (8.2)$$

Wir nehmen an, dass die Richtung dieses Magnetfeldes die z -Achse festlegt. Damit erfahren Zustände mit verschiedenen m_l verschieden starke Kräfte entlang des Gradienten von B_z . Stern und Gerlach haben im Jahre 1922 Silberatome (Ag) in dieser Weise untersucht. Da Ag als teilweise gefüllte Schale nur ein $5s$ -Elektron hat, hat es keinen orbitalen Gesamt-Drehimpuls, d.h. $l = 0$. Das Stern-Gerlach Experiment war so aufgebaut, dass ein Ag-Atom-Strahl durch einen Magneten läuft, der ein inhomogenes Feld erzeugt (siehe Abbildung). Mit $l = 0$ sollten die Atome keine Kraft erfahren und als einzelner Strahl den Schirm erreichen.



Was tatsächlich (und unerwartet) beobachtet wurde, ist die Aufspaltung des Strahls in zwei Komponenten. Dies passt zu keinem der möglichen orbitalen Drehimpulse, die alle eine ungerade Anzahl von Komponenten $(2l+1)$ aufweisen. Die Erklärung für diese Diskrepanz liegt darin, dass das Ag-Atom einen Drehimpuls $l = 1/2$ hat. Dieser kann dem einzelnen Elektron im 5s-Niveau angelastet werden, welches einen internen "Spin" von $l = 1/2$ besitzt. Spin ist eine allgemeine Eigenschaft elementarer Teilchen, Atome und auch Moleküle.¹ Der Stern-Gerlach-Versuch ist ein idealer quantenmechanischer Messprozess, wie wir ihn im Kapitel 3 definiert hatten. Was wir messen ist ein Eigenwert $\hbar m$. Es gibt eine statistische Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen im Zustand $|\psi\rangle$ den Eigenwert $\hbar m$ hat: $|\langle l, m | \psi \rangle|^2$. Für jedes Teilchen gibt es nur ein Messergebnis, und sein Zustand ist nach der Messung festgelegt.

8.2 Spin-Operator und Observable

Analog zum Drehimpuls-Operator führen wir den Spin-Operator $\widehat{\vec{S}} = (\widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z)$ ein, der dieselben Vertauschungsrelationen wie $\widehat{\vec{L}}$ erfüllt,

$$[\widehat{S}_i, \widehat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\widehat{S}_k, \quad [\widehat{S}_z, \widehat{S}_\pm] = \pm\hbar\widehat{S}_\pm, \quad [\widehat{S}_+, \widehat{S}_-] = 2\hbar\widehat{S}_z, \quad (8.3)$$

wobei $\widehat{S}_\pm = \widehat{S}_x \pm i\widehat{S}_y$. Wir können eine Richtung \vec{e} wählen, dann gibt es zwei Spineigenzustände zu $\widehat{S} \cdot \vec{e}$ mit Eigenwerten $\pm\hbar/2$. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wählen wir $\vec{e} \parallel z$ -Achse und führen die Eigenzustände als sogenannten Spinor ein ($|s\rangle = \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$).

$$|\alpha\rangle = \sum_s a_s |s\rangle = a_\uparrow |\uparrow\rangle + a_\downarrow |\downarrow\rangle. \quad (8.4)$$

Es gilt für die Basiszustände:

$$\widehat{S}_z |\uparrow\rangle = +\frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad \widehat{S}_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \quad (8.5)$$

Dabei erfüllen die beiden Komponenten die Orthonormalitätsbeziehung: $\langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0$, $\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1$. Diese Zustände sind auch Eigenzustände von $\widehat{\vec{S}}^2$:

$$\widehat{\vec{S}}^2 |\uparrow\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad \widehat{\vec{S}}^2 |\downarrow\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\downarrow\rangle, \quad (8.6)$$

was einem Spin $S = 1/2$ entspricht mit $S(S+1) = 3/4$ (analog zu $l(l+1)$).

Die Aufsteige- und Absteige-Operatoren wirken in folgender Weise:

$$\widehat{S}_+ |\uparrow\rangle = 0, \quad \widehat{S}_+ |\downarrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle, \quad \widehat{S}_- |\uparrow\rangle = \hbar |\downarrow\rangle, \quad \widehat{S}_- |\downarrow\rangle = 0. \quad (8.7)$$

Wir können den Spin-Operator auch durch 2×2 -Matrizen im Spinor-Raum darstellen, durch die *Pauli-Matrizen*

$$\widehat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (8.8)$$

mit

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.9)$$

Mit der "Quantisierungsachse" parallel zur z -Achse wird σ_z diagonal. Ferner sind

¹Die Grösse des Spins hat einen wichtigen Einfluss auf das Verhalten von Teilchen, wie wir später sehen werden. Falls der Spin ganzzahlig (wie der Standard-Drehimpuls) ist, sprechen wir von einem *Boson*. Im halbzahligen Fall wird es *Fermion* genannt.

$$\sigma_+ = \frac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_- = \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.10)$$

die Auf- bzw. Absteige-Matrizen. Die Wirkung des Spin-Operators entspricht

$$\widehat{S}_\mu |\alpha\rangle \rightarrow \frac{\hbar}{2} \sigma_\mu \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{\mu\uparrow\uparrow} a_\uparrow + \sigma_{\mu\uparrow\downarrow} a_\downarrow \\ \sigma_{\mu\downarrow\uparrow} a_\uparrow + \sigma_{\mu\downarrow\downarrow} a_\downarrow \end{pmatrix}, \quad (8.11)$$

d.h. der Manipulation des zweikomponentigen Spinors.

Eigenschaften der Pauli-Matrizen: Die Pauli-Matrizen haben eine Reihe von Eigenschaften, die wichtig sind, wenn wir mit $S=1/2$ Spins arbeiten. Zusammen mit der Einheitsmatrix σ_0 bilden sie ein vollständiges Set für 2×2 -Matrizen: $A = a_0 \sigma_0 + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}$.

$$\sigma_i^2 = \sigma_0, \quad \text{Sp } \sigma_x = \text{Sp } \sigma_y = \text{Sp } \sigma_z = 0, \quad \text{Sp } \sigma_0 = 2 \quad (8.12)$$

und

$$\text{Det } \sigma_x = \text{Det } \sigma_y = \text{Det } \sigma_z = -1, \quad \text{Det } \sigma_0 = 1. \quad (8.13)$$

Die Kommutationsrelationen ergeben folgende Beziehungen,

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z, \quad \{\sigma_x, \sigma_y\} = \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0 \quad (8.14)$$

was zu

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z \quad (8.15)$$

führt, mit allen zyklischen Vertauschungen von (x, y, z) . Ferner findet man $\sigma_x \sigma_y \sigma_z = i\sigma_0$. Diese Relationen zusammengefasst sind

$$\sigma_a \sigma_b = \delta_{ab} \sigma_0 + i\epsilon_{abc} \sigma_c. \quad (8.16)$$

Daraus lässt sich folgende wichtige Formel ableiten:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \sigma_0(\vec{a} \cdot \vec{b}) + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}). \quad (8.17)$$

Magnetisches Moment: Analog zum Drehimpuls erzeugt der Spin eines Elektrons infolge der Eigenrotation ein magnetisches Moment:

$$\vec{M}_l = \frac{e}{2mc} \langle \widehat{\vec{L}} \rangle \quad \leftrightarrow \quad \vec{M}_s = g \frac{e}{2mc} \langle \widehat{\vec{S}} \rangle \quad (8.18)$$

wobei g der Landé- oder gyromagnetische Faktor ist. Er ist näherungsweise $g = 2$ (exakter $g = 2.002319305$) und kann aus der relativistischen Beschreibung des Elektrons abgeleitet werden (Kap. 18).

Der Zeeman-Effekt für das totale magnetische Moment hat die Form

$$\widehat{H}_Z = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{2mc} (\widehat{\vec{L}} + 2\widehat{\vec{S}}) \cdot \vec{B} \quad (8.19)$$

Auch die Kernteilchen, Proton und Neutron, haben je einen Spin 1/2. Das magnetische Moment des positiv geladenen Protons ist ca. drei Größenordnungen kleiner als das des Elektrons wegen des Massenunterschiedes, $\vec{M}_p = g_p \mu_p \vec{S} / \hbar$,

$$\mu_p = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 0.505 \times 10^{-23} \text{ erg/G} \approx 10^{-3} \mu_B \quad (8.20)$$

und das gyromagnetische Verhältnis $g_p = 5.59$. Für das neutrale Neutron gilt $\vec{M}_n = g_n \mu_n \vec{S} / \hbar$,

$$\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_n c}, \quad (8.21)$$

und $g_n = -3.83$. Obwohl die Nettoladung verschwindet, ergibt die nicht uniforme Ladungsverteilung innerhalb des Neutrons ein endliches magnetisches Moment.

8.3 Der Spinorzustand

Der Spin-Operator ist ein interner Freiheitsgrad eines Teilchens und hängt weder von den räumlichen Koordinaten noch vom Impuls ab. Daher kommutiert er mit den zugehörigen Operatoren:

$$[\widehat{S}, \widehat{r}] = [\widehat{S}, \widehat{p}] = [\widehat{S}, \widehat{L}] = 0. \quad (8.22)$$

Wir unterscheiden daher zwischen dem *Spin* und den *orbitalen* Freiheitsgraden. Der Zustand eines Teilchens kann als Produkt des Spinzustandes und des orbitalen Zustandes geschrieben werden, z.B.:

$$|\psi\rangle = \int d^3r [\psi_{\uparrow}(\vec{r})|\vec{r}\rangle \otimes |\uparrow\rangle + \psi_{\downarrow}(\vec{r})|\vec{r}\rangle \otimes |\downarrow\rangle] \quad (8.23)$$

wobei $\psi_{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r})$ die Wellenfunktionen der beiden Spinzustände bezeichnen: $(\langle \vec{r} | \otimes \langle s |) |\psi\rangle = \psi_s(\vec{r})$. Die Normierung bezieht nun zwei Komponenten ein:

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{s=\uparrow,\downarrow} \int d^3r |\psi_s(\vec{r})|^2 \quad (8.24)$$

Tensorprodukte: Besitzt das quantenmechanische System Teilsysteme mit unabhängigen Hilberträumen, so können die Zustände des Gesamtsystems als Tensorprodukte von Zuständen der Teilsysteme geschrieben werden. Als konkretes Beispiel nehmen wir den *Orbital*- und *Spin*-Teil eines Elektrons mit den entsprechenden Hilberträumen \mathcal{H}_{orb} bzw. \mathcal{H}_s . Der Gesamt-Hilbertraum ist dann das Tensorprodukt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{orb} \otimes \mathcal{H}_s \quad (8.25)$$

mit Zuständen der Form $|\vec{r}\rangle \otimes |s\rangle$ (im orbitalen Ortsraum) oder $|\vec{p}\rangle \otimes |s\rangle$ (im orbitalen Impulsraum). Das Tensorprodukt von Operatoren, die auf die beiden Hilberträume wirken, wird dann in folgender Weise verstanden:

$$\widehat{A}_{orb} \otimes \widehat{A}_s (|\vec{r}\rangle \otimes |s\rangle) = \widehat{A}_{orb} |\vec{r}\rangle \otimes \widehat{A}_s |s\rangle \quad (8.26)$$

Wenn zum Beispiel der Hamilton-Operator in zwei Teile zerfällt, die auf den orbitalen bzw. Spin-Freiheitsgrad wirken, dann können wir ihn auch schreiben als

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{orb} \otimes \widehat{1}_s + \widehat{1}_{orb} \otimes \widehat{H}_s \quad (8.27)$$

wobei $\widehat{1}$ den jeweiligen Identitätsoperator bezeichnet.

Wir werden im nächsten Kapitel am Beispiel der Drehimpulse sehen, wie die Kopplung zwischen den Teil-Hilberträumen auf neue Hilbertunterräume führt.

Der Zustand des Teilchen ist also durch eine Spinor(Vektor)-Wellenfunktion beschrieben,

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\vec{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad (8.28)$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\widehat{H} = \frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{2\mu_B}{\hbar}\widehat{\vec{S}} \cdot \vec{B}, \quad (8.29)$$

so dass die Schrödingergleichung lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}) = \left[\left\{ \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + V(\vec{r}) \right\} \sigma_0 + \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \right] \Psi(\vec{r}). \quad (8.30)$$

Dies ist die *Pauli-Theorie* des Elektrons. Diese Gleichung lässt den Spin und die orbitalen Freiheitsgrade unabhängig voneinander.

Relativistische Korrekturen können jedoch zur sogenannten *Spin-Bahn-Kopplung* führen, denn die spezielle Relativitätstheorie zeigt, dass ein geladenes Teilchen, das sich in einem elektrischen Feld \vec{E} bewegt, ein Magnetfeld $\vec{B} = -(\vec{v} \times \vec{E})/c$ (c : Lichtgeschwindigkeit) verspürt. Damit ergibt sich ein Beitrag, $-(e/m^2c^2)\widehat{\vec{S}} \cdot (\widehat{\vec{p}} \times \vec{E}(\vec{r}))$ zum Hamilton-Operator. Beachte, dass für ein Teilchen im Zentralpotential gilt,

$$-e\vec{E} = \vec{\nabla} V(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{r} \frac{dV}{dr}, \quad (8.31)$$

was schliesslich auf die Form des Hamilton-Operator führt:

$$\widehat{H}_{SB} = -\frac{e}{mc} \vec{B} \cdot \widehat{\vec{S}} = \frac{1}{m^2c^2} \frac{1}{|\vec{r}|} \frac{dV}{dr} \underbrace{\widehat{\vec{S}} \cdot (\vec{r} \times \widehat{\vec{p}})}_{\widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{L}}} \quad (8.32)$$

Der Vorfaktor ist um einen Faktor 2 zu gross, was damit zusammenhängt, dass wir in unserer Herleitung nicht das Inertialsystem des Elektrons benutzt haben (wir werden im Kapitel 18 darauf zurückkommen). Beachte, dass \widehat{H}_{SB} als Tensoroperator wirkt: $A \sum_{\mu=\{x,y,z\}} \widehat{L}_{\mu} \otimes \widehat{S}_{\mu}$. Wir werden uns im nächsten Kapitel mit den Eigenzuständen dieser Operator-Produkte beschäftigen.

8.4 Symmetrie-Eigenschaften des Spinorzustandes

Dies ist ein Nachtrag zum letzten Kapitel über Symmetrien.

Spin-Rotation: Analog zum Drehimpuls stellt der Spin den erzeugenden Operator für Rotationen im Spinraum dar, d.h. Rotationen des internen Elektronfreiheitsgrades, während der orbitale Raum unangetastet bleibt. Man führt die unitäre Transformation

$$\widehat{U}_s(\vec{\theta}) = e^{i\vec{\theta} \cdot \widehat{\vec{S}}/\hbar} \quad (8.33)$$

ein, die einer Rotation im Spinorraum entspricht. Betrachte den Eigenzustand $|\vec{e} \uparrow\rangle$ mit Quantisierungsachse \vec{e} , d.h. $\widehat{\vec{S}} \cdot \vec{e} |\vec{e} \uparrow\rangle = +\hbar/2 |\vec{e} \uparrow\rangle$. Die unitäre Transformation $U_s(\vec{\theta})$ führt diesen Zustand über in

$$|\vec{e}' \uparrow\rangle = \widehat{U}_s(\vec{\theta})|\vec{e} \uparrow\rangle \quad (8.34)$$

d.h. der transformierte Zustand entspricht dem Eigenzustand mit rotierter Quantisierungsachse. Der zugehörige Spinoperator ist dann

$$\widehat{S} \cdot \vec{e}' = \widehat{U}_s(\vec{\theta})\widehat{S} \cdot \vec{e}\widehat{U}_s^\dagger(\vec{\theta}). \quad (8.35)$$

Beachte, dass $\widehat{U}_s^\dagger(\vec{\theta}) = \widehat{U}_s(-\vec{\theta})$. Angewendet auf das konkrete Beispiel der Rotation um die z -Achse, $\widehat{U}_s(\varphi) = e^{i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}$, finden wir für die Erwartungswerte des Spins,

$$\langle\psi|e^{i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}\widehat{S}_ze^{-i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}|\psi\rangle = \langle\psi|\widehat{S}_z|\psi\rangle \quad (8.36)$$

und für die \widehat{S}_+ -Komponente

$$\begin{aligned} \langle\psi|e^{i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}\widehat{S}_+e^{-i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}|\psi\rangle &= \langle\psi|e^{i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}|\uparrow\rangle\langle\uparrow|\widehat{S}_+|\downarrow\rangle\langle\downarrow|e^{-i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}|\psi\rangle \\ &= e^{i\varphi}\langle\psi|\uparrow\rangle\langle\uparrow|\widehat{S}_+|\downarrow\rangle\langle\downarrow|\psi\rangle \\ &= e^{i\varphi}\langle\psi|\widehat{S}_+|\psi\rangle. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Das Analoge gilt für \widehat{S}_- wobei $e^{i\varphi}$ durch $e^{-i\varphi}$ ersetzt wird. Damit ergibt sich

$$\langle\psi|e^{i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}\widehat{S}_xe^{-i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}|\psi\rangle = \cos\varphi\langle\psi|\widehat{S}_x|\psi\rangle \quad \text{und} \quad \langle\psi|e^{i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}\widehat{S}_ye^{-i\widehat{S}_z\varphi/\hbar}|\psi\rangle = \sin\varphi\langle\psi|\widehat{S}_y|\psi\rangle. \quad (8.38)$$

Die Spin-Komponenten rotieren wie bei einem Vektor.

In der Notation des Spinors als Zweikomponenten-Vektor können wir $\widehat{U}_s(\vec{\theta})$ mit Hilfe der Pauli-Matrizen als 2×2 -Matrix $d_s(\vec{\theta})$ darstellen:

$$d_s(\vec{\theta}) = e^{i\vec{\theta} \cdot \vec{\sigma}/2} = \sigma_0 \cos(\theta/2) + i\vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin(\theta/2), \quad (8.39)$$

wobei $\vec{\theta} = \theta\vec{n}$ mit $\vec{n}^2 = 1$.

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{e}' = d_s(\vec{\theta})\vec{\sigma} \cdot \vec{e}d_s(-\vec{\theta}) \quad (8.40)$$

ergibt, dass $\vec{e}' = R(\vec{\theta})\vec{e}$ mit $R(\vec{\theta})$ als gewöhnliche Rotationsmatrix im dreidimensionalen Raum.

Eine spezielle Eigenschaft der Rotation der Spin-1/2 Zustände ist ihre *Zweiwertigkeit*. Wir finden nämlich, dass

$$d_s(2\pi\vec{n})\vec{\sigma} \cdot \vec{e}d_s(-2\pi\vec{n}) = \vec{\sigma} \cdot \vec{e}, \quad (8.41)$$

während andererseits

$$d_s(2\pi\vec{n})|\vec{e}s\rangle = -|\vec{e}s\rangle, \quad (8.42)$$

d.h. die räumlich äquivalenten Rotationen $\vec{\theta}$ und $\vec{\theta} + 2\pi\vec{n}$ ergeben

$$d_s(\vec{\theta}) \quad \text{und} \quad d_s(\vec{\theta} + 2\pi\vec{n}) = -d_s(\vec{\theta}). \quad (8.43)$$

Erst die Rotation um $4\pi\vec{n}$ führt wieder auf denselben Zustand zurück. Diese Zweiwertigkeit ist eine allgemeine Eigenschaft von halbzahligem Drehimpuls und kann Interferenzeigenschaften beeinflussen.

Parität und Zeitumkehr-Transformation: Der Spinoperator verhält sich unter diesen beiden Transformationen wie der orbitale Drehimpuls. Die Paritätstransformation \widehat{P} lässt den Spinoperator

invariant, d.h. $\widehat{P}^{-1}\widehat{S}\widehat{P} = \widehat{S}$. Für die Zeitumkehr gilt jedoch $\widehat{T}^{-1}\widehat{S}\widehat{T} = -\widehat{S}$. Es ist jedoch wichtig hier die Wirkung von \widehat{T} auf den Spinor zu betrachten. Wir formulieren daher diese Transformation in der Paulimatrix-Darstellung. Wir können \widehat{T} faktorisieren in $\tau\widehat{K}$, wobei τ eine 2×2 -Matrix ist und \widehat{K} die Komplexkonjugation bewirkt.

$$\widehat{K}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)\widehat{K} = (\sigma_x, -\sigma_y, \sigma_z), \quad (8.44)$$

$$\tau^{-1}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)\tau = (-\sigma_x, \sigma_y, -\sigma_z), \quad (8.45)$$

wobei die zweite Zeile daraus folgt, dass \widehat{T} das Vorzeichen des Spinoperators invertiert. Damit erhalten wir

$$\widehat{T} = e^{-i\pi\widehat{S}_y/\hbar}\widehat{K} = e^{-i\pi\sigma_y/2}\widehat{K} = -i\sigma_y\widehat{K} \quad (8.46)$$

für das Spin-1/2 Teilchen in der Zweikomponenten-Spinor-Darstellung. Es gilt auch $\widehat{T}^2 = (-i\sigma_y\widehat{K})(-i\sigma_y\widehat{K}) = -\sigma_0$.

Beachte, dass man basierend auf dem Drehimpulsoperator in gleicher Weise für den allgemeinen Zeitumkehroperator formulieren kann,

$$\widehat{T} = e^{-i\pi\widehat{J}_y/\hbar}\widehat{K}, \quad (8.47)$$

wobei \widehat{J} den allgemeinen Drehimpulsoperator darstellt, inklusive Spins.

$$\widehat{T}^2 = e^{-i2\pi\widehat{J}_y/\hbar} = \begin{cases} +1 & \text{für ganzzahligen Drehimpuls/Spin} \\ -1 & \text{für halbzahligen Drehimpuls/Spin,} \end{cases} \quad (8.48)$$

wie wir im vorhergehenden Kapitel schon erwähnt hatten. Offensichtlich ist das negative Vorzeichen für halbzahlige eine Konsequenz der Zweiwertigkeit der Darstellung.

Kramers'sches Theorem: Ein quantenmechanisches System mit einem zeitumkehrinvarianten Hamilton-Operator und einem halbzahligen Drehimpuls hat nur entartete Energiewerte. Nehmen wir nämlich an, dass es einen nicht-entarteten Energieeigenzustand $|\psi\rangle$ gibt ($\widehat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$), dann führt das in folgender Weise auf einen Widerspruch:

$$\widehat{H}\widehat{T}|\psi\rangle = \widehat{T}\widehat{H}|\psi\rangle = E\widehat{T}|\psi\rangle. \quad (8.49)$$

Deswegen muss $|\psi\rangle$ auch ein Eigenzustand von \widehat{T} sein, d.h. $\widehat{T}|\psi\rangle = c|\psi\rangle$. Es gilt dann aber auch

$$\widehat{T}^2|\psi\rangle = c^*\widehat{T}|\psi\rangle = |c|^2|\psi\rangle \quad (8.50)$$

Wenn aber auch $\widehat{T}^2 = -1$, dann besteht ein Widerspruch und es gibt keine nicht entarteten Energieeigenzustände.

8.5 Spin-Präzession

Spin-Freiheitsgrade haben eine interessante Dynamik. Betrachten wir den Hamilton-Operator

$$\widehat{H}_s = -\frac{ge}{2mc}\widehat{\vec{S}} \cdot \vec{B}, \quad (8.51)$$

wobei \vec{B} ein magnetisches Feld ist. Das Teilchen mit dem Spin \vec{S} sei im Raum fixiert. Die Spindynamik kann durch die Operatorbewegungsgleichung beschrieben werden:

$$\frac{d}{dt}\widehat{\vec{S}} = -\frac{i}{\hbar}[\widehat{\vec{S}}, \widehat{H}_s] = \frac{ge}{2mc}\widehat{\vec{S}} \times \vec{B}. \quad (8.52)$$

Unter der Annahme, dass das magnetische Feld parallel zur z -Achse ist, folgt

$$\frac{d}{dt}\hat{S}_x = \omega_0\hat{S}_y, \quad \frac{d}{dt}\hat{S}_y = -\omega_0\hat{S}_x, \quad \frac{d}{dt}\hat{S}_z = 0, \quad (8.53)$$

mit $\omega_0 = geB_z/2mc$. Die Lösung ergibt,

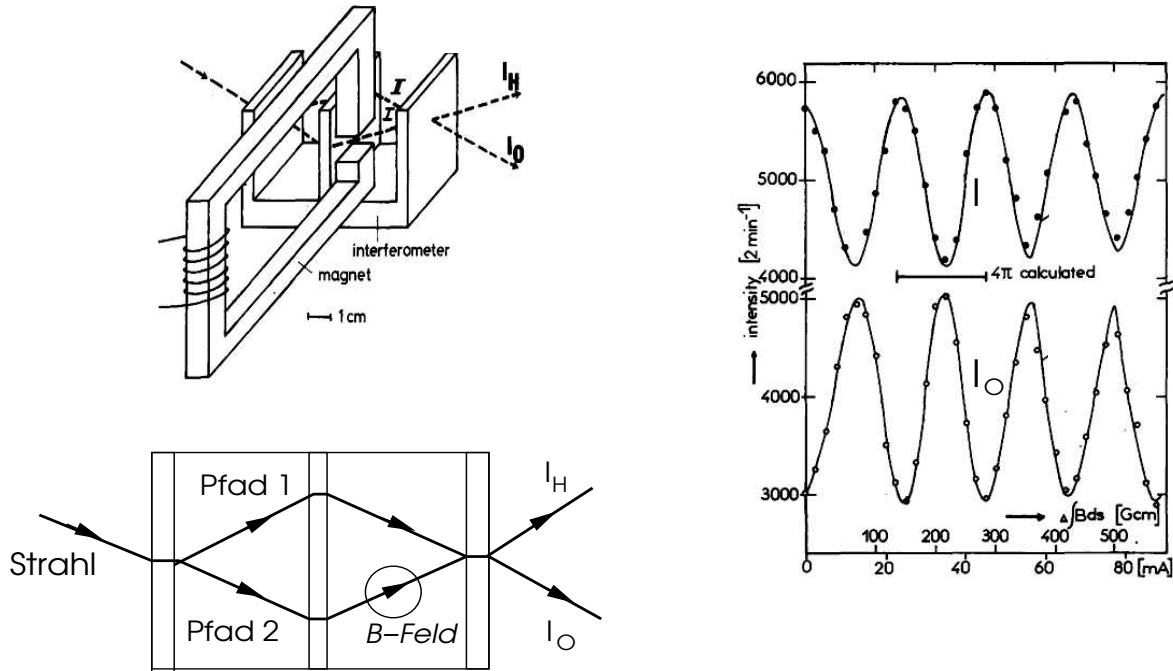
$$\begin{aligned} \hat{S}_x(t) &= \hat{S}_x(0) \cos \omega_0 t + \hat{S}_y(0) \sin \omega_0 t, \\ \hat{S}_y(t) &= -\hat{S}_x(0) \sin \omega_0 t + \hat{S}_y(0) \cos \omega_0 t, \\ \hat{S}_z(t) &= \hat{S}_z(0). \end{aligned} \quad (8.54)$$

Der Spin präzessiert im Magnetfeld: *Larmor-Präzession*. Dies entspricht einer Spinrotation mit der zeitlichen Evolution des Zustands des Systems:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}_s t/\hbar}|\Psi(0)\rangle = e^{i\omega_0 t \hat{S}_z/\hbar}|\Psi(0)\rangle. \quad (8.55)$$

Interferenz-Phänomen: Ein Experiment, das die Larmor-Präzession ausnützt, um die Interferenzeffekte des Spin-1/2 Zustandes nachzuweisen, wurde mit langsamen Neutronen durchgeführt (S.A. Werner et al., Phys. Rev. Lett. 35, 1053 (1975); H. Rauch et al., Phys. Lett. 54A, 425 (1975)). Ein Neutronenstrahl wird durch Braggstreuung in zwei separate Strahlen I und II aufgespaltet und wieder zusammengeführt. Einer der beiden Strahlen, sagen wir II, wird einem Magnetfeld ausgesetzt, und der Spin erfährt eine Präzession. Damit ergibt die anschließende Überlagerung einen Interferenzeffekt. Nehmen wir an, dass der Weg im uniformen Magnetfeld B_z die Länge ℓ hat und die Neutronen sich mit der Geschwindigkeit v bewegen. Dann findet man, dass der interferierende Endzustand der Überlagerung beider Pfade entspricht:

$$|\Psi\rangle_f = |\Psi\rangle_I + |\Psi\rangle_{II} = |\Psi\rangle_i + e^{-i\hat{S}_z \omega_0 \ell / v \hbar} |\Psi\rangle_i. \quad (8.56)$$



Während für $\omega_0 \ell / v = 2\pi$ eine komplette Spinrotation ausgeführt wird, ist die Phase des Pfades II π und die Interferenz destruktiv. Daher ist die Periode des Interferenzmusters $\omega_0 \ell / v = 4\pi$.

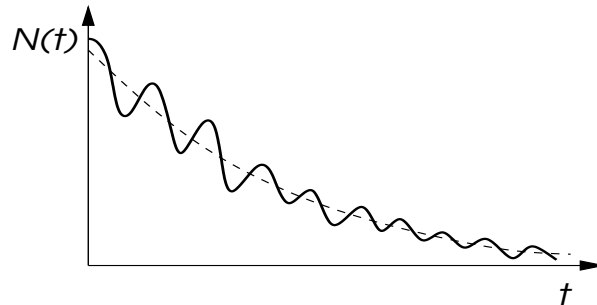
Offensichtlich muss der Spin zweimal rotieren, um bei der ursprünglichen Phase anzukommen - eine hübsche Manifestation der Zweiwertigkeit des $S = 1/2$ -Zustandes.

Müon-Spinrotation (μSR): Man kann aus dem Zerfallsprodukt von Pionen ($\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$) 100% spin-polarisierte Müonen erhalten. Der Spin des Müons ist $S = 1/2$. Diese Müonen können in Materialien injiziert werden, wo sie im Kristallgitter eingefangen werden und ihr Spin im lokalen magnetischen Feld präzessiert. Die Müonen zerfallen mit einer Halbwertszeit $\tau_\mu = 2.2\mu s$, und das Zerfallsprodukt enthält ein Positron ($\mu^+ = e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$), dessen Vorzugsemissionsrichtung entlang des Müon-Spins liegt. Die Detektion des Positrons erlaubt es uns daher die Präzession der Müon-Spins zu verfolgen. Der Detektor misst daher eine Positronrate der Form

$$N(t) \propto e^{-t/\tau_\mu}(1 + a \cos(\omega_L t + \phi)), \quad (8.57)$$

wobei ϕ der Winkel des Detektors relativ zur ursprünglichen Müon-Polarisation ist und a eine Konstante < 1 . In dieser Weise lassen sich lokale Felder in einem Material sehr genau messen, falls das Feld im Wesentlichen homogen ist.

Wenn wir kein äusseres Feld angelegt haben, und keine magnetische Ordnung im Material vorhanden ist, sehen die Müonen eine statistische Feldverteilung, und relaxieren in einer gewissen Zeit zu beliebiger Spinrichtung (zero-field relaxation). Daraus lassen sich Schlüsse über sehr kleine ($\sim 1G$), interne magnetische Felder im Material ziehen.



Nukleare magnetische Resonanz (NMR): Nukleare Spins geben eine weitere Möglichkeit, lokale Magnetfelder in einem Material sehr genau zu bestimmen. Wir betrachten einen Kern-Spin $S = 1/2$ im zeitabhängigen Magnetfeld

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1(t) = (H_1 \cos(\omega t), 0, H_0), \quad (8.58)$$

wobei wir ein stationäres Feld entlang der z -Achse und ein oszillierendes Feld entlang der x -Achse anlegen. Wir betrachten die Zeitevolution des Spinor-Zustands $|\Psi(t)\rangle$ mit Hilfe der Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = -\frac{\mu_n}{2} (H_0 \sigma_z + H_1 \cos(\omega t) \sigma_x) |\Psi(t)\rangle. \quad (8.59)$$

Wir führen den modifizierten Zustand $|\Psi'(t)\rangle = e^{-i\omega\sigma_z t/2} |\Psi(t)\rangle$ ein und erhalten die Gleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi'(t)\rangle = \left[\frac{\omega - \omega_0}{2} \sigma_z - \omega_1 \cos(\omega t) \left(e^{-i\omega\sigma_z t/2} \sigma_x e^{i\omega\sigma_z t/2} \right) \right] |\Psi'(t)\rangle, \quad (8.60)$$

mit $\omega_0 = \mu_n H_0 / 2\hbar$ und $\omega_1 = \mu_n H_1 / 2\hbar$. Nun führt

$$e^{-i\omega\sigma_z t/2} \sigma_x e^{i\omega\sigma_z t/2} = \sigma_x e^{i\omega\sigma_z t} = \sigma_x (\cos(\omega t) + i\sigma_z \sin(\omega t)) \quad (8.61)$$

auf

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi'(t)\rangle = \left[\frac{\omega - \omega_0}{2} \sigma_z - \frac{\omega_1}{2} \sigma_x - \frac{\omega_1}{2} (\cos(2\omega t) \sigma_x + \sin(2\omega t) \sigma_y) \right] |\Psi'(t)\rangle. \quad (8.62)$$

Wir vernachlässigen den schnell-oszillierenden Teil und erhalten nun

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} \langle \uparrow | \Psi'(t) \rangle &= \frac{\omega - \omega_0}{2} \langle \uparrow | \Psi'(t) \rangle - \frac{\omega_1}{2} \langle \downarrow | \Psi'(t) \rangle, \\
 i \frac{\partial}{\partial t} \langle \downarrow | \Psi'(t) \rangle &= -\frac{\omega_1}{2} \langle \uparrow | \Psi'(t) \rangle - \frac{\omega - \omega_0}{2} \langle \downarrow | \Psi'(t) \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{8.63}$$

Dieses Differentialgleichungssystem lässt sich einfach durch den Ansatz $\langle s | \Psi'(t) \rangle = \exp(i\Omega t/2) a_s$ lösen. Nehmen wir nun an, dass zur Zeit $t = 0$ der Nuklearspin im Zustand $|\uparrow\rangle$ ist, dann können wir die Wahrscheinlichkeit ausrechnen, dass er nach der Zeit t im Zustand $|\downarrow\rangle$ gefunden werden kann.

$$|\langle \downarrow | \Psi'(t) \rangle|^2 = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{2} \right)
 \tag{8.64}$$

wobei $\Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2$. Das bedeutet, dass wir ein Resonanzverhalten der Amplitude des ‘‘Spinflips’’ vorliegen haben. Falls das oszillierende Feld gerade die Frequenz $\omega = \omega_0$ hat wird der Nuklearspin mit 100% Wahrscheinlichkeit in der Zeit $\Delta t = \pi/\omega_1$ umgedreht. $\omega_0 = \mu_n H_0/\hbar$ entspricht jedoch gerade dem stationären Feld, das durch diese Resonanz nun sehr genau gemessen werden kann. In dieser Weise lassen sich lokale Felder beziehungsweise Suszeptibilitäten in einem Material sehr genau bestimmen. NMR ist eine der wichtigsten Messmethoden in der Festkörper- und Biophysik, um lokale magnetische Eigenschaften von Materialien zu untersuchen.

Kapitel 9

Addition von Drehimpulsen

In der Atom-, Kern- und Teilchenphysik so wie in anderen Vielteilchen-Problemen tauchen oft Situationen auf, in denen zwei oder mehrere miteinander gekoppelte Drehimpulsfreiheitsgrade vorkommen. Dann ist es vorteilhaft nicht mehr mit den einzelnen Drehimpulsen zu operieren, sondern den Gesamtdrehimpuls heranzuziehen. Man spricht hier von der Addition der Drehimpulse, d.h. wenn $\hat{\vec{J}}_1$ und $\hat{\vec{J}}_2$ zwei allgemeine Drehimpuls-Operatoren eines Quantensystems sind ($\hat{\vec{J}}_i$ kann sowohl der orbitale Drehimpuls oder Spin desselben Teilchens oder verschiedener Teilchen sein), dann ist

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2 \quad (9.1)$$

der Gesamtdrehimpuls. Offensichtlich erfüllt auch $\hat{\vec{J}}$ die Kommutationsrelationen eines Drehimpulses und hat entsprechende Eigenzustände. Die Zustände des Systems mit zwei Drehimpulsen können mit Hilfe von Produktzuständen der Form

$$|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle := |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \quad (9.2)$$

ausgedrückt werden, wobei $\hat{J}_i^2 |j_i, m_i\rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1) |j_i, m_i\rangle$ und $\hat{J}_{iz} |j_i, m_i\rangle = \hbar m_i |j_i, m_i\rangle$ ist. Solche Produktzustände sind jedoch nicht Eigenzustände des Gesamtdrehimpuls-Operators $\hat{\vec{J}}$. Wenn die beiden Drehimpulsfreiheitsgrade gekoppelt sind, dann existiert nicht mehr eine unabhängige Rotationssymmetrie für $\hat{\vec{J}}_1$ und $\hat{\vec{J}}_2$, sondern im Allgemeinen nur noch die gesamte Rotationssymmetrie, wobei alle Freiheitsgrade simultan rotiert werden. Diese Rotationen werden von $\hat{\vec{J}}$ erzeugt. Es ist daher zwingend in der Basis des Gesamtdrehimpulses zu arbeiten, da dieser einer Konstante der Bewegung entspricht und die Quantenzahlen festlegt. In diesem Kapitel werden wir den Formalismus einführen, der den Umgang mit addierten Drehimpulsen erlaubt.

9.1 Zwei Spin-1/2-Freiheitsgrade

Ein illustratives Beispiel ist die Addition von zwei Spin 1/2 Freiheitsgraden $\hat{\vec{S}}_1$ und $\hat{\vec{S}}_2$ mit $[\hat{S}_{1\mu}, \hat{S}_{2\nu}] = 0$. Wir schreiben die Produktzustände in Kurznotation:

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (9.3)$$

als unsere Basiszustände. Das bedeutet, dass der Hilbertraum \mathcal{D} , der die zwei Spins einbezieht, vierdimensional ist:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \quad (9.4)$$

Der Gesamtspin ist definiert als

$$\widehat{\vec{S}} = \widehat{\vec{S}}_1 + \widehat{\vec{S}}_2, \quad (9.5)$$

die Summe der beiden Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren $\widehat{\vec{S}}_1$ und $\widehat{\vec{S}}_2$. Wir wollen nun die Eigenzustände von $\widehat{\vec{S}}$ innerhalb dieses Hilbertraumes bestimmen, d.h.

$$\widehat{\vec{S}}^2 |s, m\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m\rangle \quad \text{und} \quad \widehat{S}_z |s, m\rangle = \hbar m |s, m\rangle. \quad (9.6)$$

Nun gilt für die Produktzustände,

$$\begin{aligned} \widehat{S}_z | \uparrow \uparrow \rangle &= \hbar | \uparrow \uparrow \rangle, & \widehat{S}_z | \downarrow \downarrow \rangle &= -\hbar | \downarrow \downarrow \rangle \\ \widehat{S}_z | \uparrow \downarrow \rangle &= \widehat{S}_z | \downarrow \uparrow \rangle = 0, \end{aligned} \quad (9.7)$$

d.h. alle sind Eigenzustände von \widehat{S}_z . Dies ist jedoch nicht der Fall für $\widehat{\vec{S}}^2$. Wir können $\widehat{\vec{S}}^2$ umschreiben als

$$\widehat{\vec{S}}^2 = \widehat{\vec{S}}_1^2 + \widehat{\vec{S}}_2^2 + 2 \widehat{\vec{S}}_1 \cdot \widehat{\vec{S}}_2 = \widehat{\vec{S}}_1^2 + \widehat{\vec{S}}_2^2 + \widehat{S}_1^+ \widehat{S}_2^- + \widehat{S}_1^- \widehat{S}_2^+ + 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z}. \quad (9.8)$$

Für die Auf- und Absteigeoperatoren gilt

$$\widehat{S}_{i+} | \uparrow \uparrow \rangle = \widehat{S}_{i-} | \downarrow \downarrow \rangle = 0, \quad (9.9)$$

so dass zunächst einmal

$$\widehat{\vec{S}}^2 | \uparrow \uparrow \rangle = 2\hbar^2 | \uparrow \uparrow \rangle \quad \text{und} \quad \widehat{\vec{S}}^2 | \downarrow \downarrow \rangle = 2\hbar^2 | \downarrow \downarrow \rangle. \quad (9.10)$$

Somit sind auch beide Eigenzustände von $\widehat{\vec{S}}^2$ und \widehat{S}_z , die identifiziert werden können als $|s, m\rangle$,

$$|1, +1\rangle = | \uparrow \uparrow \rangle \quad \text{und} \quad |1, -1\rangle = | \downarrow \downarrow \rangle, \quad (9.11)$$

d.h. sie gehören zum Spin-Hilbertraum \mathcal{D}_1 . Der dritte Zustand in diesem Raum ergibt sich aus der Anwendung von \widehat{S}^- auf $|1, 1\rangle$:

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \widehat{S}^- |1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\widehat{S}_1^- + \widehat{S}_2^-) | \uparrow \uparrow \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \downarrow \rangle + | \downarrow \uparrow \rangle). \quad (9.12)$$

Damit steht die dreidimensionale Basis des Hilbertraumes \mathcal{D}_1 . Nun besteht noch die Möglichkeit, einen zweiten Zustand mit Eigenwert 0 für \widehat{S}_z als eine Linearkombination von $| \uparrow \downarrow \rangle$ und $| \downarrow \uparrow \rangle$ zu schreiben. Die einzige Kombination, die orthogonal zu $|1, 0\rangle$ steht, ist

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \downarrow \rangle - | \downarrow \uparrow \rangle) \quad (9.13)$$

welche für $\widehat{\vec{S}}^2$ den Eigenwert null ergibt, so dass dieser Zustand $|0, 0\rangle$ dem Zustand des eindimensionalen Hilbertraumes \mathcal{D}_0 entspricht ($S = 0$).

In der Darstellungstheorie entspricht jeder Hilbertraum \mathcal{D}_S einer Darstellung und man spricht von der Zerlegung des Kronecker-Produktes von Darstellungen (Hilberträumen):

$$\mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1, \quad (9.14)$$

d.h. die Kombination von zwei Spin-1/2 ergibt einen Drehimpuls-0 (Singulett) und drei Drehimpuls-1 (Triplet) Zustände. Beachte, dass die Dimensionen der zerlegten Räume in folgender Beziehung stehen:

$$\dim(\mathcal{D}_{\frac{1}{2}}) \cdot \dim(\mathcal{D}_{\frac{1}{2}}) = \dim(\mathcal{D}_0) + \dim(\mathcal{D}_1) = 4 \quad (9.15)$$

$\dim(\mathcal{D}_l) = 2l + 1$. In magnetischen Systemen tauchen oft Spinwechselwirkungen als Kopplung zwischen Spins auf, die die Form $\widehat{H} = \widehat{\vec{S}}_1 \cdot \widehat{\vec{S}}_2$ haben (sogenannte Austauschwechselwirkung). Die Basiszustände des Gesamtspins sind auch Eigenzustände dieses Operators, denn aus (9.8) folgt

$$\widehat{\vec{S}}_1 \cdot \widehat{\vec{S}}_2 = \frac{1}{2} \left(\widehat{\vec{S}}^2 - \widehat{\vec{S}}_1^2 - \widehat{\vec{S}}_2^2 \right), \quad (9.16)$$

wobei natürlich $\widehat{\vec{S}}_i^2$ den Eigenwert $3\hbar^2/4$ für Spin-1/2 haben. Daher finden wir

$$\widehat{\vec{S}}_1 \cdot \widehat{\vec{S}}_2 |s, m\rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 \left[s(s+1) - \frac{3}{2} \right] |s, m\rangle = \begin{cases} -\frac{3}{4} \hbar^2 |0, 0\rangle & \text{Singulett} \\ +\frac{1}{4} \hbar^2 |1, m\rangle & \text{Triplett} \end{cases} \quad (9.17)$$

Offensichtlich liefert hier nur der Gesamtspin gute Quantenzahlen, da der Hamilton-Operator \widehat{H} nur invariant unter der gleichzeitigen Rotation beider Spins (des Gesamtspins), aber nicht jedes einzelnen Spins separat ist.

9.2 Allgemeiner Fall zweier Drehimpulse

Wir betrachten $\widehat{\vec{J}}_1$ und $\widehat{\vec{J}}_2$, zwei Drehimpuls-Operatoren, die miteinander kommutieren. Daher können wir eine komplette Basis von Produktzuständen (Eigenzuständen der beiden Operatoren) aufstellen: $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$. Wenn im Hamilton-Operator die beiden Drehimpulse gekoppelt werden, sind m_1 und m_2 keine guten Quantenzahlen mehr, wie wir im vorherigen Abschnitt mit den beiden Spins gesehen haben, und wir müssen uns wiederum dem Gesamtdrehimpuls zuwenden, $\widehat{\vec{J}} = \widehat{\vec{J}}_1 + \widehat{\vec{J}}_2$. Die aktuellen Quantenzahlen sind j_1, j_2, j und m für die Operatoren $\widehat{\vec{J}}_1^2$, $\widehat{\vec{J}}_2^2$, $\widehat{\vec{J}}^2$ und \widehat{J}_z , die alle untereinander kommutieren. Daher bilden auch die entsprechenden Eigenzustände $|j_1, j_2; j, m\rangle$ eine vollständige Basis.

Zunächst sind alle Zustände dieser neuen Basis orthogonal zueinander. Weiter enthalten die alte und neue Basis dieselbe Anzahl Zustände. Nehmen wir an $j_1 \geq j_2$. Es gibt einen Zustand mit

$$m_1 = j_1 \quad \text{und} \quad m_2 = j_2 \quad \Rightarrow \quad m = m_1 + m_2 = j_1 + j_2, \quad (9.18)$$

so dass $j = j_1 + j_2$ als grösste Drehimpulsquantenzahl existiert. Dann gibt es zwei Zustände mit $m = j_1 + j_2 - 1$: $|j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle$ und $|j_1, m_1 = j_1 - 1; j_2, m_2 = j_2\rangle$. Es gibt hier zwei orthogonale Linearkombinationen, wobei die eine zu $j = j_1 + j_2$ gehört und die andere zu $j = j_1 + j_2 - 1$. Wenn $j_2 > 1/2$ ist, dann gibt es noch Zustände mit kleineren j , wobei $j = j_1 - j_2$ der kleinst mögliche Wert ist. Da für jeden Wert von j die Zahl der zugehörigen Zustände $(2j + 1)$ ist, folgt, dass die Zahl der Basiszustände $|j_1, j_2; j, m\rangle$

$$\sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (9.19)$$

ist. Dies entspricht der Zerlegung

$$\mathcal{D}_{j_1} \otimes \mathcal{D}_{j_2} = \mathcal{D}_{j_1-j_2} \oplus \mathcal{D}_{j_1-j_2+1} \oplus \cdots \oplus \mathcal{D}_{j_1+j_2-1} \oplus \mathcal{D}_{j_1+j_2}, \quad (9.20)$$

so dass

$$\dim(\mathcal{D}_{j_1}) \dim(\mathcal{D}_{j_2}) = \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} \dim(\mathcal{D}_j) \quad (9.21)$$

Nun stellt sich die Frage nach der Basistransformation:

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \underbrace{\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan-Koeffizienten}} \quad (9.22)$$

wobei die Summe auf $m_1 + m_2 = m$ beschränkt ist. Umgekehrt,

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \sum_{j, m} |j_1, j_2; j, m\rangle \langle j_1, j_2; j, m | j_1, m_1; j_2, m_2\rangle. \quad (9.23)$$

Die "Clebsch-Gordan-Koeffizienten" bilden die unitäre Transformation. Hier einige Eigenschaften dieser Koeffizienten. Wir verwenden von nun an die Kurznotation, $|m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ und $|j, m\rangle = |j_1, j_2; j, m\rangle$, da j_1 und j_2 fixiert sind. Es gelten folgende Orthogonalitätsbeziehungen:

$$\langle m_1, m_2 | m'_1, m'_2 \rangle = \sum_{j, m} \langle m_1, m_2 | j, m \rangle \langle j, m | m'_1, m'_2 \rangle = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2} \quad (9.24)$$

$$\langle j, m | j', m' \rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j, m | m_1, m_2 \rangle \langle m_1, m_2 | j', m' \rangle = \delta_{j, j'} \delta_{m, m'} \quad (9.25)$$

Ferner können alle Clebsch-Gordan-Koeffizienten reell gewählt werden:

$$\langle j, m | m_1, m_2 \rangle = \langle m_1, m_2 | j, m \rangle \quad (9.26)$$

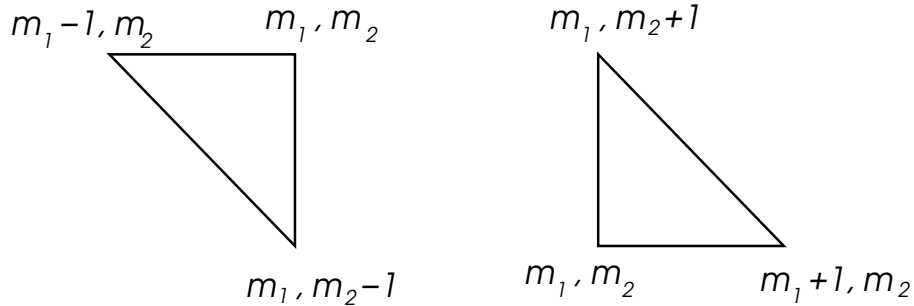
Wir können alle Koeffizienten durch Rekursionsbeziehungen herleiten. Es gilt nämlich

$$\langle m_1, m_2 | \hat{J}_\pm | j, m \rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle m_1, m_2 | j, m \pm 1 \rangle \quad (9.27)$$

und

$$\begin{aligned} \langle m_1, m_2 | \underbrace{\hat{J}_\pm}_{\hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}} | j, m \rangle &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} \langle m_1 \mp 1, m_2 | j, m \rangle \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)} \langle m_1, m_2 \mp 1 | j, m \rangle. \end{aligned} \quad (9.28)$$

Wenn wir die beiden Gleichungen (9.27) und (9.28) gleichsetzen, erhalten wir eine Beziehung zwischen drei verschiedenen Koeffizienten.



Ein Fall, der in der Praxis häufig auftritt, ist die Addition eines Drehimpulses mit dem Spin $\frac{1}{2}$.

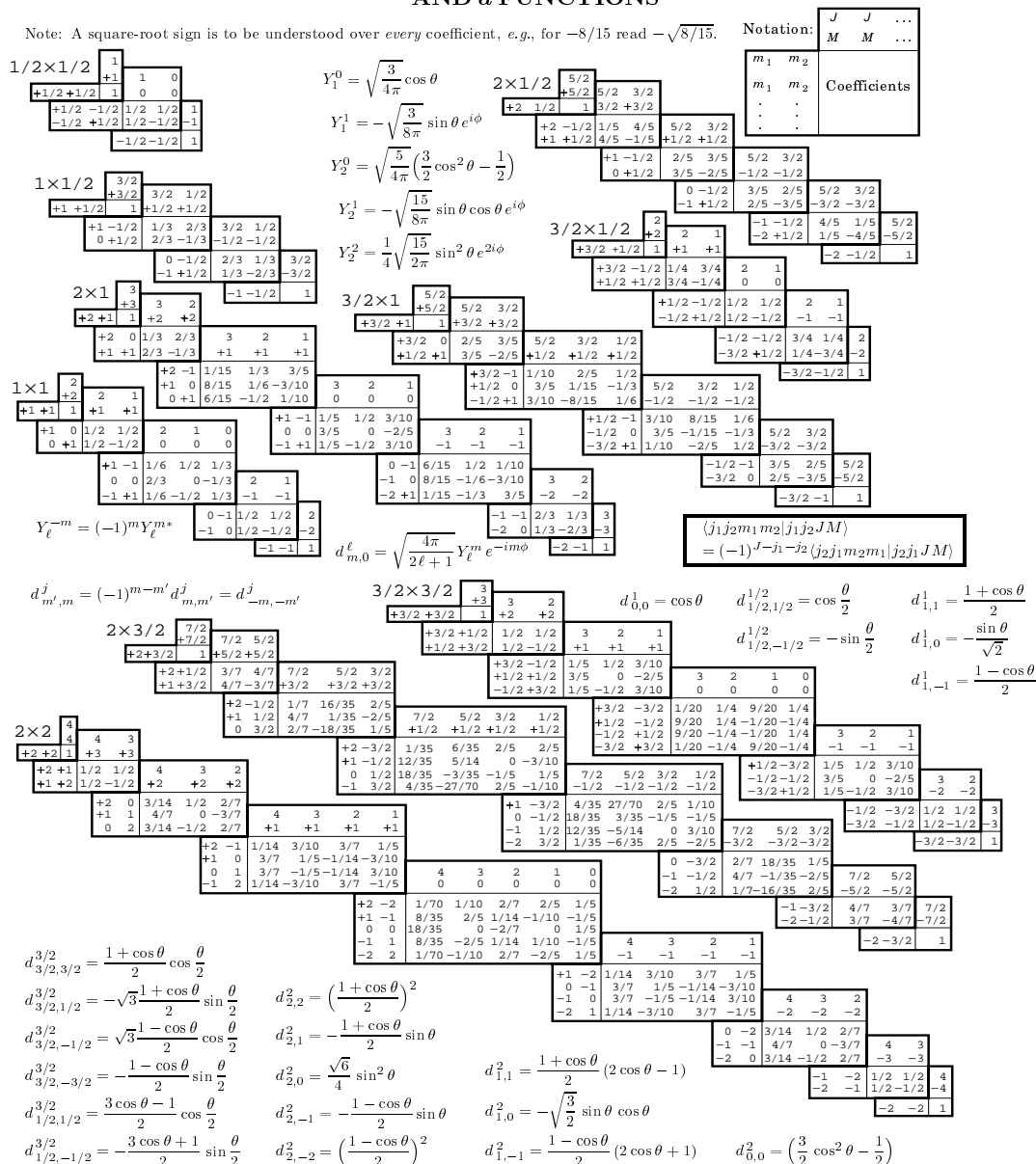
$$\mathcal{D}_{j_1} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_{j_1 + \frac{1}{2}} \oplus \mathcal{D}_{j_1 - \frac{1}{2}} \quad (9.29)$$

Die allgemeine Form der Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle j_1 \frac{1}{2}; j m | j_1 m_1; \frac{1}{2} m_2 \rangle$ ist ($m = m_1 + \frac{1}{2}$):

	$m_2 = +\frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$j = j_1 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}}$
$j = j_1 - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}}$

Wir werden hier nicht in weitere Details gehen und geben lediglich die Tabelle der wichtigsten Clebsch-Gordan-Koeffizienten für ganz- und halbzahlige Drehimpulse an (Particle Data Group, Rev. Mod. Phys. 56, April 1984):

31. CLEBSCH-GORDAN COEFFICIENTS, SPHERICAL HARMONICS, AND d FUNCTIONS



9.3 Tensor-Operatoren und Wigner-Eckart-Theorem

Wir wenden uns nun einigen Eigenschaften von sogenannten irreduziblen Tensor-Operatoren zu, die sich in vielen Aspekten Analogien mit Drehimpulseigenzuständen aufweisen. Wir werden zeigen, dass aufgrund von Symmetrieüberlegungen Matrixelemente von Tensor-Operatoren gewisse universelle Eigenschaften haben: das Wigner-Eckart-Theorem.

Irreduzible Tensor-Operatoren sind Operatoren auf einem Hilbertraum, die unter Rotationen das folgende Transformationsverhalten aufweisen. Wir definieren einen Tensor-Operator $\hat{T}_{k,q}$ der Ordnung k , der zu einem irreduziblen Set von $2k + 1$ Operatoren gehört mit $q = -k, -k + 1, \dots, k - 1, k$. Die Rotationstransformation

$$\hat{U}(\vec{\alpha}) = e^{-i\hat{\mathbf{J}} \cdot \vec{\alpha}} \quad (9.30)$$

wird definiert durch den Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$ des Quantensystems und wirkt auf $\hat{T}_{k,q}$ durch eine lineare Transformation im irreduziblen Operatorraum:

$$\hat{U}(\vec{\alpha})\hat{T}_{k,q}\hat{U}(\vec{\alpha})^\dagger = \sum_{q'=-k}^{+k} R_{qq'}^{(k)}(\vec{\alpha})\hat{T}_{k,q'}. \quad (9.31)$$

Die Transformationsmatrizen sind identisch mit denen der Drehimpulseigenzuständen $|j = k, m = q\rangle$:

$$\hat{U}(\vec{\alpha})|k, q\rangle = \sum_{q'} R_{q'q}^{(k)}(\vec{\alpha})|k, q'\rangle \quad (9.32)$$

Daraus folgt sofort, dass

$$R_{q'q}^{(k)}(\vec{\alpha}) = \langle k, q' | \hat{U}(\vec{\alpha}) | k, q \rangle, \quad (9.33)$$

d.h. dies ist eine irreduzible Darstellung der $SU(2)$ -Rotationen im Hilbertraum \mathcal{D}_k . Falls die Rotationsdarstellung reduzibel ist, wird auch der Tensor-Operator reduzibel genannt.

Ein skalarer Operator (invariant unter Rotation) hat Ordnung 0 und entspricht daher der trivialen (eindimensionalen) Darstellung. Ein Beispiel für einen Tensor-Operator der Ordnung 1 ist

$$\hat{T}_{1,+1} = \hat{V}_{+1} = -\frac{\hat{x} + i\hat{y}}{\sqrt{2}}, \quad \hat{T}_{1,0} = \hat{V}_0 = \hat{z}, \quad \hat{T}_{1,-1} = \hat{V}_{-1} = \frac{\hat{x} - i\hat{y}}{\sqrt{2}}, \quad (9.34)$$

ein *Vektoroperator*, dessen Transformationseigenschaften offensichtlich sind, da \hat{x} , \hat{y} und \hat{z} Ortsoperatoren sind.

Nun untersuchen wir den Zustand, der sich aus der Anwendung eines Tensor-Operators auf den Zustand $|n, j_1, m_1\rangle$ ergibt (n schliesst alle Quantenzahlen neben den Drehimpulsquantenzahlen ein). Zunächst betrachten wir die Eigenschaften dieses Zustandes unter Rotationen $\hat{U}(\vec{\alpha})$:

$$\begin{aligned} \hat{U}(\vec{\alpha})\hat{T}_{k,q}|n, j_1, m_1\rangle &= \hat{U}(\vec{\alpha})\hat{T}_{k,q}\hat{U}(\vec{\alpha})^{-1}\hat{U}(\vec{\alpha})|n, j_1, m_1\rangle \\ &= \sum_{q', m'} R_{qq'}^{(k)}(\vec{\alpha})R_{m'm_1}^{(j_1)}(\vec{\alpha})\hat{T}_{k,q'}|n, j_1, m'\rangle. \end{aligned} \quad (9.35)$$

Offensichtlich transformiert der Zustand $\hat{T}_{k,q}|n, j_1, m_1\rangle$ wie ein Produktzustand der Form $|k, q\rangle \otimes |j_1, m_1\rangle$. Betrachten wir nun eine Rotation um die z -Achse ($\vec{\alpha} = \varphi(0, 0, 1)$). Für die entsprechende Transformationsmatrix gilt $R_{q,q'}^{(k)}(\vec{\alpha}) = \delta_{q,q'}e^{-iq\varphi}$. Damit folgt, dass

$$\hat{U}(\vec{\alpha})\hat{T}_{k,q}|n, j_1, m_1\rangle = e^{-i(q+m_1)\varphi}\hat{T}_{k,q}|n, j_1, m_1\rangle. \quad (9.36)$$

Dies bedeutet, dass der Zustand $\widehat{T}_{k,q}|n, j_1, m_1\rangle$ ein Eigenzustand von \widehat{J}_z ist. Er ist jedoch kein Eigenzustand von \widehat{J}^2 .

Wir können wie im vorhergehenden Abschnitt Eigenzustände von \widehat{J}^2 und \widehat{J}_z mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten erzeugen:

$$\widehat{T}_{k,q}|n, j_1, m_1\rangle = \sum_{\tilde{n}, j} |\tilde{n}, j, m\rangle \langle k, j_1; j, m | k, q; j_1, m_1\rangle, \quad (9.37)$$

wobei \tilde{n} keine echte Quantenzahl zu sein braucht, sondern nur einem Index des Zustandes entspricht.

Wigner-Eckart-Theorem: Unter diesen Voraussetzung könnte man schon das Wigner-Eckart-Theorem erraten. Es gilt nämlich, dass das Matrixelement

$$\langle n_2, j_2, m_2 | \widehat{T}_{k,q} | n_1, j_1, m_1 \rangle = t(n_1, j_1; n_2, j_2; k) \langle k, j_1; j_2, m_2 | k, q; j_1, m_1 \rangle \quad (9.38)$$

ist, wobei $t(n_1, j_1; n_2, j_2; k)$ das reduzierte Matrixelement ist, das nur von n_1, j_1, n_2, j_2 und k , aber nicht von m_1, m_2 und q abhängt. Dieses reduzierte Matrixelement ist durch die Details des Quantensystems bestimmt. Das Verhältnis zwischen Matrixelementen verschiedener m_1, m_2 und q ist jedoch universell und durch die Clebsch-Gordan-Koeffizienten gegeben, wobei natürlich $m_1 + q = m_2$.

Beweis: Beschränken wir uns zunächst auf einen skalaren Operator \widehat{T}_0 mit $k = 0$, der mit allen Rotationstransformationen kommutiert: $[\widehat{T}_0, \widehat{U}(\vec{\alpha})] = 0$. Aus (9.37) folgt, dass $\widehat{T}_0|n_1, j_1, m_1\rangle$ wie $|\tilde{n}, j_1, m_1\rangle$ transformiert und auch ein Eigenzustand von \widehat{J}^2 und \widehat{J}_z ist. Damit ist

$$\langle n_2, j_2, m_2 | \widehat{T}_0 | n_1, j_1, m_1 \rangle = t \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 m_2}. \quad (9.39)$$

Da beide Zustände, $|n_1, j_1, m_1\rangle$ und $|n_2, j_2, m_2\rangle$, Eigenzustände von \widehat{J}^2 und \widehat{J}_z sind, verschwindet das Matrixelement, wenn $j_1 \neq j_2$ und/oder $m_1 \neq m_2$. Falls jedoch $j_1 = j_2 = j$ und $m_1 = m_2 = m$, dann gilt

$$\langle j, m - 1 | \widehat{T}_0 | j, m - 1 \rangle = \frac{\langle j, m | \widehat{J}_+ \widehat{T}_0 \widehat{J}_- | j, m \rangle}{j(j+1) - m(m-1)} = \frac{\langle j, m | \widehat{T}_0 \widehat{J}_+ \widehat{J}_- | j, m \rangle}{j(j+1) - m(m-1)} = \langle j, m | \widehat{T}_0 | j, m \rangle. \quad (9.40)$$

Dieses Matrixelement ist unabhängig von m . In diesem Fall ist das Wigner-Eckart-Theorem erfüllt. Nun erweitern wir die Diskussion auf den allgemeinen Fall des Tensor-Operators $\widehat{T}_{k,q}$. Nach (9.37) ist

$$\langle n_2, j_2, m_2 | \widehat{T}_{k,q} | n_1, j_1, m_1 \rangle = \sum_{\tilde{n}, j} \langle n_2, j_2, m_2 | \tilde{n}, j, m \rangle \langle k, j_1; j, m | k, q; j_1, m_1 \rangle. \quad (9.41)$$

Für $\langle n_2, j_2, m_2 | \tilde{n}, j, m \rangle$ lässt sich nun (9.39) anwenden, so dass das Wigner-Eckart-Theorem als ganzes bewiesen ist. Beachte, dass auch bei Systemen mit unvollständiger Rotationssymmetrie (z.B. im Kristallgitter eines Festkörpers) immer noch eine angepasste Formulierungen des gleichen Theorems möglich ist.

Abschliessend betrachten wir ein Beispiel, das die *Auswahlregeln* für die Matrixelemente von Tensor-Operatoren illustrieren soll: $\langle j m | \widehat{T}_{kq} | j' m' \rangle$. Als Beispiel ziehen wir den Tensor-Operator der Ordnung 1 heran. Aus dem Wigner-Eckart Theorem können wir allgemein schliessen, dass Matrixelemente möglich sind unter der Bedingung

$$|j' - k| \leq j \leq j' + k \quad \text{und} \quad q + m' = m, \quad (9.42)$$

woraus mit $k = 1$ und $q = 0, \pm 1$ folgt, dass

$$j - j' = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad m - m' = 0, \pm 1. \quad (9.43)$$

Ansonsten verschwinden die Clebsch-Gordan-Koeffizienten.

Betrachten wir Tensor-Operatoren der Ordnung 1, dann sehen wir, dass sich noch weitere Einschränkungen für die Matrixelemente ergeben. Zum einen kennen wir schon den *Vektoroperator* $\widehat{\vec{V}}$ (9.34). Andererseits gibt es auch Tensor-Operatoren, die einem *Pseudovektor* entsprechen, z.B. $\widehat{\vec{J}}$ der Drehimpuls. Der Unterschied zwischen Vektor und Pseudovektor liegt in ihrem Verhalten unter der Paritätstransformation:

$$\widehat{\mathbb{P}} \widehat{\vec{V}} \widehat{\mathbb{P}} = -\widehat{\vec{V}} \quad \text{und} \quad \widehat{\mathbb{P}} \widehat{\vec{J}} \widehat{\mathbb{P}} = \widehat{\vec{J}}. \quad (9.44)$$

Das Matrixelement von $\widehat{\vec{V}}$ hat daher folgende Eigenschaft:

$$\langle \alpha, j, m | \widehat{\vec{V}} | \alpha', j', m' \rangle = -\langle \alpha, j, m | \widehat{\mathbb{P}} \widehat{\vec{V}} \widehat{\mathbb{P}} | \alpha', j', m' \rangle = -(-1)^{j+j'} \langle \alpha, j, m | \widehat{\vec{V}} | \alpha', j', m' \rangle \quad (9.45)$$

woraus folgt, dass für ein endliches Matrixelement $j = j' \pm 1$ notwendig ist, d.h. $j = j'$ ist nicht möglich.

Für den Pseudovektoroperator $\widehat{\vec{J}}$ ergibt die analoge Überlegung, dass

$$\langle \alpha, j, m | \widehat{\vec{J}} | \alpha', j', m' \rangle = \langle \alpha, j, m | \widehat{\mathbb{P}} \widehat{\vec{J}} \widehat{\mathbb{P}} | \alpha', j', m' \rangle = (-1)^{j+j'} \langle \alpha, j, m | \widehat{\vec{J}} | \alpha', j', m' \rangle. \quad (9.46)$$

Damit das Matrixelement nicht verschwindet, muss gelten $j = j'$, während $m - m' = 0, \pm 1$. Somit gilt zusammenfassend:

$$\begin{aligned} \langle \alpha, j, m | \widehat{\vec{V}} | \alpha', j', m' \rangle &\neq 0 \quad \text{für} \quad j = j' \pm 1, \quad m - m' = 0, \pm 1 \\ \langle \alpha, j, m | \widehat{\vec{J}} | \alpha', j', m' \rangle &\neq 0 \quad \text{für} \quad j = j', \quad m - m' = 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (9.47)$$

Wie wir in Kap.12 sehen werden, entsprechen diese Eigenschaften den Auswahlregeln für optische Übergänge in Atomen. Der Vektor-Operator hat die Symmetrie eines elektrischen Dipols und der Pseudovektor-Operator die Symmetrie eines magnetischen Dipols.

Kapitel 10

Näherungsverfahren für stationäre Zustände

Viele quantenmechanische Systeme führen auf mathematische Probleme, die nicht oder nur mit grossem Aufwand exakt gelöst werden können. In solchen Fällen werden heutzutage oft numerische Methoden eingesetzt. Aber es gibt auch traditionellere Näherungsmethoden, die einen analytischen Einblick in ein Problem erlauben. Wir werden hier die Störungstheorie, die Variationsnäherung und die WKB-Methode betrachten.

10.1 Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie

Wir nehmen an, dass wir den Hamilton-Operator in eine Summe

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (10.1)$$

aufspalten können, wobei alle Eigenzustände von \hat{H}_0 und ihre Energien exakt bekannt sind:

$$\hat{H}_0|\varphi_n\rangle = \epsilon_n|\varphi_n\rangle. \quad (10.2)$$

Wie werden sich die Eigenzustände und die Energie unter dem Einfluss von \hat{V} ändern? Wir betrachten natürlich den Fall mit $[\hat{V}, \hat{H}_0] \neq 0$, da sonst das Problem fast trivial wäre. Zunächst wollen wir uns auf nicht entartete Zustände beschränken. Wir führen einen kleinen Parameter λ ein und schreiben

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}, \quad (10.3)$$

wobei λ zwischen 0 und 1 variieren darf. Dann können wir die korrigierten Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ und Energien E_n als Potenzreihen-Entwicklung angeben:

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (10.4)$$

$$E_n = \epsilon_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (10.5)$$

Die Existenz einer solchen Entwicklung setzt voraus, dass es eine Eins-zu-Eins-Abbildung zwischen dem alten und dem neuen Spektrum gibt. Dies ist nicht automatisch der Fall. Insbesondere ist es nicht möglich, von gebundenen zu ausgedehnten (ungebundenen) Zuständen überzugehen und umgekehrt. Wir werden unsere Diskussion auf Zustände beschränken, die einem diskreten Energiespektrum angehören.

In einem ersten Schritt ignorieren wir die Standardnormierung des neuen Zustandes und nehmen an $\langle\varphi_n|\psi_n\rangle = 1$, wobei natürlich auch $\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 1$ gelten soll.

$$1 = \langle\varphi_n|\psi_n\rangle = \langle\varphi_n|\varphi_n\rangle + \lambda\langle\varphi_n|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\varphi_n|\phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (10.6)$$

erfordert, dass $\langle \varphi_n | \phi^{(i)} \rangle = 0$. Wir setzen (10.4) und (10.5) in die Eigenwertgleichung

$$[\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}] |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (10.7)$$

ein. Da diese Gleichung für beliebige Werte von λ gelten muss, können wir einen Koeffizientenvergleich in jeder Potenz von λ durchführen. In nullter Ordnung finden wir die Eigenwertgleichung (10.2). Die erste Ordnung in λ führt auf die Gleichung

$$\widehat{H}_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + \widehat{V} |\varphi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\varphi_n\rangle. \quad (10.8)$$

Die k -te Potenz von λ führt zur Gleichung

$$\widehat{H}_0 |\phi_n^{(k)}\rangle + \widehat{V} |\phi_n^{(k-1)}\rangle = \epsilon_n |\phi_n^{(k)}\rangle + \sum_{j=1}^k E_n^{(j)} |\phi_n^{(k-j)}\rangle. \quad (10.9)$$

Wir projizieren diese Gleichungen nun auf den Zustand $|\varphi_n\rangle$ und berechnen die Korrekturen für die Energie. Aus

$$\langle \varphi_n | \widehat{H}_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + \langle \varphi_n | \widehat{V} |\varphi_n\rangle = \epsilon_n \underbrace{\langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle}_{=0} + E_n^{(1)} \quad (10.10)$$

erhalten wir

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_n \rangle \quad (10.11)$$

für die erste Ordnung, und die höheren Ordnungen ergeben sich analog aus

$$E_n^{(k)} = \langle \varphi_n | \widehat{V} | \phi_n^{(k-1)} \rangle, \quad (10.12)$$

wobei hier die Korrektur des Zustandes zu $(k-1)$ -ter Ordnung benötigt wird. Die Korrekturen der Zustände können durch die alten Eigenzustände ausgedrückt werden,

$$|\phi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m | \phi_n^{(k)} \rangle. \quad (10.13)$$

Die Koeffizienten $\langle \varphi_m | \phi_n^{(k)} \rangle$ erhalten wir aus der Gleichung

$$\underbrace{\langle \varphi_m | \widehat{H}_0 | \phi_n^{(k)} \rangle}_{= \epsilon_m \langle \varphi_m | \phi_n^{(k)} \rangle} + \langle \varphi_m | \widehat{V} | \phi_n^{(k-1)} \rangle = \epsilon_n \langle \varphi_m | \phi_n^{(k)} \rangle + \sum_{j=1}^k E_n^{(j)} \langle \varphi_m | \phi_n^{(k-j)} \rangle, \quad (10.14)$$

woraus folgt

$$\langle \varphi_m | \phi_n^{(k)} \rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left[\langle \varphi_m | \widehat{V} | \phi_n^{(k-1)} \rangle - \sum_{j=1}^{k-1} E_n^{(j)} \langle \varphi_m | \phi_n^{(k-j)} \rangle \right]. \quad (10.15)$$

Die beiden Gleichungen (10.12) und (10.15) stellen nun ein Gleichungssystem dar, das die iterative Bestimmung der Korrekturen in allen Ordnungen erlaubt.

Wir geben hier die beiden niedrigsten und wichtigsten Ordnungen explizit an. Für die erste Ordnung ergibt sich

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_n \rangle, \quad (10.16)$$

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m},$$

und die zweite Ordnung

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad (10.17)$$

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_k)(\epsilon_n - \epsilon_m)} - \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2}.$$

Die Zustände $|\varphi_m\rangle$, die hier auftreten, werden virtuelle Zustände oder Zwischenzustände genannt. Die Präsenz der Störung erlaubt es dem Quantensystem, sich kurzzeitig in anderen Eigenzuständen aufzuhalten, wobei die Energieerhaltung verletzt wird. Wegen der Energie-Zeit-Unschärferelation ergibt sich daraus kein Problem.

Renormierung des Zustandes $|\psi_n\rangle$: Der neue Eigenzustand ist noch nicht normiert, d.h. $\langle \psi_n | \psi_n \rangle \neq 1$. Wir wollen nun die richtige Renormierung erreichen. Es gilt

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \frac{1}{Z_n} \quad \text{so dass} \quad |\bar{\psi}_n\rangle = \sqrt{Z_n} |\psi_n\rangle \quad (10.18)$$

normiert ist, d.h. $\langle \bar{\psi}_n | \bar{\psi}_n \rangle = 1$.

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \left(\langle \varphi_n | + \sum_k \lambda^k \langle \phi_n^{(k)} | \right) \left(|\varphi_n\rangle + \sum_{k'} \lambda^{k'} |\phi_n^{(k')}\rangle \right) = 1 + \sum_{k=2}^{\infty} \lambda^k \sum_{j=1}^{k-1} \langle \phi_n^{(k-j)} | \phi_n^{(j)} \rangle \quad (10.19)$$

ergibt bis zu zweiter Ordnung

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} + \dots, \quad (10.20)$$

woraus folgt, dass

$$Z_n = 1 - \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} + \dots \quad (10.21)$$

Dies entspricht

$$Z = \frac{\partial}{\partial \epsilon_n} \left(\epsilon_n + \lambda \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right) = \frac{\partial E_n}{\partial \epsilon_n}. \quad (10.22)$$

Das bedeutet, dass Z die partielle Ableitung von E_n nach ϵ_n ist, wobei alle ϵ_m ($m \neq n$) und Matrixelemente konstantbleiben. Dies ist wahr für alle Ordnungen in λ , was wir hier nicht beweisen wollen. Neben der Renormierung hat Z auch noch die Bedeutung der Wahrscheinlichkeit den Originalzustand $|\varphi_n\rangle$ im korrigierten Zustand $|\bar{\psi}_n\rangle$ zu finden, d.h. $Z = |\langle \varphi_n | \bar{\psi}_n \rangle|^2$.

Beispiel 1. Der harmonische Oszillator: Wir betrachten nun ein Beispiel, das wir sowohl näherungsweise als auch exakt lösen können. Das ist der eindimensionale Oszillator mit einer konstanten Kraft,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 \quad \text{und} \quad \hat{V} = -F \hat{x}. \quad (10.23)$$

Die exakte Lösung ergibt sich ganz einfach durch quadratisches Ergänzen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left(\hat{x} - \frac{F}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2} \quad (10.24)$$

was einem harmonischen Oszillator mit einem um $F/m\omega^2$ verschobenen Gleichgewichtspunkt entspricht. Die Energien und die entsprechenden Eigenzustände sind

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{F^2}{2m\omega^2} \quad \text{und} \quad |\bar{\psi}_n\rangle = e^{-i\hat{p}F/m\omega^2\hbar} |\varphi_n\rangle, \quad (10.25)$$

wobei der Zustand $|\bar{\psi}_n\rangle$ einfach dem translatierten Zustand $|\varphi_n\rangle$ von \hat{H}_0 entspricht.

Nun können wir die Störungsnaheung betrachten. Um die Matrixelemente $\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle$ zu berechnen, müssen wir die Auf- und Absteigeoperatorarstellung von \hat{x} und \hat{p} heranziehen,

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \quad (10.26)$$

d.h.:

$$\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle = -F \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \varphi_n | \hat{a}^\dagger + \hat{a} | \varphi_m \rangle = -F \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} + \sqrt{n} \delta_{m,n-1}) \quad (10.27)$$

Daraus folgt, dass $E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle = 0$ für die erste Ordnung. In zweiter Ordnung ergibt sich

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} = \frac{|\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_{n+1} \rangle|^2}{-\hbar\omega} + \frac{|\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_{n-1} \rangle|^2}{\hbar\omega} = -\frac{F^2}{2m\omega^2} \quad (10.28)$$

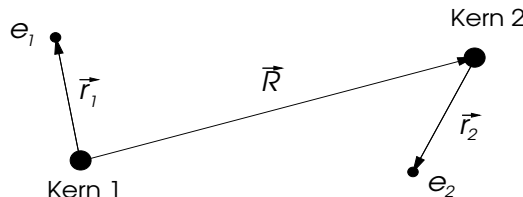
Dies entspricht schon der exakten Lösung, und alle höheren Ordnung ergeben keinen Beitrag. Die Korrektur des Zustandes in erster Ordnung ist

$$\begin{aligned} |\phi_n^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq n} \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} |m\rangle \langle m | \hat{V} | \varphi_n \rangle \\ &= -F \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\frac{\sqrt{n+1}}{-\hbar\omega} |\varphi_{n+1}\rangle + \frac{\sqrt{n}}{\hbar\omega} |\varphi_{n-1}\rangle \right) \\ &= -\frac{iF}{m\hbar\omega^2} \underbrace{\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \frac{1}{i} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)}_{\hat{p}} |\varphi_n\rangle = -\frac{iF}{m\hbar\omega^2} \hat{p} |\varphi_n\rangle \rightarrow e^{-i\frac{F}{m\omega^2} \frac{\hat{p}}{\hbar}} |\varphi_n\rangle, \end{aligned} \quad (10.29)$$

was der ersten Ordnung in der Entwicklung des exakten Zustandes $|\bar{\psi}_n\rangle$ in (10.25) entspricht, d.h. für kleine F ist dies äquivalent zu einer kleinen Verschiebung des Gleichgewichtspunktes. Die Renormierungskonstante Z in zweiter Ordnung in F ist

$$Z = 1 - \frac{F^2(2n+1)}{2m\hbar\omega^3}, \quad (10.30)$$

in Übereinstimmung mit (10.22).



Beispiel 2: Van-der-Waals Wechselwirkung: Wir betrachten zwei Wasserstoffatome, deren Kerne den Abstandsvektor \vec{R} haben. Die internen Koordinaten für die Position des jeweiligen Elektrons werden mit \vec{r}_1 beziehungsweise \vec{r}_2 bezeichnet. Die Coulombwechselwirkung hat die Form

$$V = e^2 \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} \right] \quad (10.31)$$

mit $R = |\vec{R}|$. Wir nehmen an, dass die beiden Atome sehr viel weiter auseinander liegen als der Bohr'sche Radius, $R \gg a_0$. Dann können wir folgende Näherung für das Potential machen:

$$V \approx -e^2 (\vec{r}_1 \cdot \vec{\nabla})(\vec{r}_2 \cdot \vec{\nabla}) \frac{1}{R} = e^2 \left[\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{R^3} - \frac{3(\vec{r}_1 \cdot \vec{R})(\vec{r}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \right]. \quad (10.32)$$

Der Einfachheit halber wählen wir $\vec{R} \parallel z$, so dass

$$V(R) = \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2). \quad (10.33)$$

Die beiden Atome seien in ihrem Grundzustand, $|\phi_{11}\rangle$ und $|\phi_{21}\rangle$. Wir können sofort die Korrektur der Energie bis zur ersten Ordnung hinschreiben:

$$\begin{aligned} E(R) &= 2\epsilon_1 + \langle \phi_{11}, \phi_{21} | \hat{V}(R) | \phi_{11}, \phi_{21} \rangle \\ &= 2\epsilon_1 + \frac{e^2}{R^3} (\langle \phi_{11} | \hat{x}_1 | \phi_{11} \rangle \langle \phi_{21} | \hat{x}_2 | \phi_{21} \rangle + \langle \phi_{11} | \hat{y}_1 | \phi_{11} \rangle \langle \phi_{21} | \hat{y}_2 | \phi_{21} \rangle - 2\langle \phi_{11} | \hat{z}_1 | \phi_{11} \rangle \langle \phi_{21} | \hat{z}_2 | \phi_{21} \rangle) \end{aligned} \quad (10.34)$$

Es ist klar, dass die Grundzustände beider Atome Drehimpuls $l = 0$ haben, während der Operator \hat{r} ein Vektoroperator ist. Daher verschwinden alle Matrixelemente in der Korrektur erster Ordnung, wegen der Selektionsregeln in Kapitel 8.

Die erste nicht verschwindende Korrektur kommt daher in zweiter Ordnung:

$$E^{(2)}(R) = \frac{e^4}{R^6} \underbrace{\sum_{n_1, n_2 \neq 0} \frac{|\langle \phi_{11}, \phi_{21} | (\hat{x}_1 \hat{x}_2 + \hat{y}_1 \hat{y}_2 - 2\hat{z}_1 \hat{z}_2) | \phi_{1n_1} \phi_{2n_2} \rangle|^2}{2\epsilon_1 - \epsilon_{n_1} - \epsilon_{n_2}}}_{= -\zeta a_0^5 / e^2} \quad (10.35)$$

wobei die Summe über alle Quantenzahlen geht, die verschieden sind von denjenigen des Grundzustandes. Die Grösse ζ ist ein dimensionsloser Parameter, der berechnet werden muss. Für unseren Fall ergibt sich $\zeta \approx 6.5$. Damit wird die Energiekorrektur

$$E(R) = 2\epsilon_1 - \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{a_0}{R} \right)^6 \zeta \quad (10.36)$$

d.h. wir finden ein effektives attraktives Potential zwischen den beiden Wasserstoffatomen, das für grosse Distanzen mit R^{-6} abfällt. Dies ist die *Van-der-Waals-Wechselwirkung* zwischen neutralen Atomen. Das Bild hinter dieser Wechselwirkung ist, dass die Atome sich gegenseitig polarisieren und so die Energie erniedrigen können. Diese einfache Störungsrechnung ist nicht mehr hinreichend, wenn R von ähnlicher Grösse wird wie der Bohr'sche Radius a_0 . Für nahe Distanzen ergibt sich eine repulsive Wechselwirkung wegen der Abstossung der Elektronen und des Pauli Prinzips. Ferner kommt, wie wir später sehen werden, auch noch die kovalente Bindung zwischen den beiden Atomen ins Spiel.

10.2 Störungsrechnung für entartete Zustände

Im Falle von entarteten Eigenzuständen von \hat{H}_0 taucht die Schwierigkeit auf, dass die Energienenner, die in Ausdrücken wie $\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle / (\epsilon_n - \epsilon_m)$ auftreten, verschwinden. Dies wird zu

einem Problem, sobald das Matrixelement $\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle \neq 0$. Dann ist die einfache Potenzreihenentwicklung nicht möglich.

Wir betrachten nun die N entarteten Zustände, $|\varphi_{n_1}\rangle, |\varphi_{n_2}\rangle, \dots, |\varphi_{n_N}\rangle$ mit der Eigenenergie ϵ_n . Um die Störungsentwicklung erfolgreich durchzuführen, müssen wir eine unitäre Transformation finden,

$$|\varphi'_{n_\alpha}\rangle = \sum_i u_{\alpha i} |\varphi_{n_i}\rangle, \quad (10.37)$$

so dass die Matrixelemente $\langle \varphi'_{n_\alpha} | \widehat{V} | \varphi'_{n_\beta} \rangle = 0$ falls $\alpha \neq \beta$. Dies bedeutet, dass wir die Matrix $\langle \varphi_{n_i} | \widehat{V} | \varphi_{n_j} \rangle = V_{ij}^{(1)}$ diagonalisieren müssen. Dies entspricht dem Eigenwertproblem

$$\sum_i V_{ji}^{(1)} u_{\alpha i} = E_{n_\alpha}^{(1)} u_{\alpha j}. \quad (10.38)$$

Dabei soll $\sum_i |u_{\alpha i}|^2 = 1$ sein. Da \widehat{V} hermitesch ist, muss die Transformationsmatrix $u_{\alpha i}$ unitär sein.

$$\langle \varphi'_{n_\alpha} | \widehat{V} | \varphi'_{n_\beta} \rangle = E_{n_\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\beta} \quad (10.39)$$

entspricht nun der ersten Ordnung Störungstheorie, und unter Verwendung der neuen Basis der entarteten Zustände können wir die Störungsentwicklung ohne Problem fortsetzen:

$$|\psi_{n_\alpha}\rangle = |\varphi'_{n_\alpha}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n_\alpha} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi'_{n_\alpha} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} + \dots \quad (10.40)$$

für den Zustand und

$$E_{n_\alpha} = \epsilon_n + \lambda \langle \varphi'_{n_\alpha} | \widehat{V} | \varphi'_{n_\alpha} \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n_\alpha} \frac{|\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi'_{n_\alpha} \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} + \dots \quad (10.41)$$

für die Energie. Es gibt Fälle in denen $\langle \varphi_{n_i} | \widehat{V} | \varphi_{n_j} \rangle = 0$ für alle i, j . Dann können wir zu höherer Ordnung zu gehen. Dabei ist Vorsicht geboten wegen der Energienenner. Die zu diagonalisierende Matrix zweiter Ordnung hat die Form

$$V_{ij}^{(2)} = \sum_{m \neq \{n_1, n_2, \dots, n_N\}} \frac{\langle \varphi_{n_i} | \widehat{V} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_{n_j} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad (10.42)$$

wobei die Summe alle m ausschliesst, die zum Set der entarteten Zustände mit Energie ϵ_n gehören. Dies rettet uns vor verschwindenden Energienennern in dritter Ordnung Störungstheorie. Auch diese Matrix ist hermitesch und führt analog zum Falle erster Ordnung auf eine unitäre Transformation. Wenn nötig kann dies zu beliebigen höheren Ordnungen weitergeführt werden.

Beispiel Stark-Effekt: Gegeben sei ein Wasserstoff-Atom in einem schwachen elektrischen Feld. Für die Betrachtung eines entarteten Zustandes eignen sich die Zustände zur Quantenzahl $n = 2$. Wir haben gesehen, dass die Zustände

$$|n, l, m\rangle = |2, 0, 0\rangle, |2, 1, +1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle \quad (10.43)$$

entartet sind mit der Energie $E = -e^2/8a_0$. Der Hamilton-Operator \widehat{H}_0 entspricht dem ungestörten Wasserstoffatom, und das elektrische Feld geht in \widehat{V} ein,

$$\widehat{V} = -eE_z \widehat{z} = eE_z \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}(\theta, \phi), \quad (10.44)$$

wobei wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit das elektrische Feld parallel zur z -Achse angenommen haben. Nun können wir die Matrixelemente zwischen den entarteten Zuständen berechnen. Dazu können wir die Auswahlregeln aus Kapitel 8 heranziehen, da \widehat{V} ein Tensoroperator mit $(k, q) = (1, 0)$ ist. Daraus folgt, dass $\langle l', m' | \widehat{V} | l'', m'' \rangle$ nur dann nicht verschwindet, wenn $|l' - l''| = 1$ und $m' = m''$. Dies ist nur für das Matrixelement $\langle 0, 0 | \widehat{V} | 1, 0 \rangle$ erfüllt. Durch eine konkrete Berechnung findet man, dass

$$\langle 2, 0, 0 | \widehat{V} | 2, 1, 0 \rangle = \langle 2, 1, 0 | \widehat{V} | 2, 0, 0 \rangle = 3a_0 e E_z \quad (10.45)$$

Damit erhalten wir für diese beiden Zustände die Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 3a_0 e E_z \\ 3a_0 e E_z & 0 \end{pmatrix}. \quad (10.46)$$

die diagonalisiert werden muss, woraus sich die beiden neuen Zustände

$$|\phi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 0, 0\rangle \pm |2, 1, 0\rangle) \quad (10.47)$$

mit den Energien

$$E_{\pm} = -\frac{e^2}{8a_0} \mp 3a_0 e E_z \quad (10.48)$$

ergeben. Das bedeutet, dass falls das Atom ursprünglich im Zustand $|2, 0, 0\rangle$ war, das elektrische Feld eine Beimischung eines p-Wellen-Zustandes ($l = 1$) bewirkt.

Trotz der Diagonalisierung bleiben die beiden Zustände $|2, 1, \pm 1\rangle$ immer noch entartet. Diese Entartung wird erst durch die Zweitordnungskorrekturen aufgehoben.

Fast entartete Zustände: Wie wir gesehen haben, ergibt sich aus der Entartung und dem daraus resultierenden Verschwinden von Energienennern, Schwierigkeiten für die Störungsentwicklung. Probleme tauchen aber auch schon dann auf, wenn $|\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle| \gg |\epsilon_n - \epsilon_m|$, da dann die Korrekturen auch gross werden. Wir nennen diese Situation *fast entartet*, d.h. die Energien zweier oder mehrerer Zustände liegen nahe beieinander in diesem Sinne. Auch hier ist geboten, ein analoges Vorgehen wie im entarteten Fall zu wählen, bevor die konventionelle Störungsentwicklung begonnen wird.

10.3 Brillouin-Wigner Störungstheorie

Ein Verfahren der Störungstheorie, das einen einfacheren Zugang zu den Korrekturen höherer Ordnung erlaubt als in der Rayleigh-Schrödinger-Formulierung, geht auf Brillouin und Wigner zurück. Im wesentlichen ist der Startpunkt derselbe,

$$(E_n - \widehat{H}_0) |\psi_n\rangle = \lambda \widehat{V} |\psi_n\rangle. \quad (10.49)$$

Wir nehmen für den exakten Zustand $|\psi_n\rangle$, den wir aus der Störungsentwicklung generieren wollen, wieder an, dass $\langle \varphi_n | \psi_n \rangle = 1$, d.h. $|\psi_n\rangle$ ist vorderhand nicht normiert. Nun multiplizieren wir (10.49) mit $\langle \varphi_m |$ und erhalten

$$\langle \varphi_m | \psi_n \rangle = \lambda \frac{\langle \varphi_m | \widehat{V} | \psi_n \rangle}{E_n - \epsilon_m}, \quad (10.50)$$

wobei, wohlgermerkt, E_n die exakte Energie und $|\psi_n\rangle$ der exakte Eigenzustand von \widehat{H} sein sollen. Damit können wir nun $|\psi_n\rangle$ ausdrücken als

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle \varphi_m | \widehat{V} | \psi_n \rangle. \quad (10.51)$$

Daraus lässt sich nun durch Einsetzen der rechten Seite iterativ eine Störungsreihe für $|\psi_n\rangle$ herleiten:

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{k, m \neq n} |\varphi_k\rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_k} \langle \varphi_k | \hat{V} | \varphi_m \rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \dots \quad (10.52)$$

Diese Entwicklung ist implizit im Sinne, dass auf der rechten Seite im Nenner die exakte Energie steht. Wenn wir E_n ebenfalls entwickeln, dann würden wir wiederum die Rayleigh-Schrödinger-Version der Störungsentwicklung erzeugen.

Mit einer guten Schätzung für E_n kann diese Reihe schneller konvergieren als die Rayleigh-Schrödinger-Reihe. Ferner können wir $|\psi_n\rangle$ benutzen, um E_n bis zu einer gewissen Ordnung auszudrücken. Damit ergibt sich eine implizite, nicht-lineare Gleichung für E_n , z.B.

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | E_n - \hat{H}_0 | \psi_n \rangle &= \lambda \langle \varphi_n | \hat{V} | \psi_n \rangle \quad \Rightarrow \\ E_n &= \epsilon_n + \lambda \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n - \epsilon_m} + \dots, \end{aligned} \quad (10.53)$$

die man numerisch lösen kann.

Der Vorteil der Brillouin-Wigner-Theorie ist die formale Einfachheit zu beliebiger Ordnung; ihr Nachteil ist die implizite Form.

10.4 Variationsnäherung für den Grundzustand

In vielen Fällen sind wir an einer guten Näherung für den Grundzustand interessiert. Dafür gibt es eine Methode, die auf dem Rayleigh-Ritz-Variationsprinzip beruht und selbst für Probleme anwendbar ist, für die störungsmässige Behandlungen nicht geeignet sind.

Wir betrachten den Hamilton-Operator \hat{H} , den wir in der Spektralform angeben könnten,

$$\hat{H} = \sum_n E_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|, \quad (10.54)$$

falls wir ihn exakt lösen könnten. Die Zustände seien geordnet, so dass $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$. Nehmen wir nun einen beliebigen Zustand $|\phi\rangle$ und berechnen den Erwartungswert $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$, dann finden wir

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_n E_n \langle \phi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \phi \rangle \geq E_0 \sum_n \langle \phi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \phi \rangle = E_0 \langle \phi | \phi \rangle, \quad (10.55)$$

da $\{|\psi_n\rangle\}$ ein VONS darstellt. Folglich ergibt sich mit

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0 \quad (10.56)$$

eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie. Diese Schranke ist natürlich nur so gut wie unsere Fähigkeit, den Zustand $|\phi\rangle$ nahe am Grundzustand zu wählen, d.h. der Betrag des Skalarprodukt, $|\langle \phi | \psi_0 \rangle|^2 / \langle \phi | \phi \rangle$ sollte so nahe wie möglich bei 1 liegen. Beachte, dass wir den Zustand optimieren können, falls er freie Parameter hat, indem wir die variationelle Energie nach diesen Parametern minimieren.

Beispiel Helium-Atom: Das Helium-Atom mit zwei Elektronen ist anders als das Wasserstoff-Atom nicht exakt lösbar. Die Schwierigkeit liegt in der gegenseitigen Abstossung der beiden Elektronen. Der Hamilton-Operator hat die Form

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2) - e^2 \left(\frac{2}{\hat{r}_1} + \frac{2}{\hat{r}_2} - \frac{1}{|\hat{r}_1 - \hat{r}_2|} \right), \quad (10.57)$$

wobei Indizes 1 und 2 der Operatoren die beiden Elektronen bezeichnen. Wir setzen nun für den Grundzustand eine Variationswellenfunktion in Form eines Produktzustandes an. Dabei werden wir von der Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoff-Atoms geleitet:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(\vec{r}_1)f(\vec{r}_2) \quad \text{mit} \quad f(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\kappa^3}{\pi}} e^{-\kappa r}, \quad (10.58)$$

wobei $\kappa > 0$ und die Wellenfunktion normiert ist.¹ Wir berechnen nun den Erwartungswert der Energie $E = \langle \widehat{H} \rangle$ in diesem Zustand:

$$\begin{aligned} \langle \widehat{p}_j^2 \rangle &= \hbar^2 \int d^3r (\vec{\nabla} f(r))^2 = 4\pi\hbar^2 \int_0^\infty dr r^2 \left| \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right|^2 = \hbar^2 \kappa^2, \\ \left\langle \frac{1}{\widehat{r}_j} \right\rangle &= 4\pi \int_0^\infty dr r |f(r)|^2 = \kappa, \\ \left\langle \frac{1}{|\widehat{r}_1 - \widehat{r}_2|} \right\rangle &= 2 \int d^3r_1 |f(r_1)|^2 \int_{r_2 \leq r_1} d^3r_2 \frac{|f(r_2)|^2}{|\widehat{r}_1 - \widehat{r}_2|} \\ &= 2 \int d^3r_1 |f(r_1)|^2 \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 |f(r_2)|^2 \int d\phi d\cos\theta \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta}} \\ &= 32\pi^2 \int_0^\infty dr_1 r_1 |f(r_1)|^2 \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 |f(r_2)|^2 = \frac{5\kappa}{8}. \end{aligned} \quad (10.59)$$

Dies zusammengenommen ergibt die Variationsenergie

$$E(\alpha) = 2Ry \left[\alpha^2 - 4\alpha + \frac{5}{8}\alpha \right], \quad (10.60)$$

mit $\alpha = \kappa a_0$ (Ry : Rydberg-Konstante und a_0 : Bohr-Radius). Wir dürfen nun die Energie bezüglich α minimieren, um die Variationswellenfunktion zu optimieren, was auf $\alpha_{min} = 27/16$ führt. Dies eingesetzt ergibt die genäherte Grundzustandsenergie

$$E = -2Ry \left(\frac{27}{16} \right)^2 = -5.695Ry. \quad (10.61)$$

Die experimentell bestimmte Energie (aus Ionisierungsexperimenten) ist $E = -5.807Ry$. Wir sehen, dass wir zwar eine obere Schranke erhalten haben. Aber die Diskrepanz ist relativ gross. Dies liegt vor allem daran, dass unsere Produktwellenfunktion die gegenseitige Korrelation der beiden Elektronen überhaupt nicht berücksichtigt. Der Wechselwirkungsterm ergibt für die obige (s-Wellen-symmetrische) Produktwellenfunktion lediglich eine Modifikation des zentralen Coulomb-Potentials, d.h. das Potential hängt auch von der Ladungsdichte des anderen Elektrons ab. Unter Berücksichtigung der Quantenzahlen (Symmetrien) sind auch variationelle Abschätzungen für angeregte Zustände möglich, indem man sich auf Wellenfunktionen in einem gewissen Hilbertunterraum beschränkt, der durch Symmetrien, z.B. durch die Drehimpulsquantenzahlen, bestimmt ist.

10.5 Die WKB-Methode - Die quasiklassische Näherung

In diesem Abschnitt wollen wir Zustände eines Teilchens mit hoher Energie ansehen, so dass die Wellenlänge des Teilchens kurz ist verglichen mit der Längenskala, über die sich die Amplitude

¹Wir können beide Elektronen in den gleichen Zustand setzen, wenn wir annehmen, dass sie verschiedene Spin-zustände besitzen. Das bedeutet, dass der Gesamtspin der Elektronen verschwindet, ein Spin-Singulett-Zustand.

der Wellenfunktion des Teilchens ändert. Wir setzen die Wellenfunktion in folgender Form an:

$$\psi(x) = e^{iS(x)/\hbar}, \quad (10.62)$$

wobei wir uns auf stationäre, eindimensionale Probleme beschränken. Wir entwickeln nun $S(x)$ in Potenzen von \hbar im dem Sinne, dass für $\hbar \rightarrow 0$ die klassische Mechanik wieder hergestellt wird.² Hier werden wir uns auf die ersten beiden Terme in der Entwicklung beschränken:

$$S(x) = S_0(x) + i\hbar S_1(x) + \dots \quad (10.67)$$

Wenn wir dies nun in die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = (E - V(x))\psi(x) \quad (10.68)$$

einsetzen und die entstehende Gleichung nach Potenzen von \hbar separieren, dann erhalten wir

$$\hbar^0 : \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial x} \right)^2 - 2m(E - V(x)) = 0, \quad (10.69)$$

$$\hbar^1 : \quad 2 \frac{\partial S_0}{\partial x} \frac{\partial S_1}{\partial x} + \frac{\partial^2 S_0}{\partial x^2} = 0. \quad (10.70)$$

Die Lösung der ersten Gleichung ergibt

$$S_0(x) = \pm \int_{x_0}^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} = \pm \int dx' p(x'), \quad (10.71)$$

wobei x_0 die Startposition des Teilchens sein soll. Beachte, dass für periodische Bahnen S_0 in die Wirkungsvariable übergeht, wenn wir einen Umlauf betrachten. Dies ergibt den Zusammenhang mit der Bohr-Sommerfeld-Quantisierung.

Die zweite Gleichung (10.70) kann umgeschrieben werden als

$$2 \frac{\partial S_1}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\ln \frac{\partial S_0}{\partial x} \right) \quad \Rightarrow \quad S_1(x) = -\frac{1}{2} \ln(\sqrt{2m(E - V(x))}) + const. \quad (10.72)$$

Das bedeutet, dass die Wellenfunktion durch die folgende Näherungsform ausgedrückt werden kann:

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' p(x')\right) \quad \text{mit} \quad p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}. \quad (10.73)$$

²Der klassische Limes wird in folgender Weise verstanden. In der Hamilton-Jakobi-Formulierung der klassischen Mechanik führen wir die Wirkungsfunktion $S(x, p, t)$ ein mit der Eigenschaft:

$$H(x, p, t) = H\left(x, \frac{\partial S}{\partial x}, t\right) = -\frac{\partial S}{\partial t} \quad (10.63)$$

wobei für den Impuls gilt: $p = \partial S / \partial x$. Daraus ergibt sich die folgende Gleichung:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + V(x). \quad (10.64)$$

Nun betrachten wir die Schrödingergleichung, wobei für die Wellenfunktion ansetzen

$$\psi(x, t) = e^{iS(x, t)/\hbar} : \quad (10.65)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad -\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + V(x) - \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}. \quad (10.66)$$

Offensichtlich entspricht die Gleichung für $S(x, t)$ im Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ formal der Wirkungsfunktion des klassischen Problems.

Dies ist die WKB-Näherung (nach Wentzel-Kramers-Brillouin). Diese Näherung ist gerechtfertigt, wenn $\hbar S_1(x) \ll S_0(x)$ oder, wegen (10.70):

$$-2\hbar \frac{\partial S_0}{\partial x} \frac{\partial S_1}{\partial x} = \hbar \frac{\partial^2 S_0}{\partial x^2} \ll \left(\frac{\partial S_0}{\partial x} \right)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial p(x)}{\partial x} \lambda(x) \ll p(x), \quad (10.74)$$

wobei die lokale de Broglie-Wellenlänge durch $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$ definiert wird. Die Interpretation ist einfach: Die WKB-Näherung ist gültig, solange die Wellenlänge viel kürzer ist als die charakteristische räumliche Variation des Impulses (oder $V(x)$). Dies ist sehr ähnlich zur Bedingung der Eikonalnäherung (Strahlenoptik), wo die Wellenlänge kürzer sein sollte als die charakteristische Längenskala der Variationen des Brechungsindex $n(x)$.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Intervall $[x, x + dx]$ zu finden ist

$$|\psi(x)|^2 dx = \frac{|C|^2}{p(x)} dx, \quad (10.75)$$

was natürlich ist, da diese Wahrscheinlichkeit umgekehrt proportional zur lokalen Geschwindigkeit sein sollte. Denn $dt = mdx/p(x)$ entspricht der Zeitspanne, die das Teilchen benötigt, um das Raumintervall zu durchlaufen.

Nun betrachten wir das Problem der Umkehrpunkte. Es ist klar, dass wenn wir entlang der Trajektorie des Teilchens uns einem Punkt nähern, wo $p(x)$ gegen Null geht, das obige Kriterium zusammenbricht, und eine sorgfältigere Betrachtung notwendig wird. Unser Teilchen soll sich in einem Potential bewegen wie in der Figur angegeben.

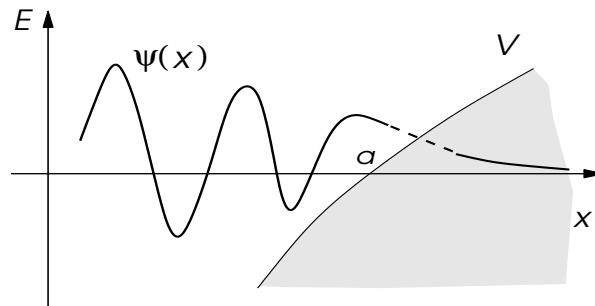
Im klassisch erlaubten Teil des Phasenraumes ($E > V(x)$) haben wir einen einfallenden und einen reflektierten Anteil in ψ . Im klassisch verbotenen Gebiet ($E < V(x)$) zerfällt ψ exponentiell. Das Verhalten weit weg vom klassischen Umkehrpunkt a wird durch die WKB-Wellenfunktion beschrieben. Die Analyse, wie die beiden Wellenfunktionen zusammengesetzt werden, erfordert die Lösung des vollständigen Schrödingerproblems. Im gegebenen Fall kann das Potential $V(x)$ linear um $x = a$ herum entwickelt werden, und die Lösung eines Teilchens im linearen Potential ist notwendig. Wir werden hier nicht in die Details dieser Rechnung eingehen (siehe z.B. in Messiah, Quantenmechanik, S. 208 ff), sondern geben hier nur das Resultat,

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a dx' p(x') + \frac{\pi}{4} \right) \quad (10.76)$$

für $x < a$ im klassisch erlaubten Bereich und

$$\psi(x) = \frac{C}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^x dx' |p(x')| \right) \quad (10.77)$$

für $x > a$ im klassisch verbotenen Gebiet. Sehr wichtig ist die Phasenverschiebung $\pi/4$ am Umkehrpunkt. Diese ist universell für Umkehrpunkte mit linearem Potentialverlauf. Für einen unendlich harten Umkehrpunkt (siehe Beispiel in Kap. 2.5) ergibt sich eine Phasenverschiebung von $\pi/2$.



Wenn wir uns nun gebundene Zustände in einem Potentialtopf mit zwei Umkehrpunkten (links b und rechts a) ansehen, dann muss auch die Wellenfunktion am zweiten Umkehrpunkt $x = b$ mit derjenigen, die wir von $x = a$ aus definiert haben, zusammengesetzt werden:

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' p(x') + \frac{\pi}{4}\right) \quad (10.78)$$

für ein lineares Potential am Umkehrpunkt. Die Zusammensetzung ergibt folgende Bedingung:

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b dx' p(x') + \frac{\pi}{2} = n\pi \quad (10.79)$$

mit n als ganze Zahl. Dies entspricht der Bohr-Sommerfeld-Quantisierung:

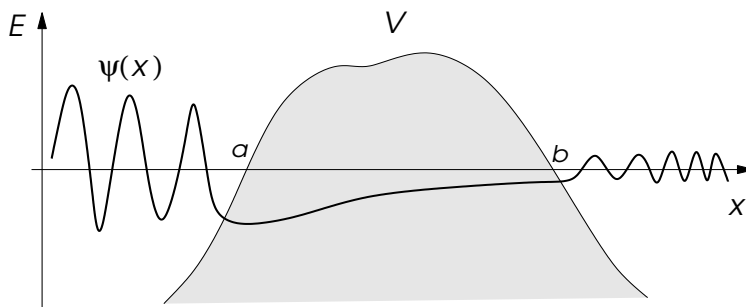
$$\frac{1}{2\pi} \oint p(x') dx' = \hbar \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (10.80)$$

woraus wir ersehen, dass die dort eingeführte unbekannt Variable $\alpha = 1/2$ ist. Analog erhalten wir für harte Umkehrpunkte $\alpha = 0$. Obwohl die quasiklassische Näherung für kleine Quantenzahlen n strenggenommen nicht anwendbar ist, zeigt sich, dass die Quantisierungsbedingung für viele einfache Fälle trotzdem richtig ist.

Ein weiterer Fall, für den die WKB-Methode angewendet werden kann, finden wir in Tunnelproblemen. Hier interessiert uns vor allem die Transmissionswahrscheinlichkeit für das Teilchen durch die Potentialbarriere. Ohne auf die Details der Rechnung einzugehen, geben wir hier das Resultat:

$$|t(E)|^2 \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b dx' \sqrt{2m(V(x') - E)}\right) \quad (10.81)$$

welches auch die exponentielle Unterdrückung der Transmission liefert, die wir von unseren früheren Diskussionen her erwarten.



Die WKB-Methode eignet sich besonders für eindimensionale Probleme, wo der klassische Weg klar festgelegt ist. Dies schliesst auch radiale Bahnen in einem rotationssymmetrischen System ein. Falls diese Vereinfachung nicht gilt, kann die WKB-Methode nur angewendet werden, wenn eine klar favorisierte Teilcentrajektorie gefunden werden kann. Dies gilt insbesondere auch für Tunnelprobleme.